



ISSN 2226-4442

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

**Межвузовский сборник  
научных трудов**

**ВЫПУСК 6**

**ТВЕРЬ 2014**

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 6**

ТВЕРЬ 2014

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

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

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето-  
и пьезоэлектриков 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, д.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, 2014. – Вып. 6. –  
484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8

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 978-5-7609-0971-8

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2014

© Тверской государственный  
университет, 2014

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие авторы и читатели! В прошлом году нами был издан пятый, юбилейный выпуск данного сборника. 2014 год также является знаменательным с точки зрения истории развития нанонауки и нанотехнологии. В 1974 году, т.е. 40 лет назад, японским физиком Норио Танигути, был предложен термин «нанотехнология» применительно к процессам создания полупроводниковых структур с точностью до 1 нм с помощью сфокусированных ионных пучков, эпитаксии и других методов.

Еще одно знаменательное событие, связанное с появлением термина «нанонаука», относится к 2004 году. В 2003 году правительство Великобритании обратилось в Королевское научное общество с просьбой высказать мнение о необходимости развития нанотехнологий, оценить преимущества и проблемы, которые может вызвать их развитие. Такой доклад под названием «Нанонаука и нанотехнологии: возможности и неопределенности» появился в июле 2004 года, и именно в нем впервые были даны отдельно определения нанонауки и нанотехнологии. Это событие примечательно прежде всего тем, что уже тогда научные эксперты хорошо осознавали, что развитие нанотехнологий, т.е. современных наукоемких технологий, предусматривающих контроль структуры и процессов на нанометровом уровне, невозможно без всестороннего научного исследования свойств как отдельных наночастиц, так и наносистем. И этот прогноз полностью оправдался: в настоящее время активно развиваются как прикладные аспекты нанотехнологии, так и ее фундаментальные аспекты, изучение которых объединяется термином «нанонаука».

Редколлегия приглашает к дальнейшему сотрудничеству наших прежних авторов, а также новых авторов, работы которых прямо или косвенно связаны с нанонаукой и нанотехнологией.

Как уже отмечалось в предисловиях к предыдущим выпускам, мы хорошо осознаем, что нанонаука и нанотехнология не возникли на пустом месте в указанные выше юбилейные годы. Многие аспекты нанонауки серьезно изучались и ранее специалистами в области физики межфазных явлений, физики микрогетерогенных систем и коллоидной химии. Мы будем рады опубликовать работы по указанным выше направлениям науки и другим междисциплинарным направлениям.

*Редакционная коллегия*

УДК 532.7:532.783:539.213

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕГРЕВА РАСПЛАВОВ НАФТАЛИНА, ДИФЕНИЛА, ДИБЕНЗИЛА НА ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ

В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица

*Донбасская академия строительства и архитектуры  
86123, Украина, Донецкая обл., Макеевка, ул. Державина, 2  
lnk0013@gmail.com*

**Аннотация:** В работе методами термического анализа для нафталина, дифенила и дибензила установлено резкое изменение характера кристаллизации от равновесной без переохлаждения к неравновесно-взрывной с переохлаждением в зависимости от величины перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления. Определены средние переохлаждения, которые практически не зависели от дальнейшего перегрева и от числа термоциклов нагревания – охлаждения. По термограммам вычислены различные кинетические и термодинамические параметры кристаллизации. Методами рентгенофазового анализа и оптической микроскопии выявлены изменения структуры кристаллов в зависимости от типа кристаллизации.

**Ключевые слова:** *нафталин, дифенил, дибензил, термический анализ, расплав, перегрев, переохлаждение, равновесная и неравновесная кристаллизация, структура кристаллов, параметры кристаллизации.*

Нафталин, дифенил, дибензил находят широкое применение в химической и родственных отраслях промышленности. Особый интерес представляют эти вещества в кристаллическом состоянии. Необходимость изучения данных низкомолекулярных органических соединений (НМОС) связана с тем, что в зависимости от термической предыстории расплавов этих веществ наблюдаются различные виды кристаллизации, а от того или иного типа кристаллизации зависит структура и свойства твердой фазы.

В данной работе сообщаются результаты исследования влияния предварительного перегрева жидкой фазы на кинетику кристаллизации органических соединений ароматического ряда – нафталина, дифенила, дибензила. Перегрев  $\Delta T^+ = T - T_L$  ( $T > T_L$ ) подразумевается относительно температуры плавления  $T_L$ . Основным методом изучения был циклический термический анализ (ЦТА) [1], с помощью которого велась периодическая запись термограмм нагревания охлаждения в координатах температура  $T$  – время  $\tau$ . Испытывали образцы нафталина, дифенила и дибензила марки ЧДА массами 0,5 г. Их помещали в герметизированные стеклянные ампулы, в которых находилась хромель – алюмелевая термопара диаметром 0,5 мм. Головка термопары была полностью в образце и не касалась стенок ампулы. Размеры ампулы: диаметр 10 мм, высота 80 мм, объем 4 мл. Ампула с образцами и термопарой помещалась в безградиентную печь высотой 90 мм, внутренним диаметром 15 мм. Скорость нагрева и охлаждения поддерживали в автоматическом режиме в

пределах  $0,14 \pm 0,02$  K/c. Испытывали по 5 образцов одной массы каждого вещества. Термоциклирование проводили в интервалах температур  $\pm 30^\circ$  относительно соответствующих температур плавления  $T_L$ , при этом нижнюю границу термоцикла  $T_L - 30^\circ$  поддерживали постоянной, а верхнюю меняли либо по нарастающей от цикла к циклу от  $T_L$  до  $T_L + 30^\circ$ , либо по убывающей от  $T_L + 30^\circ$  до  $T_L$ , либо путем произвольного задания этой температуры. Температуру записывали с помощью цифрового двухканального термоизмерителя UNI-t UT 325 через интерфейс RS 232 на персональный компьютер. Каждый образец нагревали и охлаждали не менее 20 раз. Погрешность в измерениях температуры составляла  $0,2 - 0,3$  K.

В результате термических исследований был установлен эффект скачкообразного перехода от равновесной кристаллизации (РК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) с заметным переохлаждением в зависимости от величины перегрева  $\Delta T^+$  жидкой фазы. На рис. 1 в качестве примера приведены термограммы нагревания и охлаждения дибензила, характеризующие оба вида кристаллизации.

Переход от РК к НРВК при охлаждении зависел от величины предварительного перегрева расплава  $\Delta T^+$  до некоторого критического значения  $\Delta T_K^+$ . Это видно из обобщающего графика зависимости  $\Delta T^-$  от  $\Delta T^+$  (см. рис. 2). На основании статистической обработки были установлены средние значения переохлаждений  $\langle \Delta T_\Phi \rangle$  и критических прогревов  $\langle \Delta T_K^+ \rangle$ : соответственно для нафталина и дифенила  $10^\circ$  и  $5^\circ$ , а для дибензила  $22^\circ$  и  $2^\circ$ .

Кроме того, установлено, что у всех веществ после дальнейших прогревов  $T^+ > T_K^+$  и последующем охлаждении средние значения переохлаждений  $\langle \Delta T_\Phi^- \rangle$  не меняются.

По термограммам (см. рис. 1), вычислялся целый спектр кинетических параметров кристаллизации. Для наглядности на рис. 3 в качестве примера приведены схематические термограммы, характеризующие неравновесную кристаллизацию с переохлаждением (термограмма I) и равновесную кристаллизацию без переохлаждения (термограмма II).

Они дают полную информацию о параметрах фазовых превращений, таких как время  $\tau_L$  плавления, скорость плавления  $v_L$ , общее время  $\tau_s$  при неравновесной кристаллизации, инкубационный период  $\tau_1$  зародышеобразования, время  $\tau_2$  коагуляции зародышей, время  $\tau_3$  изотермического дозатвердевания, время затвердевания  $\tau_s'$  при

равновесной кристаллизации, температура плавления  $T_L$ , минимальная температура  $T_m$  начала взрывной кристаллизации, физическое переохлаждение  $\Delta T_{\Phi}^-$ . Видно, что при неравновесной кристаллизации  $\tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ , а также  $\tau_s > \tau_L$ . При равновесной кристаллизации  $\tau_L = \tau'_s$ .

Используя эти данные и физические характеристики нафталина, дифенила и дибензила (см. Таблицу 1) вычислялись следующие кинетические и термодинамические параметры кристаллизации [1]:

– скорость массовой кристаллизации  $v_s$ : при РК:  $v_s = m/\tau'_s$ , при НРВК:  $v_s = m/\tau_s$ ;

– степень переохлаждения при НРВК  $\Delta T_{\Phi}^-$ ;

– температурная скорость  $\bar{\omega}$  взрывной кристаллизации  $\bar{\omega} = \Delta T_{\Phi}^- / \tau_2$ ;

– доля  $\alpha$  всех зародышей в переохлажденном расплаве, образовавшихся за время  $\tau_1$ :  $\alpha = \tau_1 / \tau_s$ ;

– доля  $\beta$  расплава, затвердевшего в объеме  $V_x$  (массой  $m_x$ ) за время  $\tau_2$ :

$$\beta = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p^L \cdot \Delta T_{\Phi}^-}{\Delta H_L}, \text{ где } c_p^L - \text{удельная теплоемкость жидкой фазы, } \Delta H_L -$$

энтальпия плавления. Значение  $\beta$  вычислено из уравнения теплового баланса  $Q_1 \approx Q_2$ , где  $Q_1 = m_x \Delta H_L$  – теплота фазового перехода при кристаллизации части вещества массой  $m_x$  за время  $\tau_2$ , приведшая к прогреву  $Q_2 = c_p^L m \Delta T_{\Phi}^-$  всего вещества массой  $m$  на величину  $\Delta T_{\Phi}^-$ . Учтено, что скорость теплоотвода на два-три порядка меньше скорости выделения теплоты при взрывной кристаллизации (например, при скорости охлаждения  $\sim 0,14$  K/c, скорость подъема температуры составляет  $\sim 40$  K/c, т.е. в  $\sim 286$  раз больше);

– константа  $k$  скорости коагуляции зародышей  $k = \frac{1}{\tau_2} \ln \frac{\alpha}{\beta}$ . К процессу

коагуляции зародышей применена формальная кинетика гомогенных односторонних реакций [2]. Учитывая быстрый характер этой реакции, ее можно приближенно считать реакцией первого порядка, подчиняющейся уравнению  $\beta = \alpha \exp(-k\tau_2)$ , где  $\alpha$  – начальная концентрация зародышей во всем образце,  $\beta$  – концентрация зародышей в объеме  $V_x$ , убывающая за время  $\tau_2$  за счет их коагуляции и образования сплошной твердой фазы долей  $\beta$  в том же объеме;

– незатвердевшая часть  $\gamma$  образца за время  $\tau_1 + \tau_2$ :  $\gamma = \tau_3 / \tau'_s$ . Этот параметр определяется по отношению промежутков времени  $\tau_3$  при НРВК и  $\tau'_s$  при РК (по длинам плато) для одного и того же образца при прочих равных условиях эксперимента;

- затвердевшая часть  $1-\gamma$ . Учитывается как затвердевшая доля  $\beta$  зародышей в объеме  $V_x$ , так и зародышей в оставшейся части расплава;
- доля  $\delta$  зародышей, не задействованных в коагуляции (т.е. доля зародышей в объеме  $V-V_x$ )  $\delta = \alpha - \beta$ ;
- скорость  $v_3$  изотермического дозатвердевания при НРВК:  $v_3 = m(1-\alpha)/\tau_3$ ;
- константы  $Z$  скорости кристаллизации [1] при РК  $Z_1 = \frac{1}{\tau'_s} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L}$ , при НРВК  $Z_2 = \frac{1}{\tau_3} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L}$ , где  $\rho_s, \rho_L$  – плотности твердой и жидкой фаз;
- критический размер  $l_k$  зародыша кубической формы [1]:  $l_k = 4\sigma_{SL}T_L / \rho_s \Delta H_L \Delta T_\phi^-$ , где  $\sigma_{SL}$  – межфазная поверхностная энергия на границе расплав – кристал;
- работа  $A_k$  образования зародыша размером  $l_k$ :  $A_k = 32\sigma_{SL}^3 T_L^2 / \rho_s^2 \Delta H_L^2 (\Delta T_\phi^-)^2$ ;
- работа  $A'_k$ , приходящаяся на одну элементарную ячейку:  $A'_k = A_k / N_{cell}$ , где  $N_{cell} = l_k^3 / V_{cell}$  – число зародышей,  $l_k^3$  – объем зародыша,  $V_{cell} = abc \sin \beta$  – объем ячейки,  $a, b, c, \beta$  – параметры моноклинной решетки;
- скорость зародышеобразования  $I$  во всем объеме при НРВК:  $I = \frac{1}{V} \frac{N_{nucl}}{\tau_s} = \frac{1}{V} \frac{V}{\tau_s V_{nucl}} = \frac{1}{\tau_s l_k^3}$ , где  $V$  – объем тела.

Вычисленные значения перечисленных параметров приведены в Таблице 2.

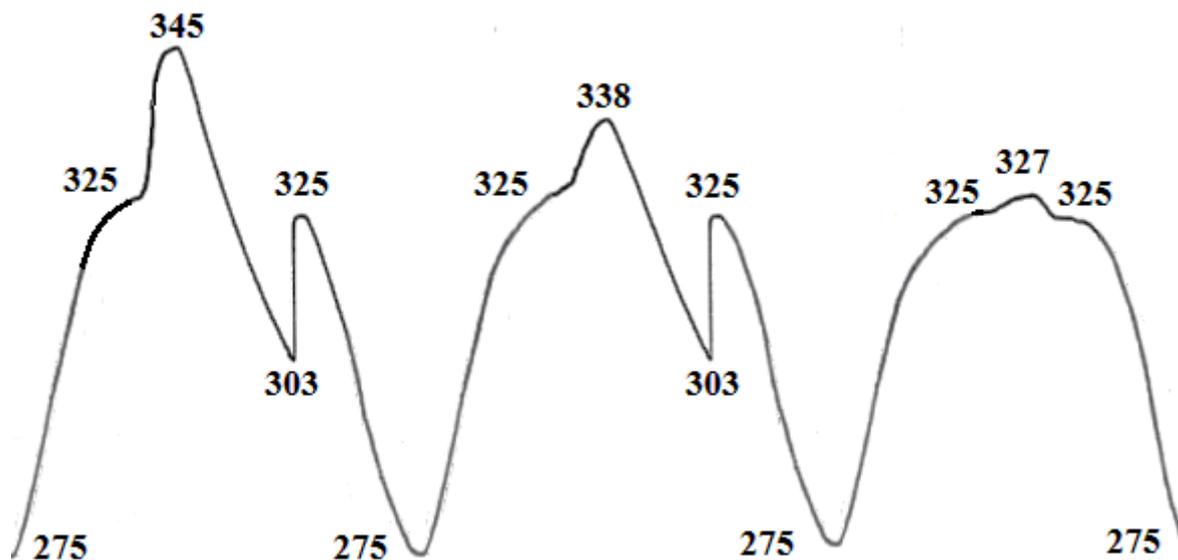


Рис. 1. Термограммы нагревания и охлаждения дибензила, характеризующие переход от неравновесно- взрывной к равновесной кристаллизации. Цифрами показаны температуры в градусах Кельвина (K).

Таблица 1. Физические характеристики нафталина, дифенила, дибензила: температура  $T_L$ , энтальпия  $\Delta H_L$ , молярная масса  $M$ , плотности  $\rho_L, \rho_S$  и теплоемкость  $c_p^L$  жидкой фазы, межфазное поверхностное натяжение  $\sigma_{SL}$  [3-4]

| Вещество | $M$ ,<br>г/моль | $\rho_L$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $\rho_S$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $T_L$ ,<br>К | $\Delta H_L$ ,<br>кДж/кг | $c_p^L$ ,<br>Дж/(кг·К) | $\sigma_{SL}$ ,<br>мДж/м <sup>2</sup> |
|----------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| нафталин | 128,0           | 1,145                           | 1,168                           | 353,5        | 146,9                    | 1789,1                 | 12,4                                  |
| дифенил  | 154,0           | 0,990                           | 1,180                           | 343,5        | 120,8                    | 1414,3                 | 12,8                                  |
| дибензил | 182,3           | 0,900                           | 1,014                           | 325,0        | 149,4                    | 1755,9                 | 10,27                                 |

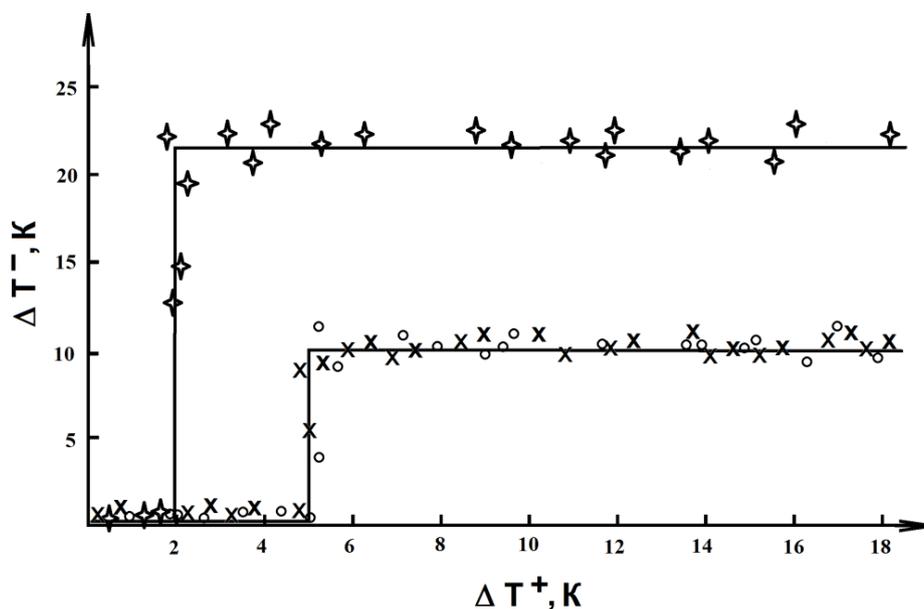


Рис. 2. Зависимость переохлаждения  $\Delta T^-$  от перегрева  $\Delta T^+$  для нафталина (x), дифенила (o) и дибензила (φ).

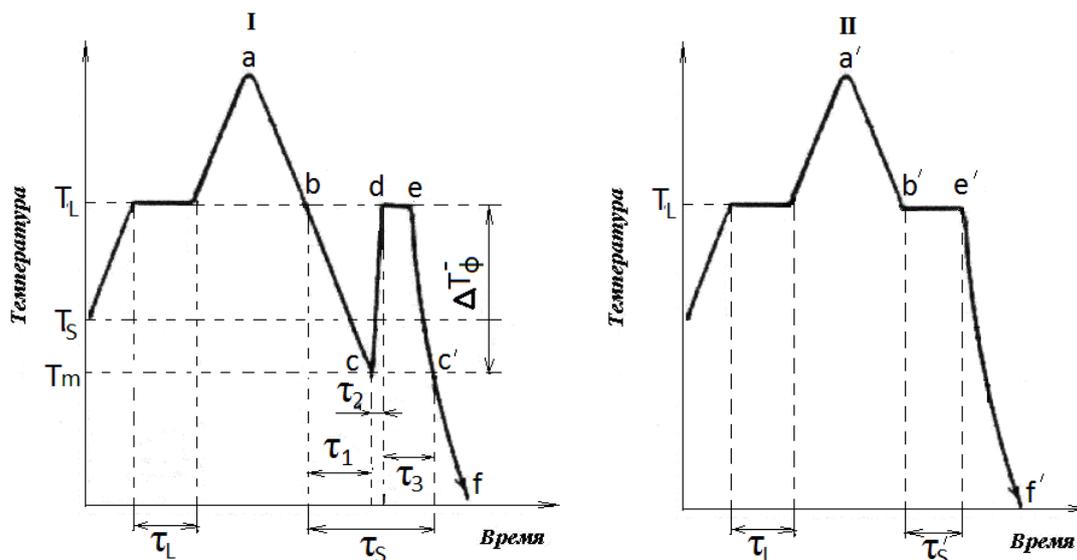


Рис. 3. Схематические термограммы плавкости, характеризующие неравновесную (I) и равновесную (II) кристаллизацию.

Таблица 2. Расчетные значения кинетических параметров плавления и кристаллизации нафталина ( $C_{10}H_8$ ), дифенила ( $C_{12}H_{10}$ ) и дибензила ( $C_{14}H_{14}$ )

| Параметры              | РК                  |                     |                     | НРВК                 |                      |                     |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
|                        | нафталин            | дифенил             | дибензил            | нафталин             | дифенил              | дибензил            |
| $\tau_s, c$            | 210                 | 208                 | 212                 | 280,5                | 275,2                | 329,7               |
| $v_s, мг/с$            | 2,4                 | 2,4                 | 2,4                 | 1,78                 | 1,82                 | 1,52                |
| $\tau_1, c$            | -                   | -                   | -                   | 142,5                | 141,0                | 180,0               |
| $\tau_2, c$            | -                   | -                   | -                   | ~0,5                 | ~0,5                 | ~1,0                |
| $\tau_3, c$            | -                   | -                   | -                   | 137,5                | 133,7                | 148,7               |
| $\Delta T_{\phi}^-, K$ | 0                   | 0                   | 0                   | ~10                  | ~10                  | ~22                 |
| $\bar{\omega}, K/c$    | -                   | -                   | -                   | ≈20                  | ≈20                  | ≈22                 |
| $A$                    | -                   | -                   | -                   | 0,51                 | 0,51                 | 0,55                |
| $B$                    | -                   | -                   | -                   | 0,11                 | 0,11                 | 0,14                |
| $K$                    | -                   | -                   | -                   | 3,07                 | 3,07                 | 1,37                |
| $\gamma$               | -                   | -                   | -                   | 0,49                 | 0,49                 | 0,45                |
| $1-\gamma$             | -                   | -                   | -                   | 0,51                 | 0,51                 | 0,55                |
| $\delta$               | -                   | -                   | -                   | 0,40                 | 0,40                 | 0,41                |
| $v_3, мг/с$            | -                   | -                   | -                   | 1,8                  | 1,8                  | 1,5                 |
| $Z, c^{-1}$            | $9,5 \cdot 10^{-5}$ | $8,4 \cdot 10^{-4}$ | $5,6 \cdot 10^{-4}$ | $14,5 \cdot 10^{-5}$ | $13,2 \cdot 10^{-4}$ | $8,0 \cdot 10^{-4}$ |
| $l_k, нм$              | -                   | -                   | -                   | 10,2                 | 12,3                 | 4,7                 |
| $I, см^{-3}c^{-1}$     | -                   | -                   | -                   | $0,2 \cdot 10^{14}$  | $1,3 \cdot 10^{14}$  | $3,3 \cdot 10^{17}$ |
| $N_{cell}$             | -                   | -                   | -                   | 2833,7               | 4271,9               | 187,5               |
| $A_k, эВ$              | -                   | -                   | -                   | 31,9                 | 24,4                 | 14,0                |
| $A'_k, эВ$             | -                   | -                   | -                   | 0,01                 | 0,01                 | 0,07                |

Из Таблицы 2 видна существенная разница в параметрах кристаллизации типа РК и НРВК. Это связано с тем, что для РК практически выпадает этап зародышеобразования. Тогда как для НРВК этот этап позволяет вводить целый спектр новых характеристик, необходимых для анализа кристаллизации переохлажденных расплавов и развития кластерно-коагуляционной модели.

Далее по экспериментальным кривым вычислялись разности энтропий  $\Delta S$  при РК ( $\Delta S'$ ) и НРВК ( $\Delta S''$ ) (см. Таблицу 3). Процесс равновесной кристаллизации является обратимым, а неравновесной кристаллизации – необратимым. Изменение энтропии можно подсчитать только для обратимого процесса. Так как энтропия есть функция состояния, которая не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы, то для РК этот путь будет проходить от точки  $b'$  до точки  $e'$  (см. рис. 4). Если необратимый и обратимый процессы проводятся в одних и тех же граничных условиях, то

изменения энтропии как в одном, так и в другом случае должны быть одинаковыми. Всякий необратимый процесс можно провести обратимо в несколько стадий в тех же граничных условиях и подсчитать энтропию для каждой обратимой стадии. Тогда сумма изменений энтропии этих стадий будет равна изменению энтропии необратимого процесса  $\Delta S' = \Delta S''$ .

Покажем схему изменения энтропии при РК и НРВК (на этой схеме М означает конкретный материал: нафталин, дифенил, дибензил; кл. – кластеры в расплаве от температуры  $T_L$  до  $T_K^+$ ). Точки на этой схеме соответствуют точкам на термограммах I, II рис. 3.



Рис. 4. Схема изменения энтропии.

В данной схеме  $\Delta S'$  – изменение энтропии в обратимом процессе с кристаллизацией без переохлаждения, т.е. при РК (от точки  $b'$  до точки  $e'$  на термограмме II, рис. 3):  $\Delta S' = -\Delta H_L / T_L$ .  $\Delta S''$  – изменение энтропии в необратимом процессе с кристаллизацией с переохлаждением, т.е. при

НРВК (по пути  $b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$  на термограмме I рис. 3):  $\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ , где  $\Delta S_1$  – изменение энтропии при охлаждении расплава ( $b \rightarrow c$ ) и

формировании зародышей за время  $\tau_1$ :  $\Delta S_1 = \int_{T_L}^{T_m} c_p^L \frac{dT}{T} + \int_0^\alpha \frac{\Delta H_L}{T} d\alpha$ . Если

интенсивное зародышеобразование будет происходить вблизи минимальной температуры расплава  $T_m$  в метастабильной области, то выражение  $\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$  можно представить в виде:

$\Delta S_1 \approx -c_p^L \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right) - \alpha \frac{\Delta H_L}{T_m}$ . Слагаемое  $\alpha \frac{\Delta H_L}{T_m}$  характеризует изменение

энтропии при образовании доли затвердевшей  $\alpha$  в процессе охлаждения от  $T_L$  до  $T_m$ .

$\Delta S_2$  – изменение энтропии при взрывной кристаллизации за время  $\tau_2$ :

$\Delta S_2 = \int_{T_m}^{T_L} c_p^L \frac{dT}{T} - \int_0^\beta \frac{\Delta H_L}{T} d\beta'$ . Слагаемое  $\int_0^\beta \frac{\Delta H_L}{T} d\beta'$  характеризует изменение

энтропии при образовании в ходе взрывной кристаллизации твердой доли

$\beta$ . Положим  $\beta' = \frac{T - T_m}{\Delta T_\Phi^-} \beta$ , тогда  $\Delta S_2 = c_p^L \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right) - \beta \frac{\Delta H_L}{\Delta T_\Phi^-} \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right)$ . Наконец,  $\Delta S_3$

соответствует изменению энтропии при изотермической докристаллизации оставшейся части расплава за время  $\tau_3$ :  $\Delta S_3 = -\gamma \frac{\Delta H_L}{T_L}$ .

В Таблице 3 приведены величины изменения общей энтропии при равновесной ( $\Delta S'$ ) и неравновесной ( $\Delta S''$ ) кристаллизации, а также энтропии  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$ ,  $\Delta S_3$  каждого из трех этапов НРВК. В ней показана также разница  $\Delta S = \Delta S'' - \Delta S'$  общих энтропий при РК и НРВК.

Таблица 3. Изменение энтропий (в Дж/(кг·К)) при равновесной и неравновесной кристаллизации

| вещество | $\Delta S'$ | $\Delta S_1$ | $\Delta S_2$ | $\Delta S_3$ | $\Delta S''$ | $\Delta S = \Delta S'' - \Delta S'$ | $\Delta T_\Phi^-, K$<br>(НРВК) |
|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------------|--------------------------------|
|          | РК          |              |              |              |              |                                     |                                |
| нафталин | -416,2      | -270,1       | 5,0          | -203,6       | -468,7       | -51,3                               | 10                             |
| дифенил  | -352,2      | -226,5       | 2,5          | -172,3       | -396,0       | -43,8                               | 10                             |
| дибензил | -459,7      | -394,0       | 4,0          | -206,0       | -596,0       | -136,3                              | 22                             |

Скачкообразный характер кристаллизации в зависимости от величины перегрева  $\Delta T^+$  сказывается и на структуре образцов, полученных в разных условиях, о чем свидетельствуют данные оптического и рентгеноструктурного анализа. В качестве примера, на рис. 5 приведены

фотоснимки, а на рис. 6 – рентгенограммы кристаллов дибензила, полученные в результате РК и НРВК. Наблюдается следующая закономерность – после слабых прогревов и последующего затвердевания все кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (см. рис. 5 а), а при неравновесной кристаллизации – столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста (см. рис. 5 б). Об изменениях в структуре кристаллов, полученных при РК и НРВК свидетельствуют также рентгенограммы (см. рис. 6). Аналогичные изменения в структуре кристаллов имеют место и при кристаллизации нафталина и дифенила.

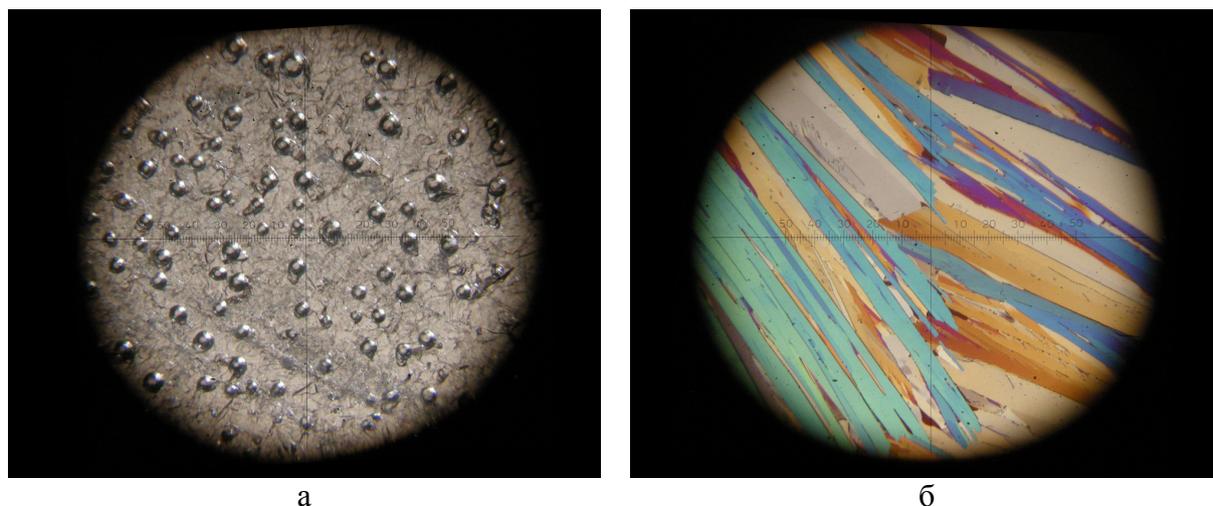


Рис. 5. Кристаллы дибензила, полученные при равновесной (расплав перегрет на  $2^{\circ}\text{C}$ ) (а) и неравновесной (расплав перегрет на  $20^{\circ}\text{C}$ ) (б) кристаллизации, увеличение  $\times 200$ .

Скачкообразный переход от РК к НРВК в зависимости от величины прогрева жидкой фазы для исследованных веществ можно объяснить с позиции кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [1], учитывающей анизотропию связей в кристаллах, строение молекул, структурные перестройки молекул в жидком состоянии и др. При плавлении, в первую очередь, разрушаются слабые вандерваальсовы связи, однако для плоских молекул  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$  вблизи температуры плавления  $T_L$  имеются пространственные затруднения относительно осей, лежащих в плоскости молекулы [6]. Сразу после плавления в расплаве сохраняются кристаллоподобные кластеры. О сходстве структуры жидкой фазы сразу после плавления и структуры твердой фазы, например, нафталина свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа [7]. Поэтому при охлаждении слабо прогретого расплава связи быстро восстанавливаются, а кристаллизация носит равновесный характер как бы на собственных кластерах – затравках. При этом переохлаждения практически отсутствуют ( $\Delta T_{\text{ф}}^{-} \approx 0$ ).

При прогреве расплава выше  $T_k^-$  степень разупорядоченности молекул достигает такого предела, после которого процесс затвердевания должен происходить спустя некоторый инкубационный период  $\tau_1$  для перестройки разупорядоченных молекул в упорядоченную кристаллическую решетку.

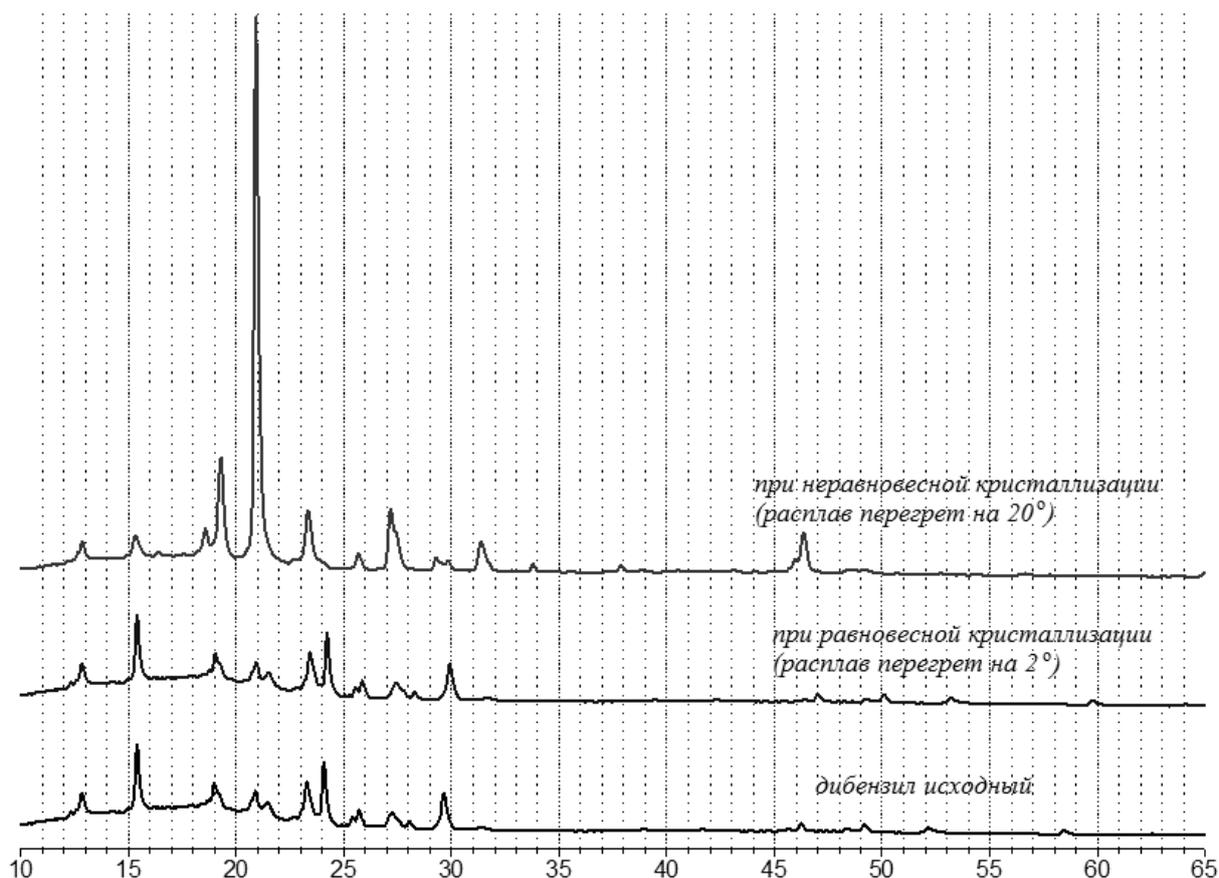


Рис. 6. Рентгенограммы кристаллов дибензила, полученные в результате равновесной и неравновесной кристаллизации.

В данном случае расплав переходит в метастабильное состояние. За время  $\tau_1$  пребывания в переохлажденном состоянии в расплаве образуются зародыши кристаллов, которые сближаются и достигают критических концентраций. Коагуляция этих зародышей происходит за время  $\tau_2$  в некотором объеме  $V_x$  массой  $m_x$ . В результате выделяется теплота, способствующая быстрому прогреву всего вещества на величину  $\Delta T_{\phi}^-$ . На начальном этапе за время  $\tau_2$  кристаллизация носит неравновесно-взрывной характер. Дальнейшее же затвердевание оставшейся массы  $(m - m_x)$  идет изотермически при температуре  $T_L$ .

### **Библиографический список:**

1. **Александров, В.Д.** Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
2. **Стромберг А.Г.** Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 528 с.
3. **Schmidt, W.R.** Thesis Ph.D. / W.R. Schmidt. – St. Louis: Washington University, 1941. <http://webbook.nist.gov>
4. Справочник химика: в 5 т. / под ред. Б.И. Никольский. – Л.: Госхимиздат, 1971. – Т. 2. – С. 1168.
5. **Вундерлих, Б.** Физика макромолекул: в 3 т. / Б. Вундерлих. – М.: Мир, 1979. Т. 2: Зарождение, рост и отжиг кристаллов; пер. с англ. – 574 с.
6. **Уббелоде, А.Р.** Расплавленное состояние вещества / А.Р. Уббелоде. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
7. **Скрышевский, А.Ф.** Структурный анализ жидкостей и аморфных сред / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
8. **Китайгородский, А.И.** Строение органического вещества / А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Бельский. – М.: Наука, 1982. – 548 с.

УДК 539.25 : 620.187

## О МЕТОДИКЕ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА

А.С. Антонов, О.В. Михайлова, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков  
Тверской государственный университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35  
*nsdobnyakov@mail.ru*

**Аннотация:** В данной работе изложена методика подготовки образцов для изучения фрактальной размерности и получения вольт-амперных характеристик с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

**Ключевые слова:** *подготовка образцов, сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), фрактальная размерность, вольт-амперные характеристики.*

Наноразмерные по толщине пленки различных материалов находят широкое применение во всех направлениях нанотехнологии [1, 2]. Особый интерес представляют собой наноразмерные пленки с фрактальной структурой, получаемые в условиях самоорганизации, далеких от равновесных. Анализ рельефа нанопокровов металлов на диэлектрических подложках позволяет сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (плотности пучка, времени напыления и др.), а также рельефе поверхности, таким образом можно разработать технологии по «выращиванию» поверхности с заданной наноструктурой. Отметим также, что при исследовании поверхности образцов важными факторами, влияющими как на толщину получаемых пленок (увеличивается скорость роста и слияния островковых пленок), плотность структуры, так и на физические свойства пленок являются скорость осаждения наночастиц на диэлектрическую подложку и температура подложки. В частности, ранее в наших работах мы исследовали как фрактальную размерность напыленных структур на примере золота, так и электрических свойств покрытий при исследовании вольт-амперных характеристик [3-7].

К объектам для исследования на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) предъявляются два основных требования: низкая шероховатость поверхности и хорошая проводимость материала. Требования по шероховатости поверхности регламентируются перемещением зонда сканера по нормали к поверхности объекта, т.е. технической характеристикой микроскопа.

При исследованиях с помощью нанотехнологического комплекса «УМКА-02G» необходимо, чтобы размах колебаний между впадинами и выступами на поверхности объекта не превышал 2 мкм. В противном случае зонд может или воткнуться в поверхность и разрушиться, или

отойти от неё на такое расстояние, при котором протекания туннельного тока невозможно.

Экспериментальным путём установлено, что для существования туннельного тока между зондом и поверхностью её электрическое сопротивление, измеренное между щупами тестера при расстоянии порядка 1 см, не должно превышать 2 кОм. Из требований к исследуемой поверхности вытекают и методы её подготовки. Во-первых, желательно, чтобы поверхность образца была полированной (с шероховатостью порядка  $R_a = 0,025$  мкм). Во-вторых, если сопротивление поверхности превышает 2 кОм, то на неё напыляют тонкую проводящую плёнку толщиной порядка 1–4 нм. При этом разрешение структуры поверхности ухудшается на значение, соответствующее толщине плёнки.

Необходимо иметь в виду, что на большинстве металлов и их сплавов с течением времени образуются оксидные плёнки. Пока их толщина мала, они не мешают наблюдению поверхности металла. Это объясняется тем, что радиус нахождения поверхностного электрона (дебаевский радиус) проводящей поверхности объекта увеличивается до 10–20 нм при контакте этой поверхности с диэлектрическим твёрдым телом, каковым является оксидная плёнка. При больших толщинах плёнки происходит срыв туннельного тока. Для большинства металлов толщина оксидных плёнок начинает превышать 10–20 нм через 10–30 мин после очистки поверхности, поэтому рекомендуется исследовать образцы на СТМ сразу же после их подготовки. Покрытие поверхности объекта тонким слоем диэлектрической жидкости не влияет на результат измерения топографии и может быть использовано для консервации рельефа поверхности и предохранения её от внешних воздействий.

В ряде случаев используют специальные методы подготовки объектов к исследованию на СТМ. В первую очередь это относится к биологическим объектам – бактериям, молекулам ДНК (см. например [8, 9]) и другим, которые исследуются в тонкой прослойке жидкости, где перемещается игла зонда. Требования к размерам исследуемых объектов определяются конструкциями головки СТМ и держателя образцов. Для нанотехнологического комплекса «УМКА-02G» в качестве образцов рекомендуются пластины площадью примерно 10×10 мм и толщиной до 3–5 мм.

В данной работе изложена методика подготовки образцов для исследования на нанотехнологическом комплексе «УМКА-02G» изображений нанопокровов металлов (золото, серебро) на диэлектрической подложке (слюда). Для напыления покрытий нами использовалась проволока золота и серебра толщиной 0,25 см.

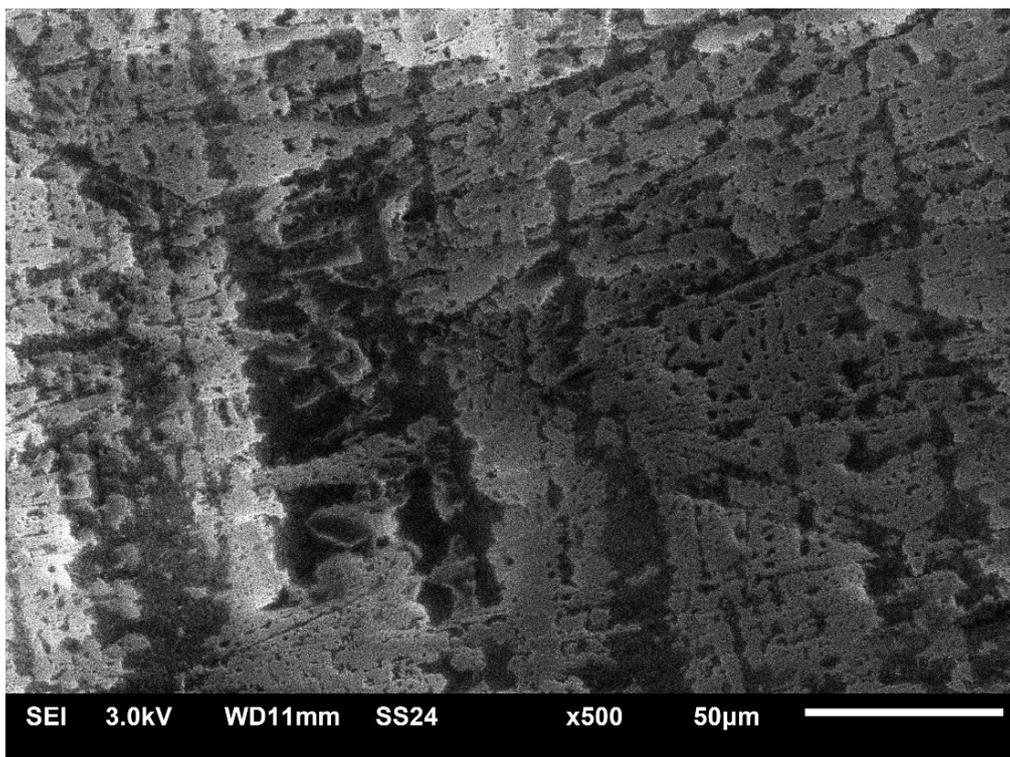


Рис. 1. Изображение поверхности слюды, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

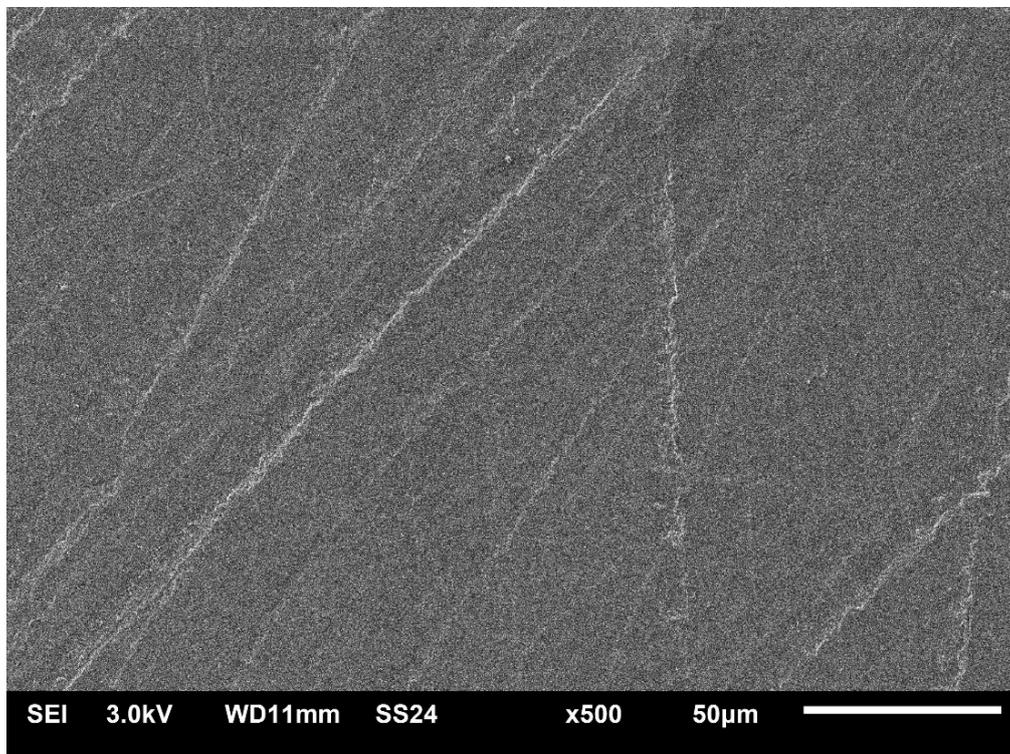


Рис. 2. Изображение поверхности серебра на диэлектрической подложке (слюда), полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

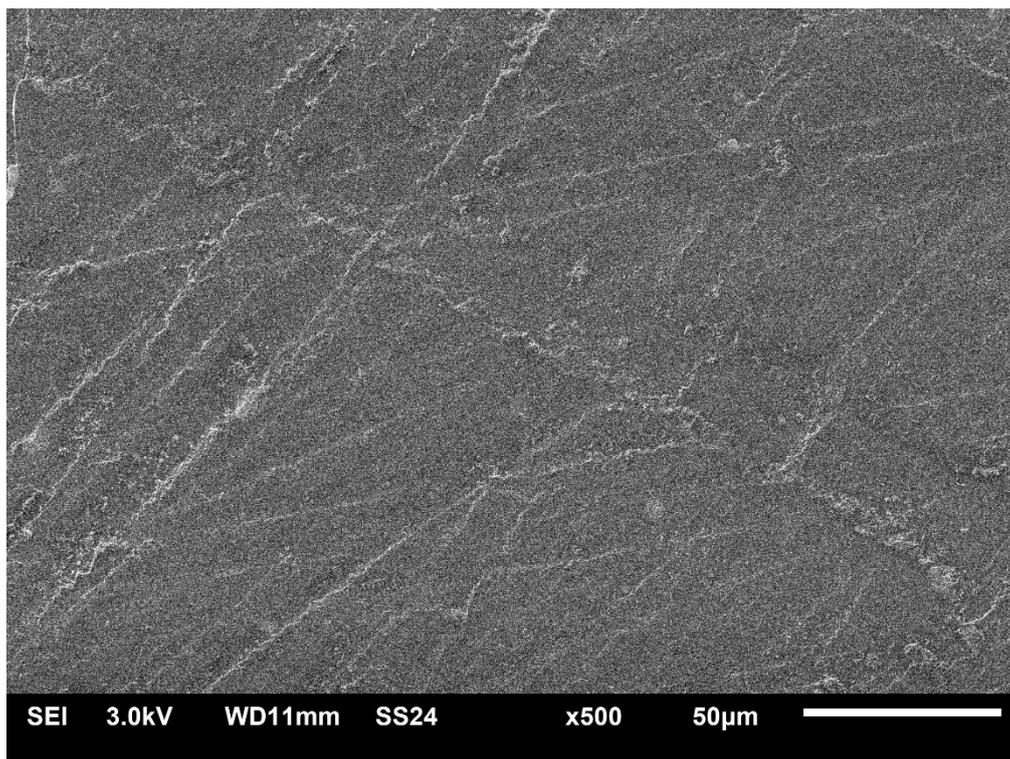


Рис. 3. Изображение поверхности золота на диэлектрической подложке (слюда), полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

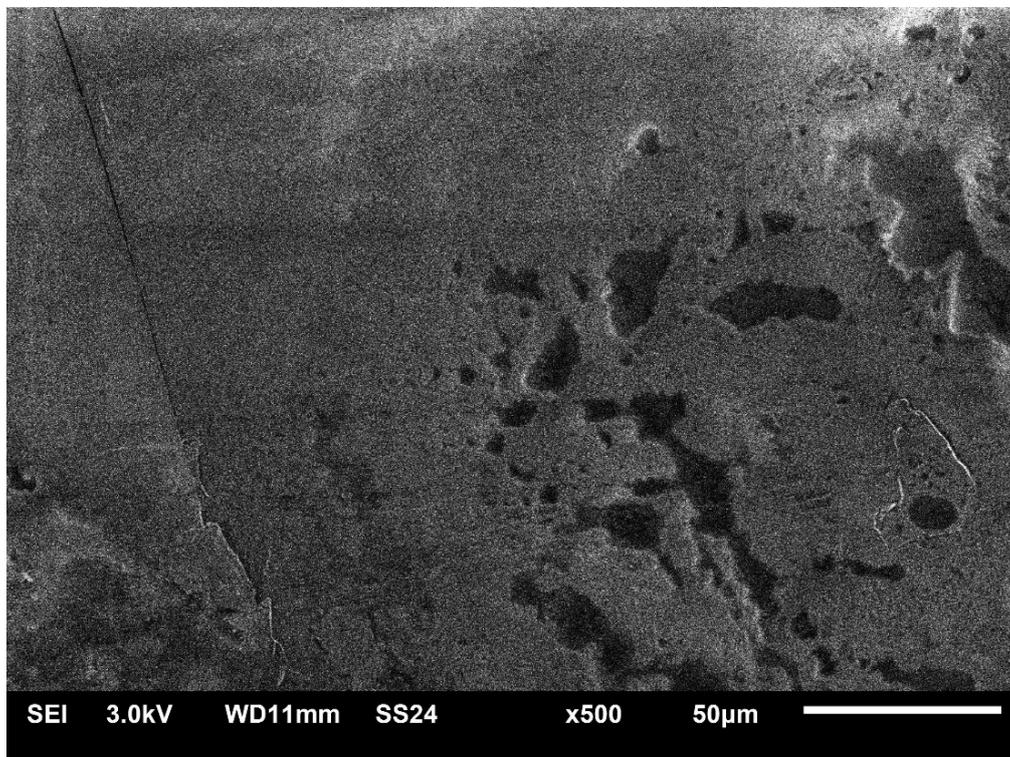


Рис. 4. Изображение поверхности слюды после травления, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

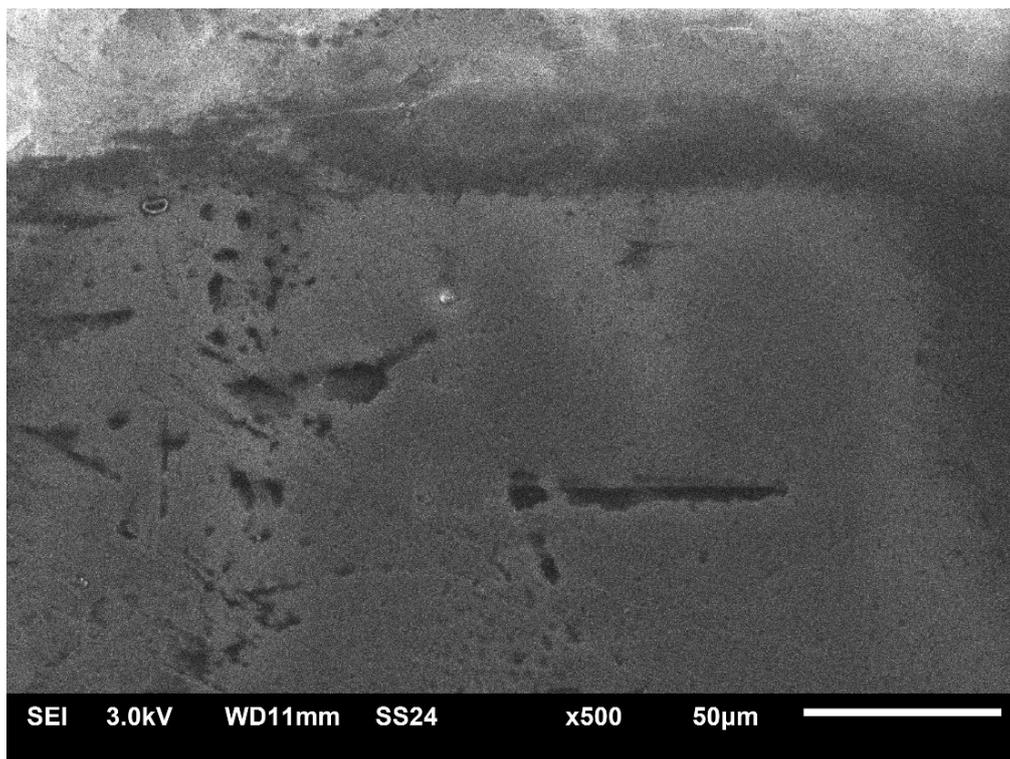


Рис. 5. Изображение поверхности серебра на диэлектрической подложке (слюда) после травления, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

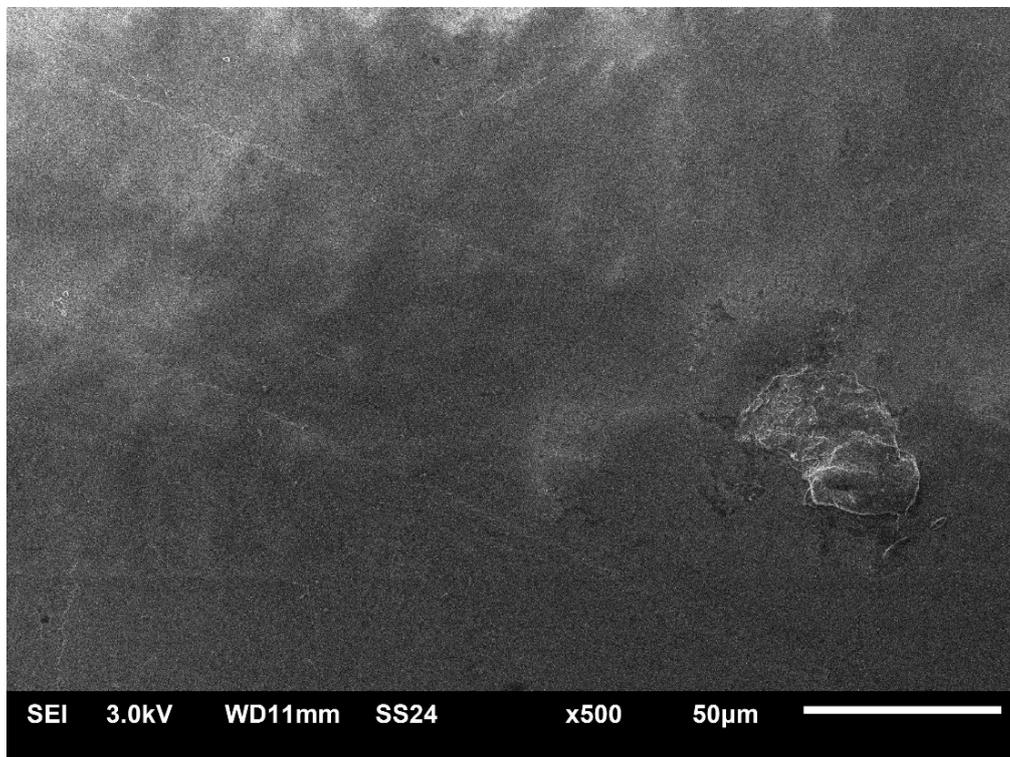


Рис. 6. Изображение поверхности золота на диэлектрической подложке (слюда) после травления, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

С помощью вакуумной установки ВУП-4 на поверхность слюды последовательно произведено напыление покрытий из золота и серебра. Напыление происходило от образца до испарительной лодочки, высота которой до образца слюды составляла 7 см. Было получено два образца с полосовой структурой «золото/слюда-серебро/слюда-слюда». Один из образцов подвергли травлению. Травление слюды проводилось в водном растворе фтороводорода в соотношении 1:1. Время травления составляло 2 сек. В целях первичного контроля качества покрытий образцы изучались на растровом электронном микроскопе JSM-6610LV (см. рис. 1-6).

В заключении отметим, что рассмотренная методика подготовки образцов (напыление тонких металлических пленок металлов на диэлектрическую подложку) позволяет приготовить образцы, удовлетворяющие требованиям при работе со сканирующим зондовым микроскопом в режиме СТМ.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.*

### **Библиографический список:**

1. **Будаев, В.П.** Фрактальная нано- и микроструктура осажденных пленок в термоядерных установках / В.П. Будаев, Л.Н. Химченко // Вопросы атомной науки техники. Серия «Термоядерный синтез». – 2008. – Вып. 3. – С. 34-61.
2. **Смирнов, Б.М.** Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – М.: Наука, 1991. – 156 с.
3. **Зыков, Т.Ю.** Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии / Т.Ю. Зыков, Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 309-313.
4. **Сдобняков, Н.Ю.** Применение метода сканирующей туннельной микроскопии для исследования рельефа различной размерности золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2009. – №41. – Вып. 6. – С. 112-119.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам-золото / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова // 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, 2011. – Вып. 3. – С. 206-216.
6. **Антонов, А.С.** Получение 3-D изображений нанопокрyтия хрома на стекле и измерение вольт-амперных характеристик / А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, А.С. Михайлов, О.В. Михайлова // 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, 2013. – Вып. 5. – С. 14-19.

7. **Антонов, А.С.** Оценка геометрических характеристик нанопокрывтия хрома на стекле и измерение вольт-амперных характеристик / А.С. Антонов, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков, О.В. Михайлова // Нанотехника. – 2014. – № 2 (38). – С. 8-10.
8. **Travaglini, G.** Scanning tunneling microscopy on biological matter / G. Travaglini, H. Rohrer, M. Amrein, H. Gross // Surface Science. – 1987. – V. 181. – I. 1-2. – P. 380-390.
9. **Dunlap, D.D.** Images of single-stranded nucleic acids by scanning tunneling microscopy / D.D. Dunlap, C. Bustamante // Nature. – 1989. – V. 342. – P. 204-206.

УДК 539.25+620.187

## МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ МАТЕРИАЛОВ КАТОДОВ Li-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

М.Ю. Арсентьев, П.А. Тихонов, М.В. Калинина, Т.Л. Егорова, А.В. Шмигель  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН  
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2  
tikhonov\_p-a@mail.ru

**Аннотация:** Электрическая проводимость, в частности ионная проводимость, является одним из главных препятствий на пути дальнейшего совершенствования литий-ионных батарей и, как ожидается, будет оставаться таковой в обозримом будущем. Без высокой ионной проводимости  $LiCoO_2$  не было бы возможно создание  $Li$ -ионных батарей на его основе. Компьютерное моделирование является важным и критическим компонентом для поиска лучших материалов для  $Li$ -батарей. Повышение производительности при сохранении точности расчетов является основным условием при выборе материалов. В данном исследовании предложен новый метод, базирующийся на совместном использовании методов кристаллохимического анализа и теории функционала электронной плотности. Данный метод позволяет строить энергетически наиболее выгодные топологии путей миграции и анализировать величину радиуса каналов без использования ресурсоемких компьютерных вычислений.

**Ключевые слова:**  $Li$ -ионные батареи, суперконденсаторы.

Поиск катодных материалов, альтернативных слоистой системе  $LiCoO_2$ , обычно используемый в литиевых батареях, вызывает большой научно-исследовательский интерес. Материалы на основе  $Co$  обладают рядом проблем, таких как высокая стоимость, опасность для окружающей среды, особенно для крупномасштабных применений (таких как гибридный электрический транспорт и резервные источники питания).  $LiCoO_2$  имеет наибольшую величину удельной запасаемой энергии, однако для применения в транспортных системах значения удельной мощности, безопасности и срок службы приобретают все больший интерес. Традиционно используется керамический метод для синтеза данного соединения [1-3]. Однако, в данном случае наиболее перспективны и свойства материалов в наносостоянии [4-8]. Отсюда следует, что прогнозирование производительности данных материалов, включая, например, снижение емкости и изменение скорости заряд/разряд с увеличением числа зарядки, является очень важным методом в процессе улучшения их свойств.

Интересен пример использования материалов на основе соединения  $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$  (NCA), например, в электромобилях Tesla. Данный материал обладает высокой удельной запасаемой энергией, более высокой

удельной мощностью и способен выдерживать большее количество циклов заряда/разряда в сравнении с известным и доминирующим в электронике  $LiCoO_2$ , также в данном материале содержится меньшее количество дорогого и повышающего пожароопасность батареи кобальта, что позволяет создавать более крупные аккумуляторы, необходимые для систем гибридного транспорта, электромобилей и электроэнергетики [9]. Подробное изучение ионной проводимости в данном материале позволило бы повысить его удельные характеристики.

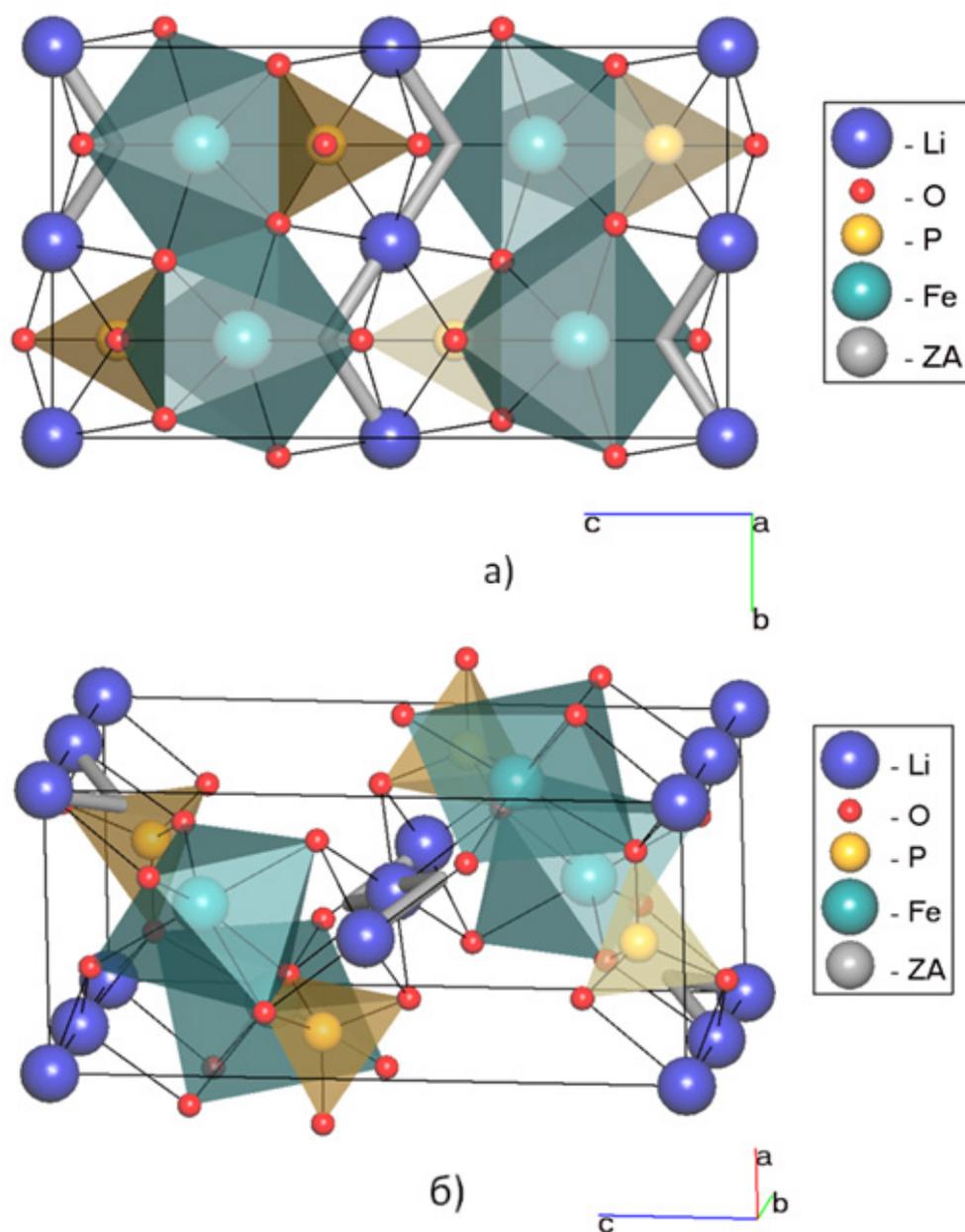


Рис. 1. Изображение путей миграции  $Li^+$  в  $LiFePO_4$ , полученное методом кристаллохимического анализа с использованием программного пакета TOPOS. Здесь ZA – центры пустот.

В данном исследовании представлен новый метод анализа ионной проводимости в структурах катионпроводящих материалов. Метод основан на совместном использовании метода структурного анализа химических соединений и методов теории функционала электронной плотности (DFT).

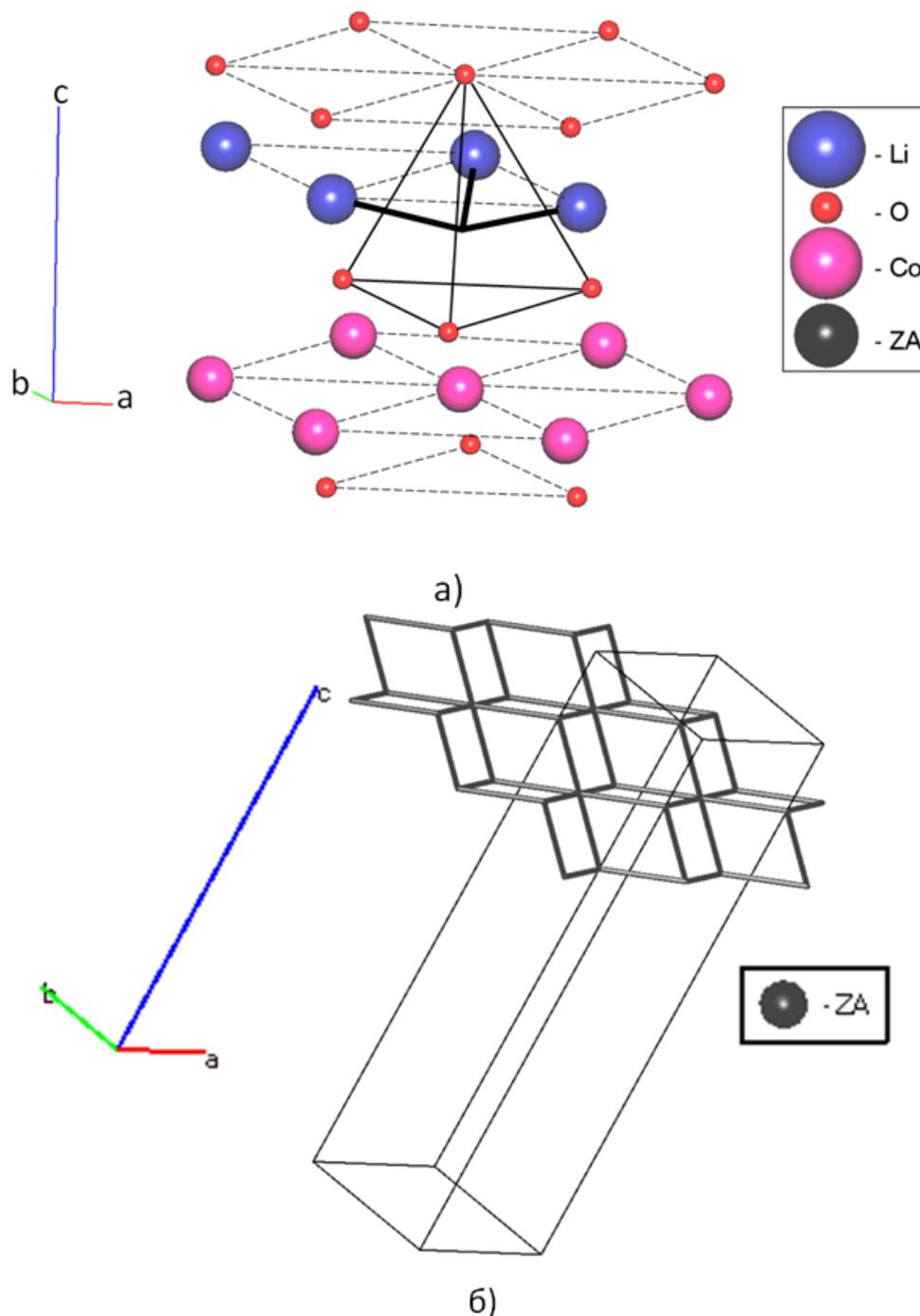


Рис. 2. Изображение путей миграции  $Li^+$  в  $LiCoO_2$ , полученное методом кристаллохимического анализа с использованием программного пакета TOPOS. Здесь ZA – центры пустот.

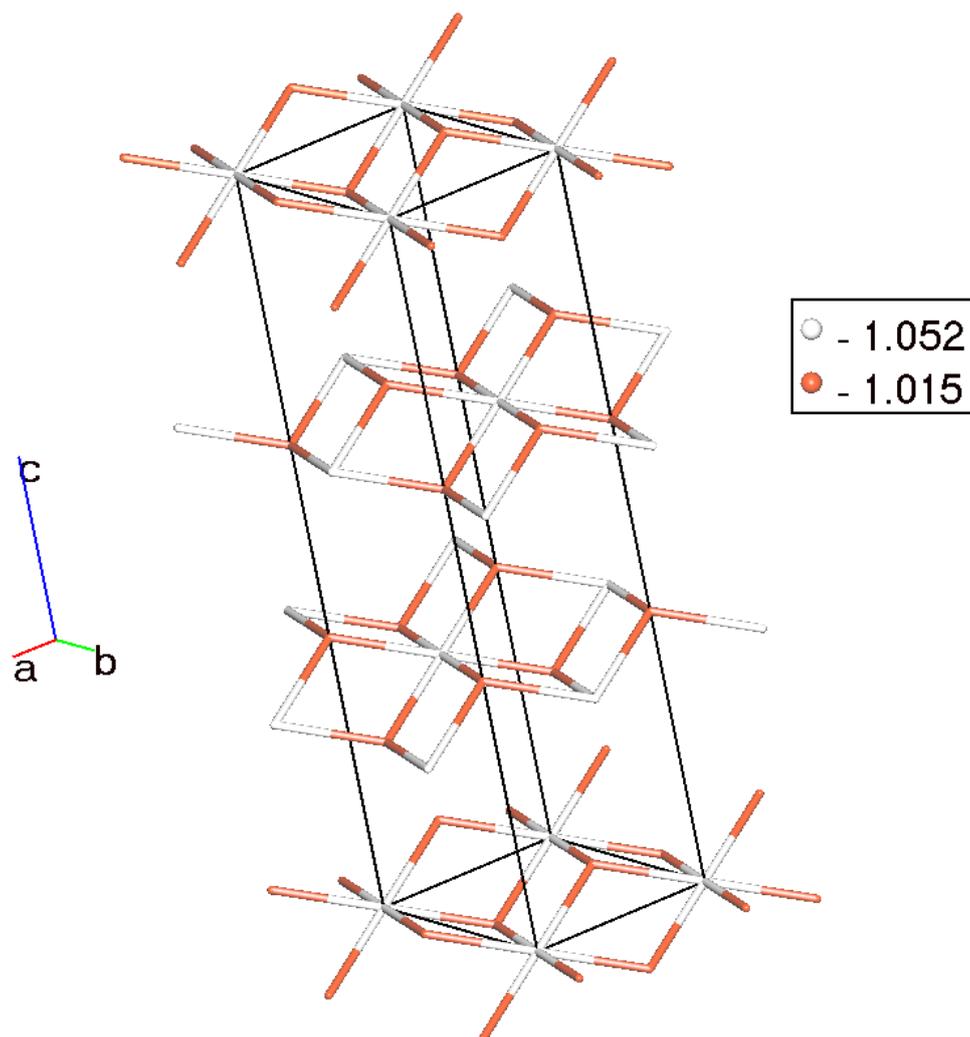


Рис. 3. Изображение путей миграции  $\text{Li}^+$  в  $\text{LiCoO}_2$ , где цифрами обозначены величины  $R_{sd}$  в ангстремах (радиуса сферического домена пустот, по которым осуществляется миграция катионов).

На первом этапе проводится построение топологии наиболее энергетически выгодных каналов путей миграции катионов и определение «узких мест» в данных каналах (программный пакет TOPOS) [10, 11]. На втором этапе происходит расчет количественных характеристик ионной проводимости на данных участках с использованием методов теории функционала электронной плотности (программный пакет SIESTA) [12, 13]. Сочетание быстрых алгоритмов анализа топологии со сниженным количеством обращений к ресурсоемким DFT расчетам позволяет получать значительно проще важные с практической точки зрения количественные характеристики.

Использование данного созданного нами метода позволило быстро построить топологии путей миграции катионов, аналогичные наиболее

энергетически выгодным, полученным ранее ресурсоемкими методами DFT и молекулярной динамики (см. рис. 1, 2) [14, 15].

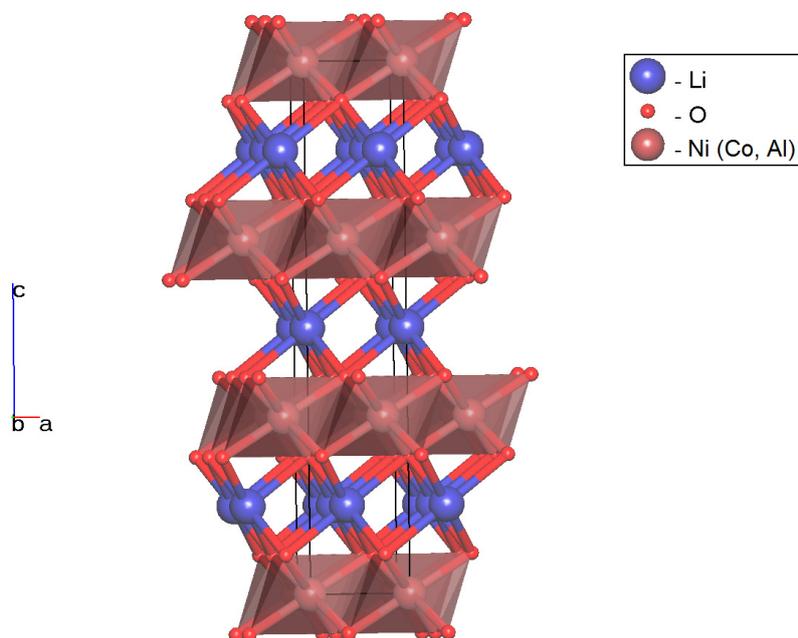


Рис. 4. Изображение кристаллической структуры  $Li_{0,99}Ni_{0,71}Co_{0,15}Al_{0,15}O_2$ .

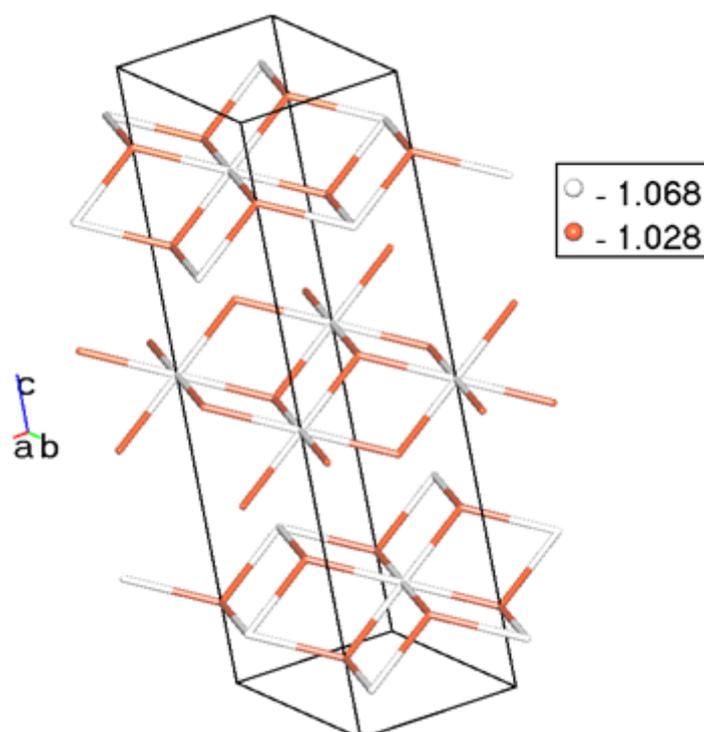


Рис. 5. Изображение путей миграции  $Li^+$  в  $Li_{0,99}Ni_{0,71}Co_{0,15}Al_{0,15}O_2$ , где цифрами обозначены величины  $R_{sd}$  в ангстремах (радиуса сферического домена пустот, по которым осуществляется миграция катионов).

Также нам удалось определить «узкие места» каналов миграции катионов (выделены красным цветом на рис. 3). Из рис. 2, 3 видно, что в случае  $LiCoO_2$  путь миграции катионов проходит центр октаэдра, образованный атомами кислорода; более того данная позиция является «узким местом», в котором предположительно энергия активации ионной проводимости будет иметь наибольшую величину на данном пути миграции катионов. Данная величина энергии активации ионной проводимости будет определять конечную ее величину для всего материала и должна быть рассмотрена далее методом DFT с целью получения количественных характеристик. Следует подчеркнуть, что данная информация получена нами без использования ресурсоемких расчетов методами DFT. Благодаря этому, полномасштабные исследования разнообразных структур и составов неорганических материалов с целью создания быстрозаряжаемых аккумуляторов становятся более доступными.

Данный метод также был опробован для анализа материала  $Li_{0,99}Ni_{0,71}Co_{0,15}Al_{0,15}O_2$  (см. рис. 4). В результате получены аналогичные  $LiCoO_2$  топологии путей миграции  $Li^+$  (см. рис. 5).

В результате исследования создан новый существенно более быстрый метод прогнозирования ионной проводимости катодных материалов для создания быстрозаряжаемых аккумуляторов и суперконденсаторов. Доказана применимость данного метода на примере исследования двух материалов, однако для большей уверенности требуются дальнейшие подтверждения его достоверности на большем количестве исследуемых соединений.

### **Библиографический список:**

10. **Тихонов, П.А.** Керамика и тонкие слои на основе трех-компонентной системы  $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$  как перспективные твердые электролиты / П.А. Тихонов, В.П. Попов, М.Ю. Арсентьев, Л.И. Подзорова, А.С. Ильичева, И.В. Чернышева, Н.С. Андреева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 6. – С. 7-11.
11. **Тихонов, П.А.** Протонопроводящая керамика и тонкие пленки на основе цирконатов  $La$  и  $Sm$  / П.А. Тихонов, М.В. Калинина, М.Ю. Арсентьев, К.Э. Пугачев // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 4. – С. 553-564.
12. **Шилова, О.А.** Керамические наноккомпозиты на основе оксидов переходных металлов для ионисторов / О.А. Шилова, В.Н. Антипов, П.А. Тихонов, И.Ю. Кручинина, М.Ю. Арсентьев, Т.И. Панова, Л.В. Морозова, В.В. Московская, М.В. Калинина, И.Н. Цветкова // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – № 5. – С. 803-815.
13. **Тихонов, П.А.** Наноразмерные пленки на основе диоксидов циркония и церия / П.А. Тихонов, М.Ю. Арсентьев, М.В. Калинина // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – № 2. – С. 289-296.

14. **Абрашова, Е.В.** Получение и анализ спектральных характеристик нанокomпозитов на основе широкозонных проводящих металлоксидов системы  $ZnO-SnO_2-SiO_2$  / Е.В. Абрашова, М.В. Барановский // Известия СПбТЭТУ «ЛЭТИ». – 2013. – Т. 5. – С. 16-21.
15. **Abrashova, E.V.** Functional nanomaterials based on metal oxides with hierarchical structure / E.V. Abrashova, I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – V. 461. – Conference 1. – P. 012019.
16. **Грачева, И.Е.** Обобщение результатов анализа величины фрактальной размерности золь-гель пористых иерархических структур / И.Е. Грачева, В.А. Мошников, Е.В. Абрашова // Материаловедение. – 2013. – № 6. – С. 13-22.
17. **Abrashova, E.V.** Metal oxide  $SnO_2-ZnO-SiO_2$  films prepared by sol-gel / E.V. Abrashova, I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov // Smart Nanocomposites. – 2014. – V. 4. – I. 2. – P. 1-7.
18. [http://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion)
19. **Blatov, V.A.** Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS / V.A. Blatov // International Union of Crystallography Computing Commission Newsletter. – 2006. – P. 4-38.
20. **Anurova, N.A.** Migration maps of  $Li^+$  cations in oxygen-containing compounds / N.A. Anurova, V.A. Blatov, G.D. Ilyushin, O.A. Blatova, A.K. Ivanov-Schitz, L.N. Dem'yanets // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – I. 39. – P. 2248-2254.
21. **Soler, J.M.** The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – V. 14. – № 11. – P. 2745-2779.
22. **Junquera, J.** Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations / J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho // Physical Review B. – 2001. – V. 64. – I. 23. – P. 235111-1-235111-9.
23. **Islam, M.S.** Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the  $LiFePO_4$  Olivine-Type Battery Material / M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater // Chemistry of Materials. – V. 17. – I. 20. – P. 5085-5092.
24. **Van der Ven, A.** Lithium diffusion mechanisms in layered intercalation compounds / A. Van der Ven, G. Ceder // Journal of Power Sources. – 2001. – V. 97-98. – P. 529-531.

УДК 669.14

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМАСШТАБНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТРУКТУРАХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ГОРЯЧЕГО СЖАТИЯ

Б.К. Барахтин

Санкт-Петербургский морской технический университет  
190000, Россия, Санкт-Петербург, ул. Лоцманская, 3  
BBarakhtin@mail.ru

**Аннотация:** Приведены результаты пластического сжатия ГЦК сталей и сплавов при  $T > 0,5T_m$  в диапазоне  $\dot{\varepsilon}'$  от 10 до  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . На диаграммах  $\sigma(\varepsilon)$  обнаружены автоколебания напряжений. Оценки диссипации механической энергии и данные структурных исследований показали, что автоколебания вызваны неустойчивостью деформации одновременно на микро-, мезо- и макроскопическом структурных уровнях. В зависимости от химического состава и режимов сжатия структурные превращения происходят самоорганизованно по колебательному сценарию.

**Ключевые слова:** горячая пластическая деформация, неустойчивости, диссипация механической энергии, колебания, самоорганизация структур.

### 1. Введение

В современных способах обработки металлических материалов перспективной признана технология термомеханической обработки (ТМО), позволяющая изготавливать конструкционные, в том числе наноструктурированные стали и сплавы различного назначения [1].

Надежно установлено, что в процессе ТМО вводимая в материал механическая энергия переходит в тепло и перераспределяется в деформируемой среде с эффектами упрочнения и разупрочнения [2]. Среда представляет собой неравновесную (в термодинамическом смысле) физическую систему с нелинейными свойствами, в которой структурные изменения сопровождаются волнами деформации [3], локализованными сдвигами [4], фрагментацией [5] и другими явлениями. Как правило, смена механизмов структурных превращений происходит на фоне автоколебаний напряжений, которые зафиксированы на диаграммах  $\sigma(\varepsilon)$  при низких [6], комнатных и умеренных [7] температурах.

Целью работы является описание изменений механического состояния в сталях и сплавах разного химического состава, обнаруженных с помощью диаграмм  $\sigma(\varepsilon)$  в условиях горячей пластической деформации (горячая деформация выполняется при нагреве свыше 0,5 от температуры плавления металла  $T_m$ ) и обусловленных полимасштабными перестройками в ансамблях дефектов кристаллического строения.

### 2. Методика экспериментов

Опыты с горячей пластической деформацией выполнялись с

помощью деформационного дилатометра «ДИЛ 805» при температурах  $T > 0,5T_m$  в диапазоне скоростей деформации ( $\dot{\varepsilon}'$ ) от  $10^{-3}$  до  $10 c^{-1}$ , которые соответствуют распространенным режимам в технологиях ТМО. Во всех экспериментах образцы  $\varnothing 5$  мм и высотой 10 мм пластически сжимались до величины  $\varepsilon = 0,3$  с регистрацией диаграмм  $\sigma(\varepsilon)$  в истинных координатах. В структуре деформируемых материалов перераспределение механической энергии оценивалось по значениям коэффициентов эффективности диссипации ( $\eta$ ), которые рассчитывались из данных  $\sigma(\varepsilon)$  по реологической модели Прасада [8,9]. Согласно использованной методологии, коэффициент  $\eta$  интерпретируется как относительная скорость производства внутренней энтропии (меры беспорядка). Максимальное значение  $\eta = 1$  (или 100%) соответствует упруго-вязко-пластичной среде с полной релаксацией напряжений без фактора упрочнения и указывает на возможность структурного фазового перехода. Во всех остальных случаях величина  $\eta > 0$  характеризует способность ансамблей дефектов кристаллического строения рассеивать подводимую механическую энергию в динамических структурах, адекватных оказываемому внешнему воздействию. Считается [9], что наибольшая величина коэффициента  $\eta$  может являться технологическим критерием достижения однородного распределения стабильных зерен.

Опыты проводились с конструкционными сталями и сплавами, химический состав которых указан в тексте посредством распространенных технических обозначений. В условиях горячего сжатия внутреннее строение всех испытанных материалов характеризовалось гранецентрированной кубической кристаллической (ГЦК) решеткой.

Структура деформированных материалов изучалась с помощью современных зондовых методов анализа (РЭМ, ПЭМ, ДБЭ) [10].

### 3. Результаты исследований

Согласно цели исследования, из множества проведенных опытов с горячим сжатием металлических образцов в работе рассматриваются лишь те, в которых при вариации скоростей и температур на диаграммах  $\sigma(\varepsilon)$  обнаруживалась «зубчатость» - периодические скачки напряжений вблизи их средних значений. Зафиксировано, что самопроизвольное возбуждение автоколебания напряжений наблюдается лишь при определенных температурах и скоростях деформации. Например, при температурах  $T \sim (0,65 \pm 0,05)T_m$  и скоростях сжатия  $\dot{\varepsilon}' = 1$  и  $10^{-3} c^{-1}$ . Эта особенность указывает на физическое явление с кинетикой противоположно направленных процессов: упрочнения и разупрочнения.

При малых скоростях ( $\dot{\varepsilon} \leq 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ ) и высоких температурах, когда доминирует разупрочнение, колебательный процесс зависит от размеров зерна и наличия примесей в металле. Например, чем крупнее зерно и «грязнее» металл, тем дольше поддерживаются колебания напряжений (см. рис. 1). Данный факт указывает на взаимосвязь длины свободного пробега носителей пластической моды (дислокаций) с наличием разного рода препятствий (примесей, кластеров, сегрегаций и пр.) в металле.

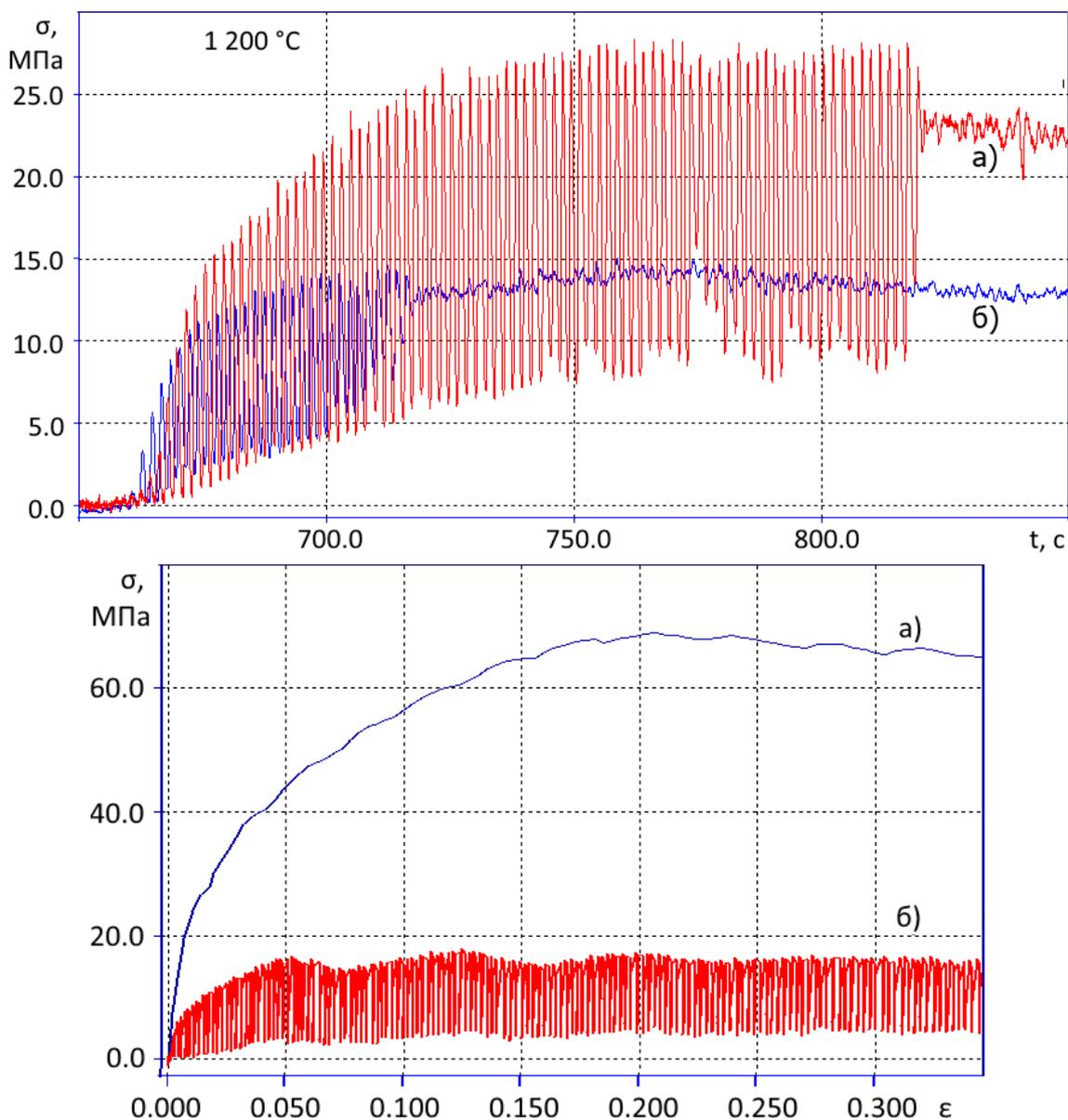


Рис. 1. Верхний рисунок: скачки напряжений  $\sigma(t)$  в стали 08X18H10T в условиях сжатия при  $T = 1200^\circ \text{C}$  с  $\dot{\varepsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  в образцах с крупным зерном (а) и мелким зерном (б). Нижний рисунок: автоколебания напряжений  $\sigma(\varepsilon)$  в стали 10 при  $T = 1200^\circ \text{C}$  и сжатии со скоростями  $10^{-1} \text{ c}^{-1}$  (а) и  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (б).

Физический феномен возбуждения автоколебаний напряжений в процессе механического нагружения, известный как эффект Портевена Ле-Шателье [11], типичен для нелинейных систем. Принято считать, что причиной их возникновения является неустойчивость движения подвижных дислокаций вследствие взаимодействия со стопорами различной природы и пространственного масштаба. Например, при малых скоростях деформации стопорами являются сегрегации примесей в твердом растворе матрицы, а при умеренных скоростях – неподвижные дислокационные образования (мультиполи) деформационной природы.

В проведенных опытах термоскоростные условия и параметры самопроизвольного возникновения колебаний напряжений обнаружены в материалах с ГЦК структурой и разным химическим составом: сталях 10 и 08Х18Н10Т, в которых примесями являются сегрегации и кластеры на основе углерода, сплаве 04Х20Н6Г11М2АФБ, где в матрице с избыточным количеством азота реализуется распад твердого раствора по схеме  $\gamma \rightarrow \gamma + Cr_2N$ , магналиях 1561, 1565 и 1575, упрочнение и разупрочнение которых определяется стабильностью внутризеренных наноразмерных дисперсоидов  $Al_3Sc$  и  $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ .

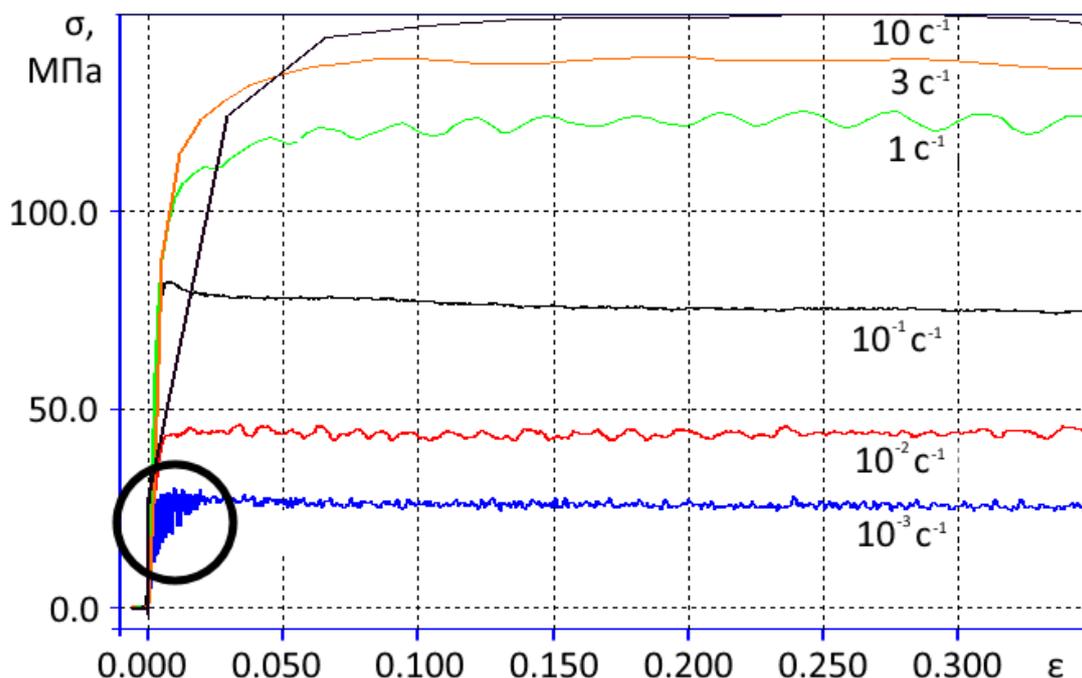


Рис. 2 а. Примеры диаграмм деформации магналия типа 1575 при  $T = 400^\circ C$  для разных скоростей  $\epsilon'$ . Кружком обведена область, увеличенная на рис. 2 б.

Измеренные на диаграммах  $\sigma(\epsilon)$  и  $\sigma(t)$  длины волн колебаний  $\lambda_i$  позволяют полагать, что пластические неустойчивости локализованы в объемах разных размеров. Так, в магналии типа 1575 (см. рис. 2 а-2 в) при  $T = 400 \pm 30^\circ C$  для скорости сжатия  $\epsilon' = 1 c^{-1}$  длины волн колебаний

соизмеримы с масштабами  $0,8 \pm 0,1$  мм и  $0,25 \pm 0,05$  мм. А при скорости  $\dot{\epsilon}' = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  дополнительно обнаруживается масштаб  $20 \pm 10$  мкм. Поскольку на боковых поверхностях образцов следы макропластической неустойчивости (полосы Людерса) видны только при  $\epsilon \geq 0,3$  (см. рис. 3), полученные оценки длин волн периодичностей указывают на одновременные локальные пластические неустойчивости на макро-, мезо- и микроструктурных уровнях.

Из результатов изучения внутреннего строения деформированных ГЦК металлов следовало, что в условиях горячей пластической деформации структурные изменения в ансамблях дефектов кристаллического строения происходят на фоне вначале возбуждения автоколебаний напряжений с нарастанием амплитуды, а затем срыва колебаний.

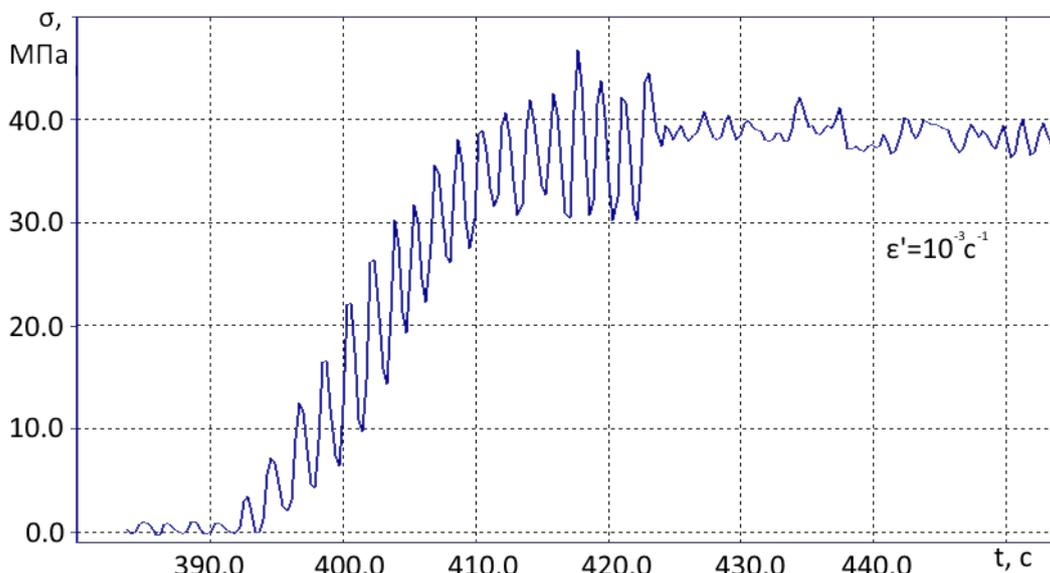


Рис. 2 б. Пример диаграммы  $\sigma(t)$  деформации магния типа 1575 при  $T = 400^\circ\text{C}$  для  $\dot{\epsilon}' = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

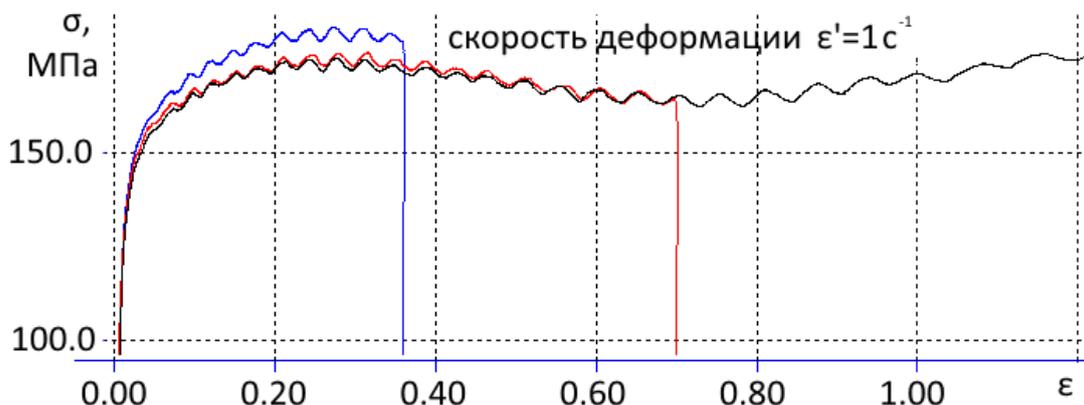


Рис. 2 в. Примеры диаграмм  $\sigma(\epsilon)$  деформации магния типа 1575 при  $T = 400^\circ\text{C}$  с  $\dot{\epsilon}' = 1 \text{ c}^{-1}$  для разных степеней деформации  $\epsilon$  (0,35; 0,7 и 1,2).

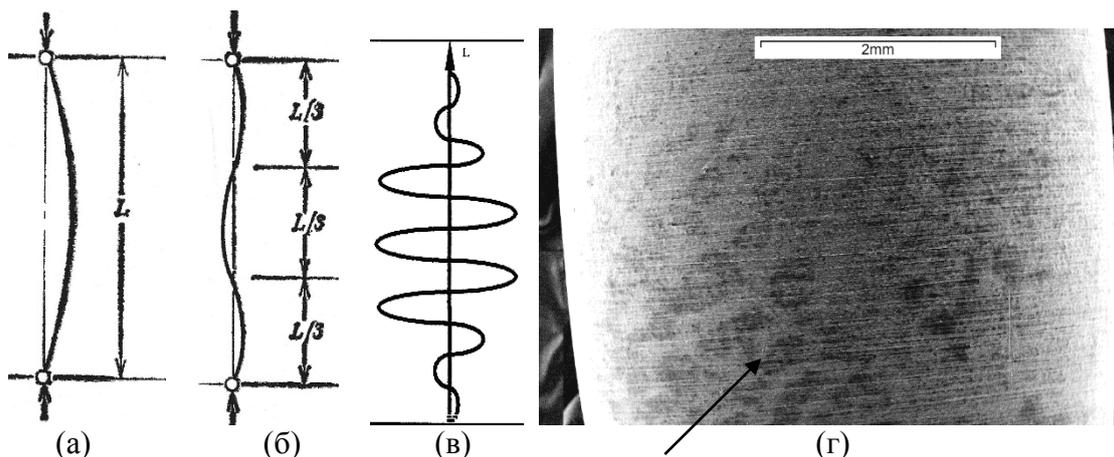


Рис. 3. Вероятные последовательные формы развития выпучивания образца на разных масштабных уровнях в условиях горячего сжатия (а, б, в); полосы Людерса (показаны стрелкой) на боковых поверхностях образца магналия 1575 после сжатия до  $\varepsilon = 0,3$  со скоростью  $\dot{\varepsilon}' = 1 \text{ c}^{-1}$  при  $T = 375^\circ\text{C}$  (г).

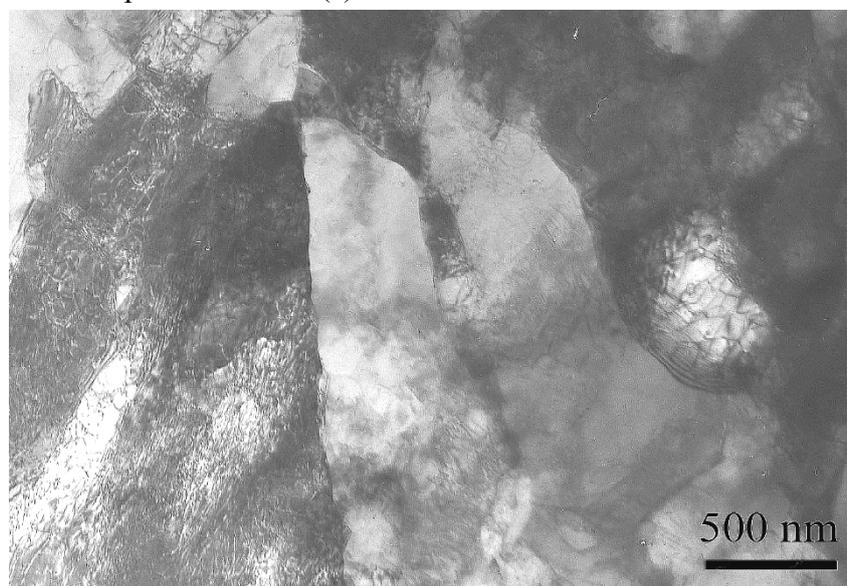


Рис. 4 а. Фрагментированная структура в магналии типа 1575 ( $350^\circ$ ,  $\dot{\varepsilon}' = 1 \text{ c}^{-1}$ ).

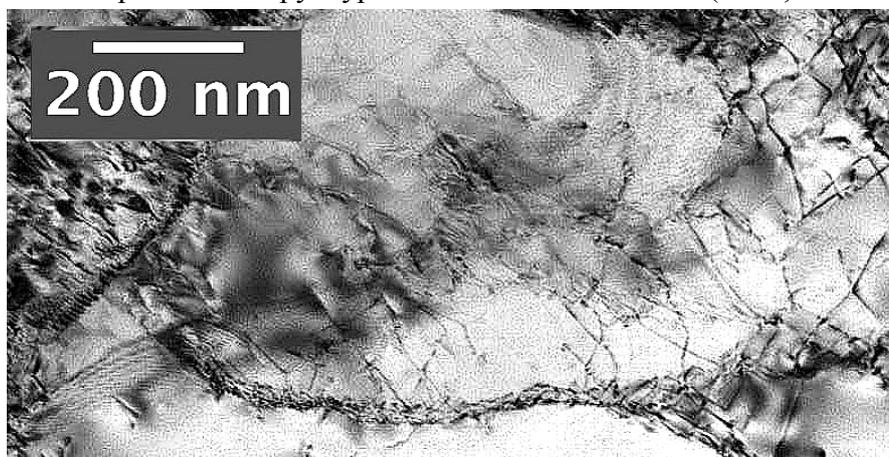


Рис. 4 б. Фрагментированная структура в стали 08X18H10T ( $900^\circ$ ,  $\dot{\varepsilon}' = 10 \text{ c}^{-1}$ ).

Срыв колебательного процесса свидетельствовал о появлении нового структурного состояния. Выявленные особенности типичны для процессов самоорганизации с обменом энергией и веществом. В условиях горячей деформации обмен вещества реализуется движением носителей пластической моды, а обмен энергией осуществляется сменой диссипативных структур неравновесного состояния, которые на экранах микроскопов регистрируются как статические автоструктуры (см. рис. 4 а-4 б).

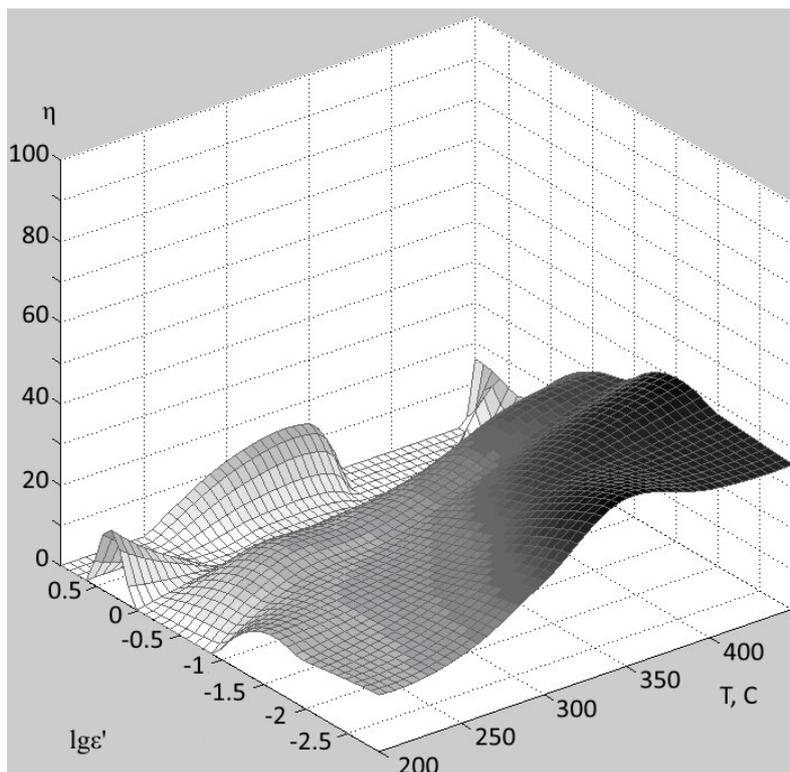


Рис. 5 а. Пример 3-D реконструкции распределения коэффициентов диссипации в координатах  $\eta - \lg \dot{\epsilon}' - T$  для магния 1565, испытанного в условиях горячего сжатия.

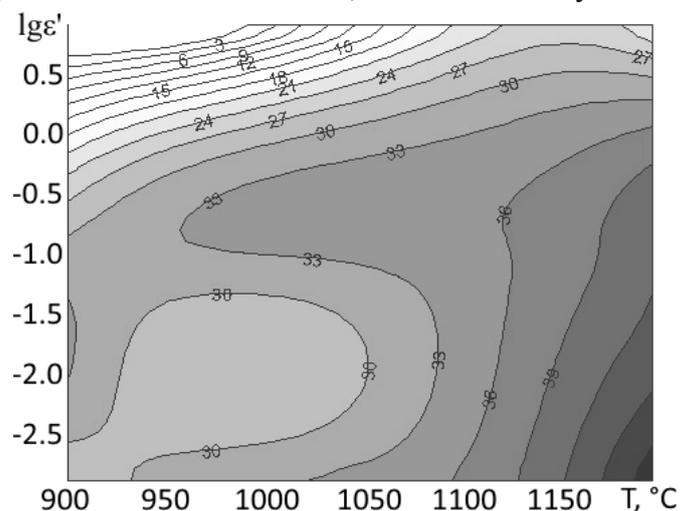


Рис. 5 б. Пример 2-D карты распределения коэффициентов диссипации в координатах  $\eta - \lg \dot{\epsilon}' - T$  для материала Сталь 10, испытанного в условиях горячего сжатия.

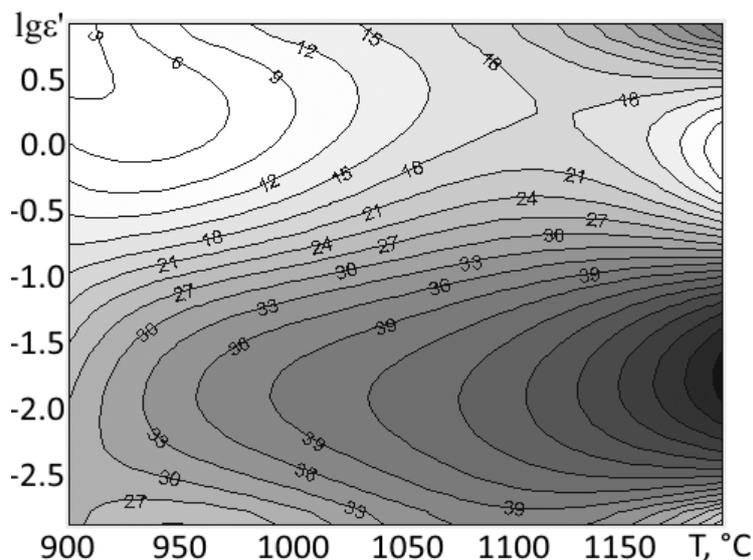


Рис. 5 в. Пример 2-D карты распределений коэффициентов диссипации в координатах  $\eta - \lg \varepsilon' - T$  для материала Сталь 08X18N10T, испытанного в условиях горячего сжатия.

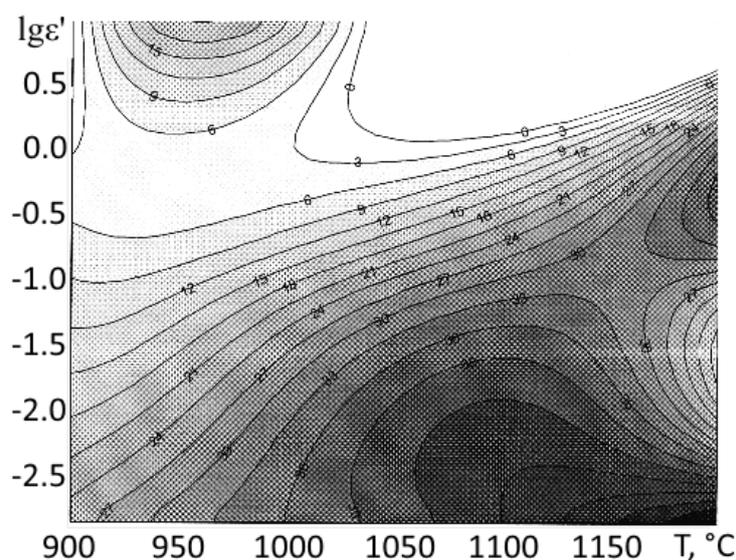


Рис. 5 г. Пример 2-D карты распределений коэффициентов диссипации в координатах  $\eta - \lg \varepsilon' - T$  для сплава 04X20N6Г11M2АФБ, испытанного в условиях горячего сжатия.

Данные структурных исследований нашли подтверждение в распределениях коэффициентов эффективности диссипации механической энергии  $\eta$ . Так, при вариации  $\varepsilon'$  и  $T$  для каждого из испытанных материалов по данным кривых  $\sigma(\varepsilon)$  были построены карты в координатах  $\eta - \lg \varepsilon' - T$  в виде 3-D реконструкций или 2-D распределений  $\eta$ , указавшие на некоторый рельеф с экстремумами (см. рис. 5 а-5 г).

Координаты экстремумов в виде вершин и впадин обозначают условия горячей пластической деформации, при которых свойства

материала меняются. Уменьшение значений  $\eta$  отвечает росту доли поступающей энергии, которая расходуется на деформацию среды и накопление латентной энергии. Увеличение  $\eta$  связано со структурными превращениями, которые происходят за счет накопленной энергии.

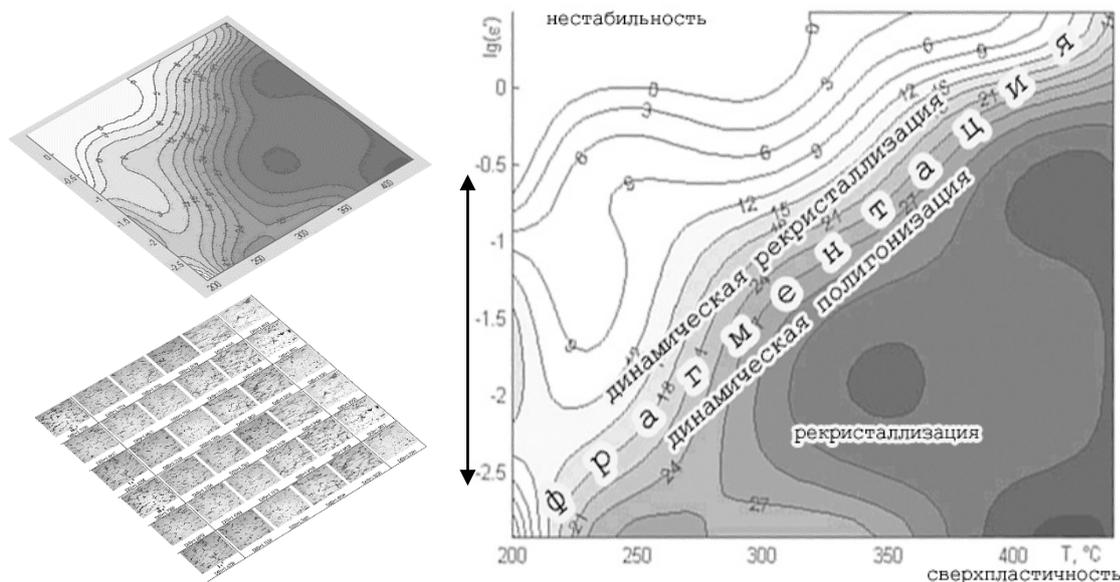


Рис. 6. По данным сжатия магния 1575 при температурах 200–450°C  $\dot{\epsilon}' 10^{-10} - 10^{-3} c^{-1}$ : - совмещение карты  $\eta - \lg \dot{\epsilon}' - T$  с изображениями структуры зерен для каждого режима деформации (слева); - карта  $\eta - \lg \dot{\epsilon}' - T$  в постоянных уровнях [%] коэффициентов диссипации с указанием механизмов структурообразования (справа).

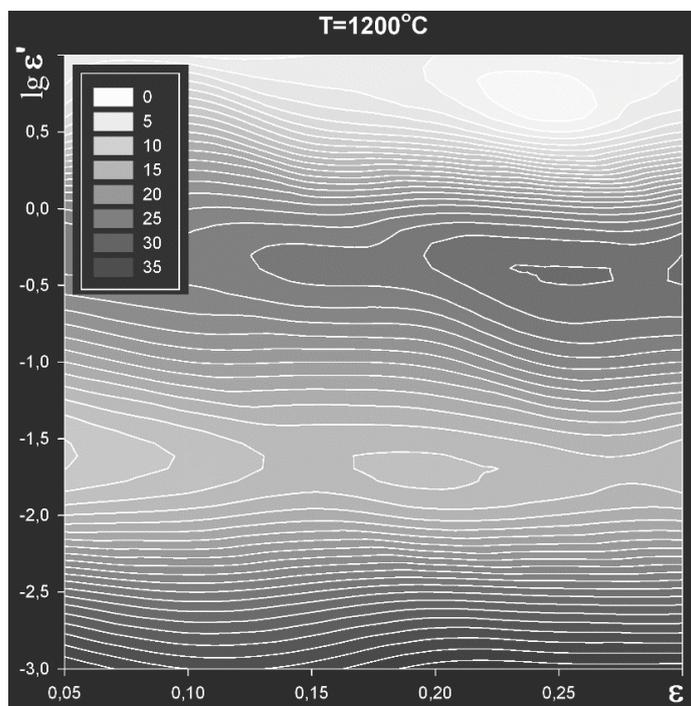


Рис. 7 а. Карта постоянных уровней для коэффициентов  $\eta$  в координатах  $\eta - \lg \dot{\epsilon}' - \epsilon$  для сплава 04X20N6Г11М2АФБ при  $T = 1200^\circ C$ .

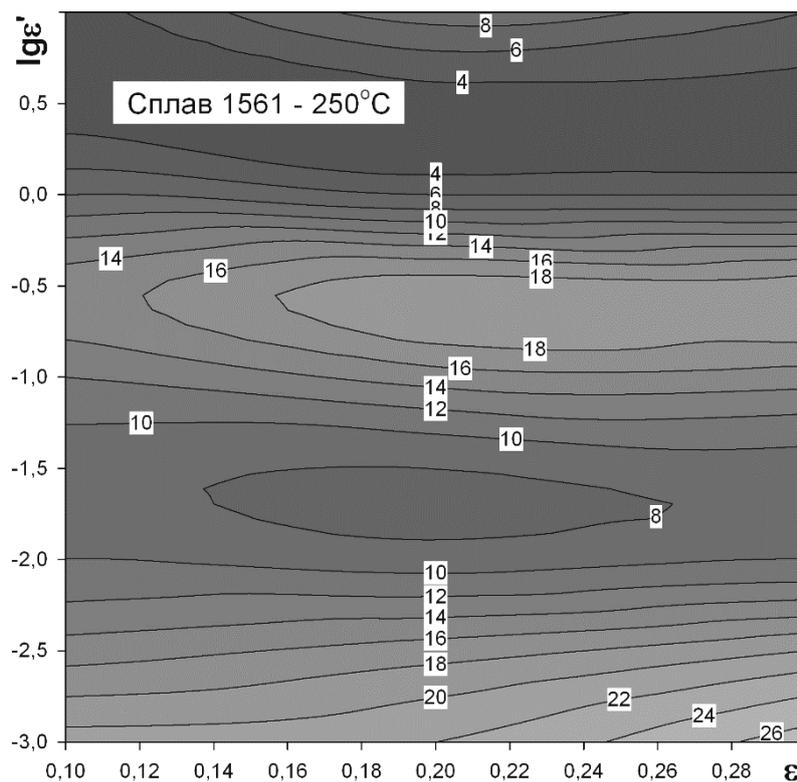


Рис. 7 б. Карты постоянных уровней для коэффициентов  $\eta$  в координатах  $\eta - \lg \varepsilon' - \varepsilon$  для магналия 1561 при  $T = 250^\circ\text{C}$ .

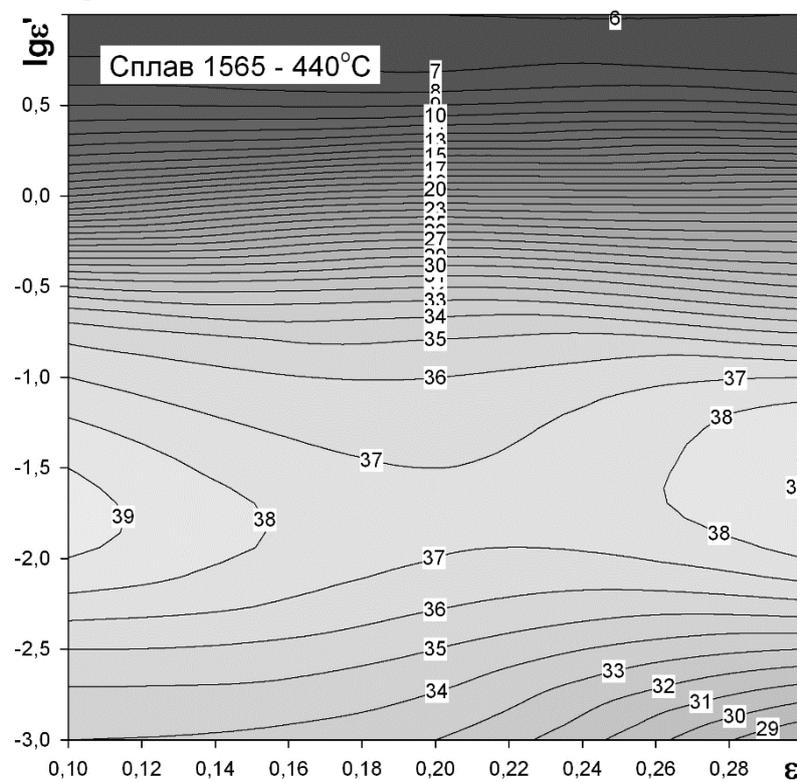


Рис. 7 в. Карта постоянных уровней для коэффициентов  $\eta$  в координатах  $\eta - \lg \varepsilon' - \varepsilon$  для магналия 1565 при  $T = 440^\circ\text{C}$ .

В качестве примера, на рис. 6 показано совмещение результатов структурных исследований магния 1575 с картой распределения значений  $\eta$  и указанием наиболее вероятных механизмов структурообразования в условиях горячей пластической деформации. Так, в области значений  $\eta < 12\%$  преобладают процессы упрочнения с образованием нестабильных структур вблизи границ зерен. Уровни  $12 < \eta < 21$  соответствуют структурам фрагментированного состояния в состоянии динамического равновесия процессов упрочнения и разупрочнения. При сжатии с  $\dot{\varepsilon}' = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $T = 360 \pm 10^\circ\text{C}$  наиболее вероятно превращение с образованием однородной стабильной полигонизованной структуры и возможным проявлением эффекта сверхпластичности при  $T \rightarrow 440^\circ\text{C}$  и  $\dot{\varepsilon}' \rightarrow 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Последующее перестроение карт диссипации из координат  $\eta - \lg \dot{\varepsilon}' - T$  в координаты фазового пространства  $\eta - \lg \dot{\varepsilon}' - \varepsilon$  (использование координаты  $\lg \dot{\varepsilon}'$  вместо  $\dot{\varepsilon}'$  сделано для удобства) для процессов структурных превращений позволило обнаружить признаки обмена энергией по колебательному сценарию. На это указывали линии постоянных уровней коэффициентов  $\eta$  в виде замкнутых траекторий типа «центр», типичных для периодического движения, и сепаратрис, идущих из «седла» в «седло» (см. рис. 7 а-7 в).

«Седлообразные» сепаратрисы свидетельствует о том, что в деформируемом материале обмен энергией может происходить путем распространения стационарных перепадов или импульсов с конечной шириной фронта – солитонов диссипации.

Проведенные эксперименты показали, что в технологиях ТМО с операциями горячей пластической деформации сталей и сплавов разного химического состава структурные изменения происходят одновременно на разных масштабных уровнях. При определенных режимах сжатия взаимодействие дефектов кристаллического строения (подвижных дислокаций и препятствий: примесей, кластеров, наноразмерных выделений и пр.) происходит самоорганизованно с периодическим обменом энергией, что обнаруживается на диаграммах  $\sigma(\varepsilon)$  в виде возбуждения автоколебания напряжений.

### **Библиографический список:**

1. Горынин, И.В. Исследования и разработки ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в области конструкционных наноматериалов / И.В. Горынин // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 3. – С. 36-57.
2. Панин, В.Е. Современные проблемы пластичности и прочности твердых тел / В.Е. Панин // Известия вузов. Физика. – 1998. – Т. 41. – № 1. – С. 7-34.

3. **Зуев, Л.Б.** Пространственно-временное упорядочение при пластическом течении твердых тел / Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, Б.С. Семухин // Успехи физики металлов. – 2002. – Т. 3. – Вып. 3. – С. 237-304.
4. **Криштал, М.М.** Неустойчивость и мезоскопическая неоднородность пластической деформации (аналитический обзор) / М.М. Криштал. Часть I. Феноменология зуба текучести и прерывистой текучести // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № 5. – С. 5-29; Часть II. Теоретические представления о механизмах неустойчивости пластической деформации // Физическая мезомеханика. 2004. – Т. 7. – № 5. – С. 31-45.
5. **Тушинский, Л.И.** Структурная теория конструктивной прочности материалов / Л. И. Тушинский. – Новосибирск: Изд-во НГГУ, 2004. – 400 с.
6. **Емалетдинов, А.К.** Автоколебательные режимы пластической деформации металлов при гелиевых температурах / А.К. Емалетдинов // Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 91. – № 4. – С. 3-9.
7. **Барахтин, Б.К.** Периодичность структурных изменений при ротационной пластической деформации / Б.К. Барахтин, В.И. Владимиров, С.А. Иванов, И.А. Овидько, А.Е. Романов // Физика металлов и металловедение. – 1987. – Т. 63. – Вып. 6. – С. 1185-1191.
8. Hot Working Guide A Compendium of Processing Maps / ed. by Y.V.R.K. Prasad, S. Sasidhara. – Department of Metallurgy Indian Institute of Science: Bangalore, 2004. – 560 p.
9. **Варгасов, Н.Р.** Оптимизация температурно-скоростных режимов пластической деформации по критерию диссипации механической энергии / Н.Р. Варгасов, В.В. Рыбин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1999. – № 9. – С. 52-56.
10. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Физико-аналитические методы исследования металлов и сплавов. Неметаллические включения: Справочник / Б.К. Барахтин, А.М. Немец; под. ред. Б.К. Барахтина. – СПб: Изд-во НПО «Профессионал», 2006. – 490 с.
11. **Штремель, М.А.** Прочность сплавов. Часть 2. Деформация / М.А. Штремель. – М.: МИСИС, 1997. – 527 с.

УДК 538.911

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ $sp^2$ И $sp^3$ ФАЗ ИЗ СЛОЕВ ГРАФЕНА $L_{4-8}$

Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев

Челябинский государственный университет,  
454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных 129  
belenkov@csu.ru

**Аннотация:** В работе проведено модельное исследование углеродных соединений, которые могут быть получены в результате частичной сшивки слоев графена  $L_{4-8}$ . Установлено, что при частичной сшивке и последующей геометрической оптимизации слоев графена  $L_{4-8}$  получаются только алмазоподобные фазы или исходные слои графена  $L_{4-8}$ .

**Ключевые слова:** *углерод, алмаз, графен, кристаллическая структура.*

Гибридные углеродные фазы состоят из атомов углерода в состояниях с различной гибридизацией [1-3]. Интерес к  $sp^2 + sp^3$  гибридным фазам связан с тем, что такие соединения должны обладать жесткой трехмерносвязанной структурой, и могут найти широкое применение в качестве конструкционных материалов. Исследования, проведенные в последние годы, позволили теоретически предсказать и экспериментально синтезировать ряд  $sp^2 + sp^3$  фаз [1]. Вероятно, что помимо исследованных гибридных фаз может существовать и ряд других структурных разновидностей. Описать и теоретически исследовать структуру всех возможных  $sp^2 + sp^3$  фаз можно по классификационной схеме и модельному механизму получения структур, предложенному в работах [2,3].

Согласно модельной схеме получения структуры любых углеродных соединений их можно получать в результате сшивки и совмещения структурных предшественников, в которых атомы находятся в состояниях с координационным числом на единицу меньшим, чем у искомой структуры [2,3]. Гибридные  $sp^2 + sp^3$  фазы можно получить при частичной сшивке структурных предшественников, в которых атомы находятся в трехкоординированном состоянии (т.е. состояниях  $sp^2$  гибридизации). При частичной сшивке часть атомов не будет образовывать новые связи и останутся в  $sp^2$  гибридизованных состояниях, другая часть атомов образует по одной дополнительной связи и перейдет в состояние  $sp^3$  гибридизации. В результате получится структура гибридного  $sp^2 + sp^3$  соединения. В качестве структурных предшественников для получения  $sp^2 + sp^3$  фаз можно использовать фуллереноподобные кластеры, углеродные нанотрубки, графеновые слои и 3D-графитовые фазы [2,3]. В

данной работе была исследована возможность получения гибридных фаз из графеновых слоев  $L_{4-8}$ .

Слой  $L_{4-8}$  был выбран в качестве структурного предшественника, так как он является, наряду со слоем гексагонального графена, одной из основных структурных разновидностей графена [4-6]. Основные структурные разновидности углеродных соединений состоят из атомов углерода в кристаллографически эквивалентных состояниях и должны быть наиболее устойчивыми, по сравнению с соединениями, в которых атомы находятся в неэквивалентных позициях [2,3]. Графеновые слои  $L_{4-8}$  состоят из трехкоординированных ( $sp^2$ -гибридизированных) атомов углерода, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях. Геометрически оптимизированная структура слоя  $L_{4-8}$  изображена на рис. 1.

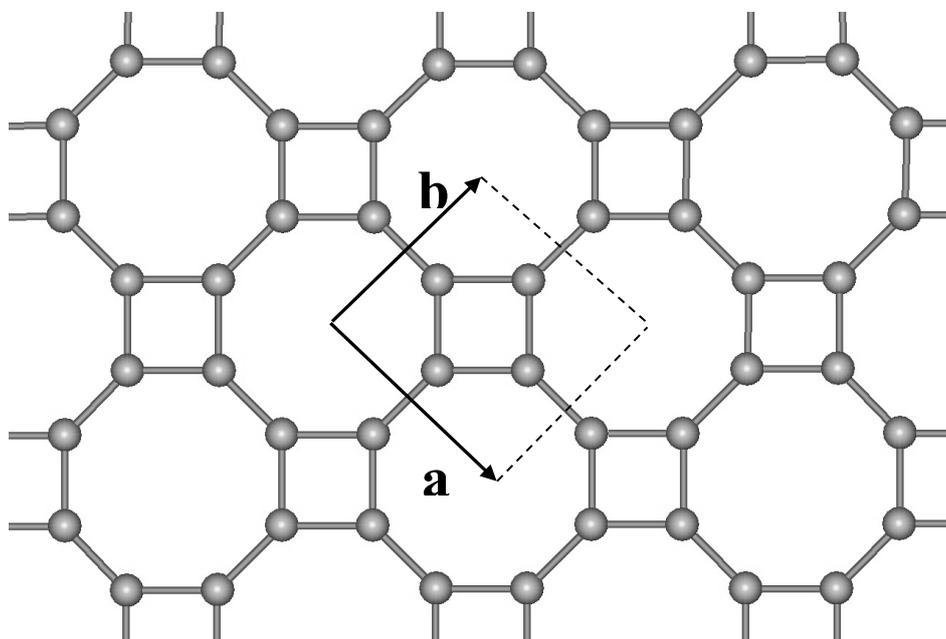


Рис. 1. Графеновый слой  $L_{4-8}$  и его элементарная ячейка.

Гибридные  $sp^2 + sp^3$  фазы из графеновых слоев  $L_{4-8}$  получали по следующей схеме. Каждый атом графенового слоя  $L_{4-8}$ , находящийся в трехкоординированном состоянии, может образовать дополнительную ковалентную связь. Дополнительная связь может быть образована с атомами соседнего графенового слоя. Поэтому для получения гибридных фаз брали стопки графеновых слоев  $L_{4-8}$  и сшивали некоторые из атомов слоев с атомами соседних слоев. Каждый слой в стопке (т.е. исходном кристалле) имеет два соседних слоя, верхний и нижний. Поэтому каждый атом слоя может образовывать дополнительную связь либо с верхним, либо с нижним слоем. Для описания порядка сшивки слоев обозначим

атомы, сшиваемые с верхним слоем, символом  $A$ , а атомы, сшиваемые с нижним слоем – символом  $B$ . Так как необходимо получить 3D структуру гибридных соединений, то некоторые из атомов в исходных графеновых слоях должны оставаться несшитыми с атомами соседних слоев. Такие атомы будем обозначать символом  $C$ .

Целью работы было описать структуры  $sp^2 + sp^3$  фаз из атомов, находящихся только в двух различных кристаллографически эквивалентных состояниях. Такие структуры могут быть получены только при строго периодическом порядке сшивки графеновых слоев. Периодичность графенового слоя задается элементарной ячейкой. Для периодической сшивки мы должны задать порядок сшивки в пределах одной ячейки и повторить это для всего слоя при периодических трансляциях. Размер элементарной ячейки в слое должен быть выбран так, чтобы число атомов в ней было не менее трех. Только в этом случае возможна сшивка вверх, сшивка вниз и отсутствие сшивки атомов. Для слоя  $L_{4-8}$  элементарная ячейка минимальной площади содержит 4 атома. Следующие по размерам элементарные ячейки содержат 8, 16, 24, 32 и т.д. атомов. Рассмотрим минимальную элементарную ячейку и возможные варианты сшивок. В этой ячейке для получения трехмерной структуры гибридных  $sp^2 + sp^3$  фаз обязательно должны быть атомы трех типов:  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Поэтому возможно всего три варианта сшивки атомов:

- 1) два атома  $A$ , один  $B$  и один  $C$ ;
- 2) два атома  $B$ , один  $A$ , один  $C$ ;
- 3) два атома  $C$ , один  $B$ , один  $A$ .

Для каждого набора возможны по две уникальных комбинации, и всего возможно 6 уникальных комбинаций (см. рис. 2):  $AABC$ ,  $ABAC$ ,  $BBAC$ ,  $BABC$ ,  $CCAB$ ,  $CACB$ . Из этих комбинаций тождественными являются  $AABC$  и  $BBAC$ , а также  $ABAC$  и  $BABC$ , поэтому остается всего четыре уникальных комбинации (см. рис. 2). Вероятно, из четырех комбинаций эквивалентные позиции в 3D структуре будут только у двух комбинаций:  $CCAB$ ,  $CACB$ . Однако расчеты структуры  $sp^2 + sp^3$  фаз выполним для четырех способов сшивки.

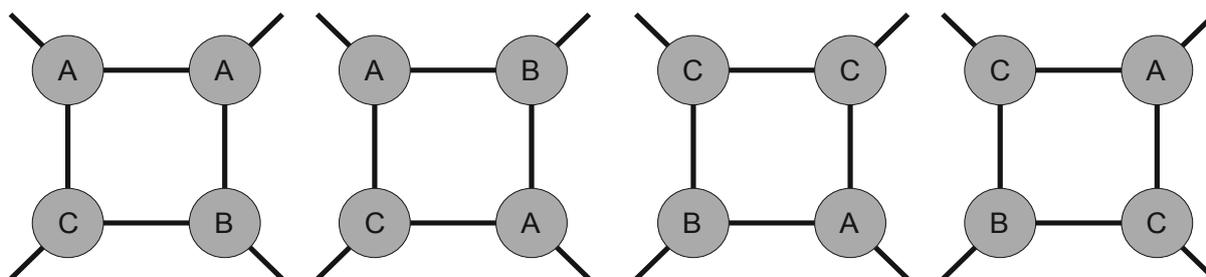


Рис. 2. Возможные комбинации сшивок графеновых слоев  $L_{4-8}$ .

В качестве исходных структур для расчетов брали кластеры, полученные в результате частичной сшивки фрагментов графеновых слоев  $L_{4-8}$ . Оборванные углерод-углеродные связи на поверхности кластеров были скомпенсированы атомами водорода. Число атомов углерода в кластерах, использованных для расчета, варьировалось от 1512 до 1650 углеродных атомов. Геометрическая оптимизация структур кластеров была выполнена полуэмпирическим квантово-механическим методом РМЗ (Parametric Method Number 3) [7]. Значения структурных параметров были измерены по методике, описанной в работе [8].

На следующем этапе в центральной части кластеров были выделены элементарные ячейки для каждой из четырех  $sp^2 + sp^3$  фаз, полученных в результате частичной сшивки и последующей геометрической оптимизации. Изображения найденных элементарных ячеек приведены во втором столбце Таблицы 1.

В элементарных ячейках всех фаз содержится по 8 атомов. Кристаллические решетки  $AABC$  и  $CACB$  фаз относятся к моноклинной сингонии, фаза  $ABAC$  – ромбической сингонии,  $CCAB$  фаза – тетрагональной сингонии. Полученные значения длин векторов трансляций и координат атомов в элементарных ячейках были использованы для второго этапа расчетов.

На втором этапе была выполнена геометрическая оптимизация в рамках теории функционала плотности (DFT) при использовании обобщенного градиентного приближения (GGA). Для определения плотности электронных состояний каждой из фаз использовался следующий набор  $k$ -точек:  $12 \times 12 \times 12$ . Для ограничения размерности набора базисных функций значение  $E_{cutoff}$  было принято равным 0,95 кэВ.

В результате выполненных расчетов было установлено, что конечные геометрически оптимизированные структуры, соответствующие минимумам полной энергии не являются структурами гибридных  $sp^2 + sp^3$  фаз.  $AABC$  и  $ABAC$  исходные структуры  $sp^2 + sp^3$  соединений состоявшие из атомов  $sp^2$  и  $sp^3$  в соотношении 1:3 трансформировались в алмазоподобные фазы. Из исходной гибридной фазы  $AABC$  получилась алмазоподобная фаза  $LA7$ , исследованная ранее в работах [9-12] (см. Таблицу 1). Из фазы  $ABAC$  получилась алмазоподобная фаза из четырехкоординированных атомов в неэквивалентных позициях (см. Таблицу 1). Параметры элементарных ячеек алмазоподобных фаз, полученные в результате DFT-GGA, приведены в Таблице 2.  $CCAB$  и  $CACB$  исходные структуры  $sp^2 + sp^3$  соединений, состоявшие из атомов  $sp^2$  и  $sp^3$  в соотношении 1:1, трансформировались исходные графеновые слои  $L_{4-8}$  (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Исходные элементарные ячейки и структуры после оптимизации

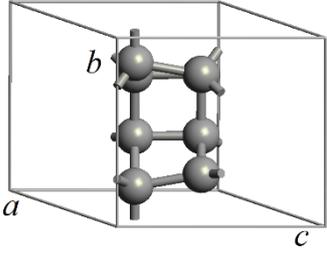
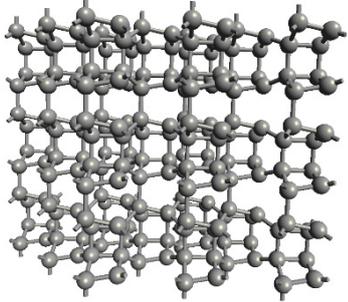
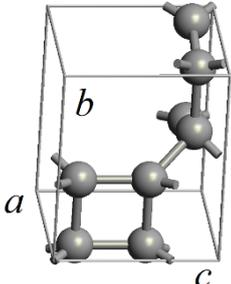
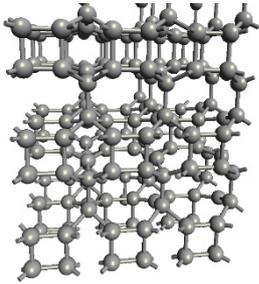
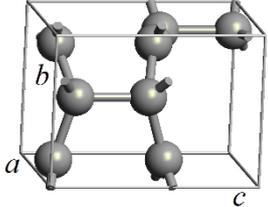
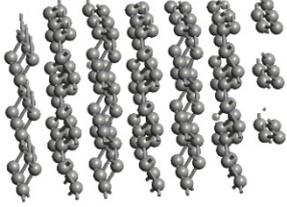
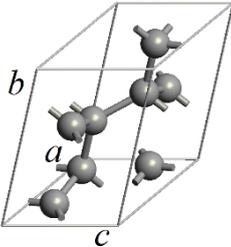
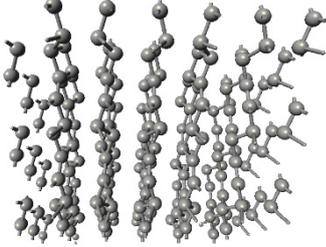
| Порядок сшивки | Исходная ячейка   | Структура после оптимизации  |
|----------------|---|--|
| <i>AABC</i>    |    |    |
| <i>ABAC</i>    |    |   |
| <i>CCAB</i>    |  |  |
| <i>CACB</i>    |  |  |

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек алмазоподобных фаз

| Фазы        | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $\alpha, ^\circ$ | $\beta, ^\circ$ | $\gamma, ^\circ$ | Сингония    |
|-------------|---------------|---------------|---------------|------------------|-----------------|------------------|-------------|
| <i>AABC</i> | 3,487         | 4,443         | 4,868         | 90               | 134,3           | 90               | Моноклинная |
| <i>ABAC</i> | 3,405         | 4,49          | 3,575         | 90               | 90              | 90               | Ромбическая |

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что получить гибридные алмазоподобные фазы в результате частичной сшивки графеновых слоев  $L_{4-8}$  нельзя. Модельно полученные фазы при геометрической оптимизации трансформируются в алмазоподобные фазы либо в исходные графеновые слои.

### Библиографический список:

1. **Беленков, Е.А.** Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 169 с.
2. **Беленков, Е.А.** Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 8. – С. 1640-1650. [**Belenkov, E.A.** Classification of structural modifications of carbon / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // *Physics of the Solid State*. – 2013. – V. 55. – I. 8. – P. 1754-1764.]
3. **Belenkov, E.A.** Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // *New Carbon Materials*. – 2013. – V. 28. – I. 4. – P. 273-282.
4. **Коченгин, А.Е.** Структурные разновидности графеновых слоев и кристаллов на их основе / А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 270-277.
5. **Мавринский, В.В.** Структура полиморфных разновидностей графиновых слоев / В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // *Вестник ЧелГУ. Физика*. – 2013. – Вып. 25 (315). – С. 31-39.
6. **Коченгин, А.Е.** Моделирование трёхмерной структуры кристаллических разновидностей графена / А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // *Вестник ЧелГУ. Физика*. – 2013. – Вып. 25 (315). – С. 40-47.
7. **Stewart, J.J.P.** Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method / J. J.P. Stewart // *Journal of Computational Chemistry*. – 1989. – V. 10. – I. 2. – P. 209-220.
8. **Грешняков, В.А.** Структура алмазоподобных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – Т. 140. – Вып. 1(7). – 2011. – С. 99-111. [**Greshnyakov, V.A.** Structures of Diamond-like Phases / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2011. – V. 113. – I. 1. – P. 86-95].
9. **Грешняков, В.А.** Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз: монография / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин. – Челябинск: Издательство ЮУрГУ, 2012. – 150 с.
10. **Belenkov, E.A.** Novel carbon diamond-like phases LA5, LA7 and LA8 / E.A. Belenkov, M.M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov // *Diamond and Related Materials*. – 2014. – V. 50. – P. 9-14.
11. **Belenkov, E.A.** New polymorphic types of diamond / V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2014. – V. 55. – I. 3. – P. 409-417.
12. **Беленков, Е.А.** Алмазоподобные фазы, получаемые из графеновых слоев / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57. – Вып. 3. – С. 192-199.

УДК 538.915+541.7/.73

## РАСЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГРАФЕНА

Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин

Челябинский государственный университет  
454001, Россия, Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129  
belenkov@csu.ru

**Аннотация:** В работе методом DFT выполнены расчеты геометрически оптимизированной структуры слоев графена  $L_6$ ,  $L_{3-12}$ ,  $L_{4-8}$ ,  $L_{4-6-12}$ , а также рассчитана их зонная структура.

**Ключевые слова:** графен, политипизм, зонная структура, моделирование.

К графенам относят углеродные соединения со слоевой структурой в которых атомы углерода находятся в трехкоординированном состоянии ( $sp^2$ -гибридизированное состояние) [1-3]. Возможно существование четырех основных разновидностей графена  $L_6$ ,  $L_{3-12}$ ,  $L_{4-8}$ ,  $L_{4-6-12}$ , в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях [2-4]. Экспериментально в настоящее время получены только слои графена  $L_6$ . Остальные полиморфные разновидности слоев графена пока что исследуются теоретически [1, 4-6]. Графеновые слои в природе стремятся сформировать кристаллы, в которых слои располагаются параллельно друг другу и связаны между собой ван-дер-ваальсовыми связями. Структура таких кристаллов, состоящих из слоев  $L_6$ ,  $L_{3-12}$ ,  $L_{4-8}$ ,  $L_{4-6-12}$  была рассчитана в работах [4, 5]. В данной работе на основе найденных ранее структурных параметров кристаллов полиморфных разновидностей графена была рассчитана их электронная структура.

Расчет геометрически оптимизированной кристаллической структуры слоев и электронной структуры фаз был выполнен в рамках теории функционала плотности (DFT) при использовании обобщенного градиентного приближения (GGA). Для каждой из фаз при расчете плотности электронных состояний использовался набор  $k$ -точек:  $8 \times 8 \times 8$ . Размерность набора базисных функций ограничивалось значением  $E_{cutoff}$ , равным  $70 Ryd$ . Межслоевые расстояния в кристаллах были рассчитаны методом атом-атомного потенциала, описанной в работах [4, 5, 7-10].

В результате расчетов, выполненных методом DFT-GGA была найдена геометрически оптимизированная структура графеновых слоев четырех основных разновидностей (см. рис. 1). Для каждого слоя были определены элементарные ячейки и найдены длины межатомных связей, углы между связями, численные значения которых приведены в Таблице 1. Значения рассчитанных параметров незначительно (менее 1%) отличаются

от аналогичных величин, полученных полуэмпирическими квантово-механическими методами в работах [4, 5].

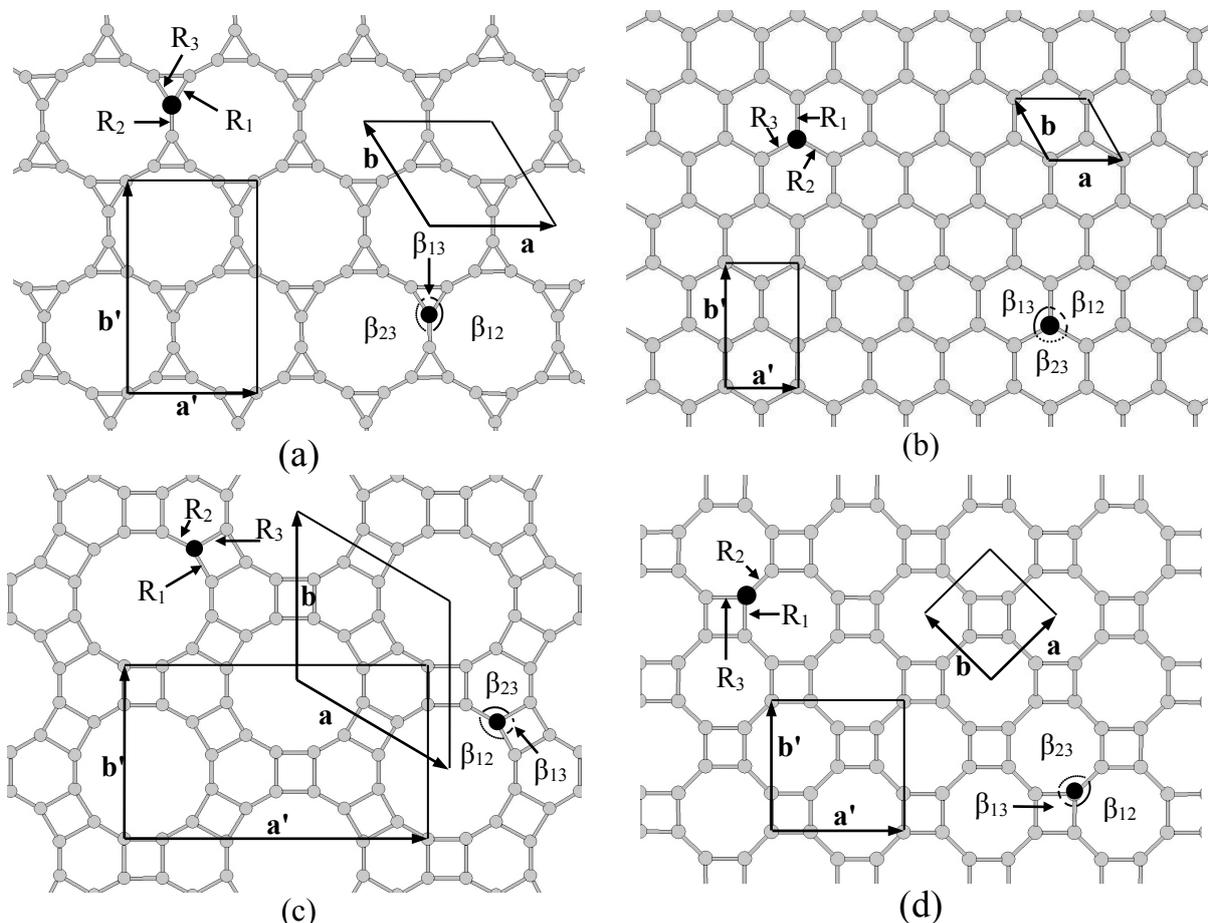


Рис. 1. Геометрически оптимизированные структуры полиморфных разновидностей графена: (a) –  $L_{3-12}$ , (b) –  $L_6$ , (c) –  $L_{4-6-12}$ , (d) –  $L_{4-8}$ .

Таблица 1. Длины межатомных связей и углы между ними в графеновых слоях, рассчитанные методом DFT-GGA

| Структурные параметры | Графеновые слои |           |            |              |
|-----------------------|-----------------|-----------|------------|--------------|
|                       | $L_6$           | $L_{4-8}$ | $L_{3-12}$ | $L_{4-6-12}$ |
| $R_1, \text{Å}$       | 1,436           | 1,477     | 1,448      | 1,484        |
| $R_3, \text{Å}$       |                 |           |            | 1,481        |
| $R_2, \text{Å}$       |                 |           |            | 1,376        |
| $\beta_{13}, ^\circ$  | 120             | 90        | 60         | 90           |
| $\beta_{12}, ^\circ$  |                 | 135       | 150        | 150          |
| $\beta_{23}, ^\circ$  |                 |           |            | 120          |

Межатомные расстояния и углы между связями были использованы для нахождения длин векторов элементарных трансляций графеновых слоев, рассчитанные значения которых приведены в Таблице 2.

Численное значение параметра элементарной трансляции в направлении кристаллографической оси  $c$  было взято из работ [4, 5].

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек кристаллов графена, рассчитанные методом DFT-GGA ( $N$  – число атомов в элементарной ячейке слоя,  $a$  и  $b$  – вектора элементарных трансляций;  $\gamma$  – угол между векторами элементарных трансляций)

| Структурные параметры       | $L_6$   | $L_{4-8}$ | $L_{3-12}$ | $L_{4-6-12}$   |
|-----------------------------|---------|-----------|------------|----------------|
| $N, \text{ ат.}$            | 4       | 8         | 12         | 24             |
| $a(b), \text{ \AA}$         | 2,4711  | 3,4295    | 5,13       | 6,7132         |
| $c, \text{ \AA}$            | 6,7131  | 6,6789    | 6,6033     | 6,6874         |
| $\gamma, ^\circ$            | 120     | 90        | 120        | 120            |
| $Rng$                       | $6^3$   | $4^1 8^2$ | $3^1 12^2$ | $4^1 6^1 12^1$ |
| $E_{total}, \text{ эВ/ат.}$ | -314,67 | -313,55   | -312,44    | -313,29        |

Изображения элементарных ячеек кристаллов графена представлены на рис. 2. Расчет полной удельной энергии приходящейся на один атом выполненный методом DFT-GGA показал, что минимальная энергия – 314,67 эВ, наблюдается для слоев гексагонального графена  $L_6$ . Максимальная энергия  $E_{total} = -312,44$  эВ характерна для графена  $L_{3-12}$ . Из негексагональных разновидностей графена максимальная полная удельная энергия у кристаллов графена  $L_{4-8}$ , которые, по-видимому, должны быть наиболее устойчивыми после кристаллов графита.

Результаты расчета зонной структуры полиморфов графена приведены на рис. 3. Для кристаллов гексагонального графена наблюдается касание валентной зоны в характерных точках  $K$  и  $H$  (см. рис. 3 b), что указывает на металлический характер проводимости, корректность выполненных расчетов и хорошее соответствие экспериментальным данным по проводящим свойствам кристаллов графита. Валентная зона и зона проводимости в кристаллах  $L_{4-8}$  перекрывается в окрестностях точки  $M$  первой зоны Бриллюэна (см. рис. 3 a), т.е. такие кристаллы также должны обладать металлической проводимостью. Касание валентной зоны и зоны проводимости в кристаллах  $L_{4-6-12}$  также как и для кристаллов графита наблюдается в точках  $K$  и  $H$  (см. рис. 3 d), поэтому эти кристаллы должны хорошо проводить электрический ток.

Единственным из полиморфов графена для которого не наблюдается касание или перекрытие валентной и проводящей зон является кристаллы  $L_{3-12}$  (см. рис. 3 с). Ширина запрещенной зоны для полиморфа  $L_{3-12} \sim 0,7$  эВ.

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что три из основных полиморфных разновидностей графена  $L_6$ ,  $L_{4-8}$ ,  $L_{4-6-12}$  должны обладать металлическими свойствами, а полиморф  $L_{3-12}$  – полупроводниковыми.

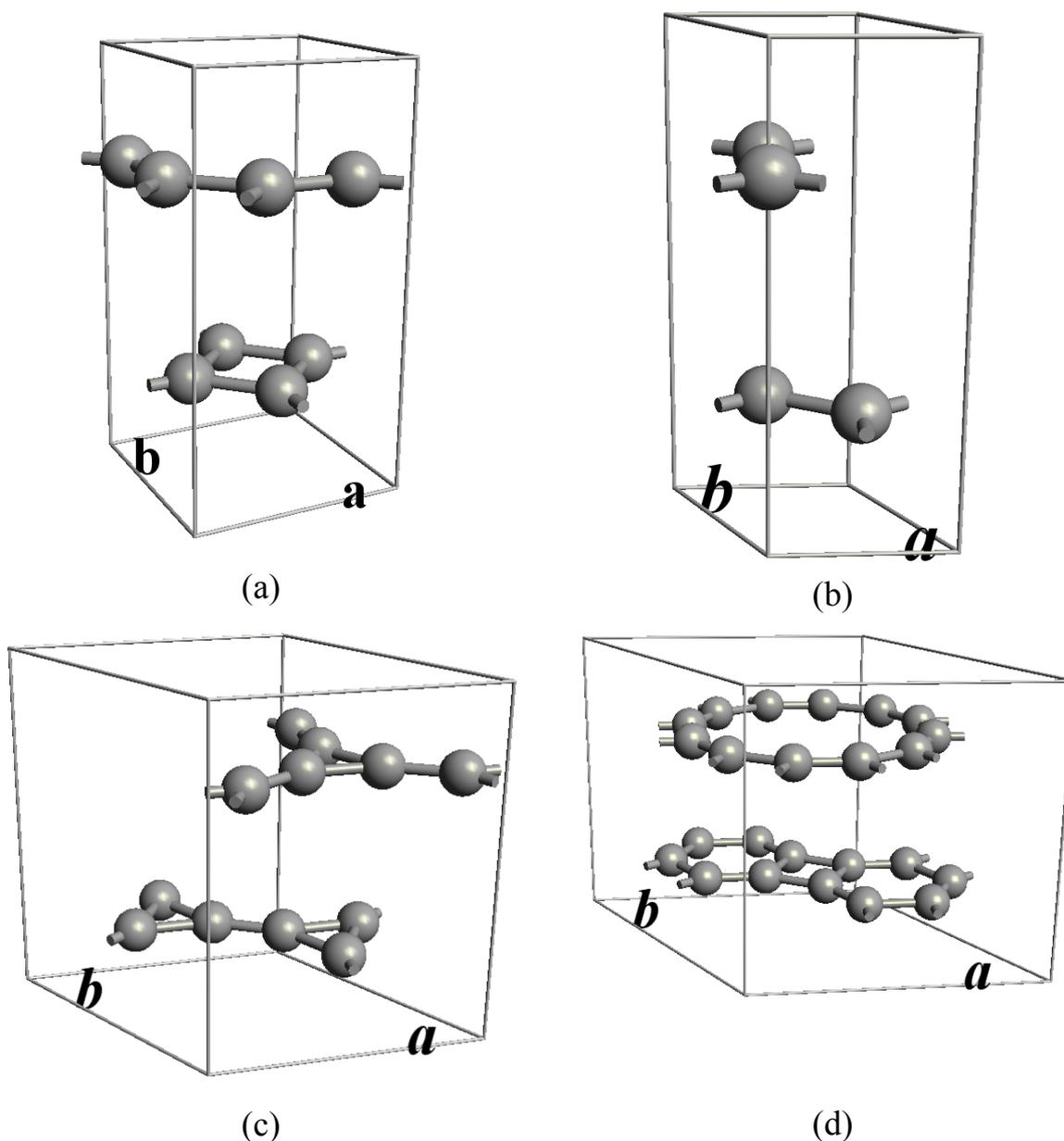


Рис. 2. Элементарные ячейки кристаллов графена сформированных из слоев: (a) –  $L_{4-8}$ , (b) –  $L_6$ , (c) –  $L_{3-12}$ , (d) –  $L_{4-6-12}$ .

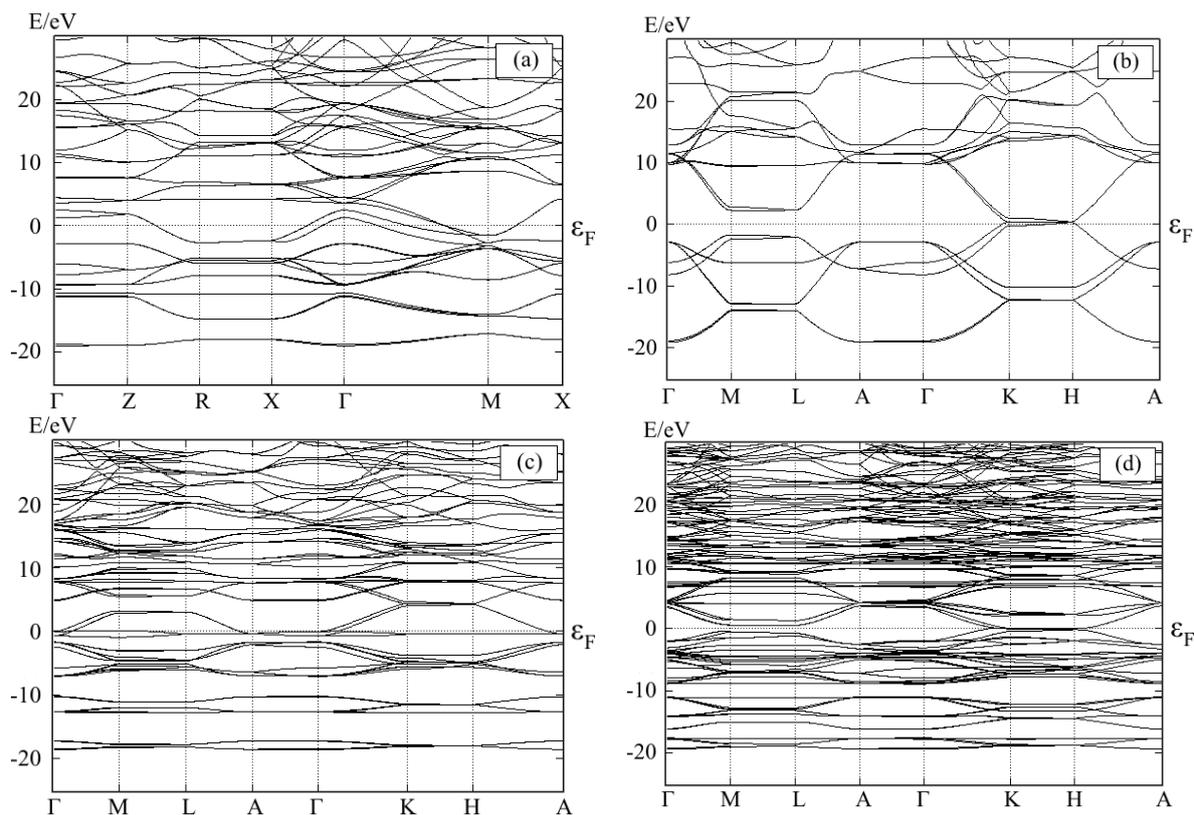


Рис. 3. Зонная структура кристаллов графена сформированных из слоев: (a) –  $L_{4-8}$ , (b) –  $L_6$ , (c) –  $L_{3-12}$ , (d) –  $L_{4-6-12}$ .

### Библиографический список:

1. **Ивановский, А.Л.** Графеновые и графеноподобные материалы / А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 571-605.
2. **Беленков, Е.А.** Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 8. – С. 1640-1650. [**Belenkov, E.A.** Classification of structural modifications of carbon / Е.А. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – I. 8. – P. 1754-1764.]
3. **Belenkov, E.A.** Classification scheme of carbon phases and nanostructures / Е.А. Belenkov, V.A. Greshnyakov // New Carbon Materials. – 2013. – V. 28. – № 4. – P. 273-282.
4. **Коченгин, А.Е.** Моделирование трёхмерной структуры кристаллических разновидностей графена / А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Вестник ЧелГУ. Серия физика. – 2013. – Вып. 25 (315). – С. 40-47.
5. **Коченгин, А.Е.** Структурные разновидности графеновых слоев и кристаллов на их основе / А.Е. Коченгин, Т.Е. Беленкова // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 270-277.
6. **Enyashin, A.N.** Graphene allotropes / A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii // Physica Status Solidi B. – 2011. – V. 248 – № 8. – P.1879-1883.
7. **Беленков, Е.А.** Моделирование процессов графитизации аморфного углерода / Е.А. Беленков, А.И. Шейнкман // Известия высших учебных заведений. Серия «Физика». – 1991. – № 10. – С. 67-69.

8. **Беленков, Е.А.** Формирование структуры графита в мелкокристаллическом углероде / Е.А. Беленков // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 9. – С. 1094-1101. [**Belenkov, E.A.** Formation of graphite structure in carbon crystallites / E.A. Belenkov // Inorganic Materials. – 2001. – V. 37. – № 9. – P. 928-934.]
9. **Беленков, Е.А.** Моделирование процесса формирования кристаллической структуры углеродного волокна / Е.А. Беленков // Кристаллография. – 1999. – Т. 44. – № 5. – С. 808-813. [**Belenkov, E.A.** Modeling of Formation of a Crystal Structure in a Carbon Fiber / E.A. Belenkov // Crystallography Reports. – 1999. – V. 44. – № 5. – P. 749-754.]
10. **Беленков, Е.А.** Структура кристаллов идеального карбина / Е.А. Беленков, В.В. Мавринский // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – № 1. – С. 83-87. [**Belenkov, E.A.** Crystal structure of a perfect carbine / E.A. Belenkov, V.V. Mavrinsky // Crystallography Reports. – 2008. – V. 53. – № 1. – P. 83-87.]

УДК 538.915+541.7/.73

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СЛОЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДВУХ- И ТРЕХКООРДИНИРОВАННЫХ АТОМОВ УГЛЕРОДА

Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов

Челябинский государственный университет  
454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129  
belenkova.te@gmail.com

**Аннотация:** В работе методом теории функционала плотности выполнен расчет электронной структуры пяти основных структурных разновидностей графина:  $\alpha$ -,  $\beta 1$ -,  $\beta 2$ -,  $\gamma 1$ - и  $\gamma 2$ -графина.

**Ключевые слова:** полиморфизм, углерод, графен, графин, электронная структура, моделирование.

Свойства соединений, состоящих только из углеродных атомов, могут изменяться в широком диапазоне. Это связано с тем, что атомы углерода в соединениях могут находиться в состояниях с различной гибридизацией. Кроме основных состояний гибридизации  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  соответствующих электронным конфигурациям углеродных атомов в карбине, графите и алмазе, возможны промежуточные гибридизованные состояния  $sp^m$ ,  $sp^n$  ( $1 < n < 2$ ,  $2 < m < 3$ ) [1-4]. Изменять свойства углеродных материалов возможно в результате синтеза гибридных соединений, состоящих из атомов углерода в состояниях с различной гибридизацией. Возможно существование гибридных соединений четырех основных классов:  $sp + sp^2$ ,  $sp + sp^3$ ,  $sp^2 + sp^3$  и  $sp + sp^2 + sp^3$  [2-4]. Углеродные материалы относящиеся к  $sp + sp^2$  классу, состоят из атомов углерода в двух- и трехкоординированных состояниях и имеют слоевую структуру подобную слоевой структуре графена [5,6]. Соединения из  $sp + sp^2$  гибридизованных атомов имеют в своей структуре фрагменты карбиновых цепочек полииновой (polyune) разновидности, поэтому такие соединения были названы графинами (graphyne) [7].

Теоретические и экспериментальные исследования структуры и свойств графиновых соединений ведутся в течение трех последних десятилетий [8-12]. Однако синтезировать графиновые слои графдиновой (graphdiyne) разновидности, удалось только в 2010 году [13]. Годом позднее были синтезированы графдиновые нанотрубки [14]. Другие структурные разновидности графина пока что не синтезированы. Теоретический анализ, выполненный в работе [12] позволил установить возможность существования новой основной структурной разновидности  $\gamma 2$ -графина. К основным структурным разновидностям относятся соединения, состоящие из атомов с минимальным числом кристаллографически эквивалентных позиций [3, 4]. В случае графина

основными полиморфными разновидностями являются слои содержащие всего две неэквивалентные атомные позиции [12].

Исследования были выполнены для графитовых слоев пяти основных структурных разновидностей:  $\alpha$ -,  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ -,  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -графит, описанных ранее в работе [12]. Эти полиморфные разновидности графита модельно могут быть получены из слоев гексагонального графена при замене углерод-углеродных связей между  $sp^2$ -гибридизированными атомами на карбиновые цепочки. Расчеты геометрически оптимизированной и зонной структуры были сделаны программным пакетом Quantum ESPRESSO [13], в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [14] используя обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximations, GGA) [15]. Плотности электронных состояний определяли используя набор  $k$ -точек:  $12 \times 12 \times 12$ . Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Размерность набора базисных функций была ограничена значением  $E_{cutoff} = 1$  кэВ.

Начальное положение атомов в графитовых слоях брали из работы [12], затем методом DFT рассчитывалась геометрически оптимизированная структура слоев и определялись структурные параметры. Для геометрически оптимизированных слоев далее рассчитывали полную удельную энергию, приходящуюся на один атом ( $E_{total}$ ), а также зонную структуру. Кроме графитовых слоев пяти разновидностей все расчеты были выполнены также для гексагонального графенового слоя – для того чтобы была возможность сопоставить расчетные для теоретически предсказанных структур со структурой которая изучена экспериментально.

На рис. 1 приведены изображения геометрически оптимизированной структуры графенового слоя и пяти основных структурных разновидностей графитовых слоев. Структура всех рассчитанных слоев, соответствующая минимуму полной энергии при температуре близкой к абсолютному нулю (0,01K) оказалась плоской. Кристаллические решетки  $\alpha$ -,  $\beta_1$ - и  $\gamma_1$ -графит гексагональные, а  $\beta_2$ - и  $\gamma_2$ -графитовых слоев косоугольные. Значения длин векторов элементарных трансляций приведены в Таблице 1. Эти значения приблизительно на 1% превышают значения, вычисленные ранее в работе [12] полуэмпирическими квантово-механическими методами. Расчетное значение вектора элементарной трансляции графенового слоя  $L_6 = 2,487\text{\AA}$  на  $0,027\text{\AA}$  превышает экспериментально измеренное значение этого параметра ( $2,46\text{\AA}$  [16]). По-видимому, незначительное ( $\sim 1\%$ ) превышение расчетных значений длин связей и длин векторов трансляций по сравнению с экспериментальными

значениями является особенностью использованного при расчетах метода DFT в приближении GGA.

Рассчитанные значения слоевой плотности графиновых слоев значительно меньше слоевой плотности слоя гексагонального графена (см. Таблицу 1). Так слоевая плотность  $\alpha$ -графина  $0,187 \text{ мг/м}^2$  в два раза меньше плотности слоя гексагонального графена  $0,373 \text{ мг/м}^2$ . Самую высокую плотность из графиновых слоев имеет слой  $\gamma_2$ -графина  $0,322 \text{ мг/м}^2$ .

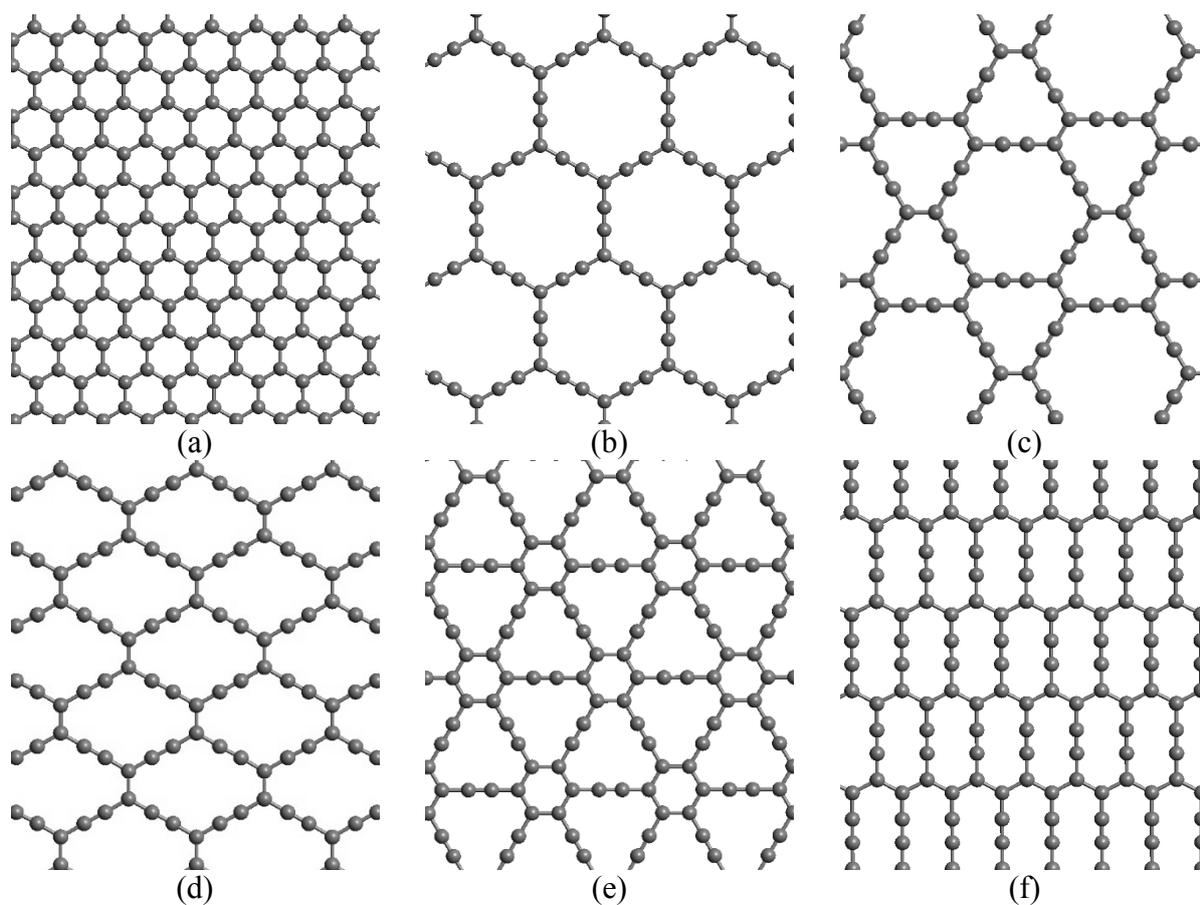


Рис. 1. Геометрически оптимизированная структура слоев: (a)  $L_6$  – графена, (b)  $\alpha$  – графина, (c)  $\beta_1$  – графина, (d)  $\beta_2$  – графина, (f)  $\gamma_1$  – графина, (g)  $\gamma_2$  – графина.

Полная удельная энергия графиновых слоев меньше аналогичного значения гексагонального графена (см. Таблицу 1). При этом наименьшее значение энергии приходящейся на атом  $-156,24 \text{ эВ}$  наблюдается для слоя  $\alpha$ -графина, а наибольшее для  $\gamma$  слоев графина ( $-156,59 \text{ эВ}$  и  $-156,45 \text{ эВ}$  для  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -графин соответственно).

Результаты расчета зонной структуры слоев графина представлены на рис. 2. Для  $\alpha$ -графина, так же как для графенового слоя  $L_6$

наблюдается касание валентной зоны и зоны проводимости в точке К (см. рис. 2 а,b), что указывает на то, что эти соединения можно отнести к металлам.

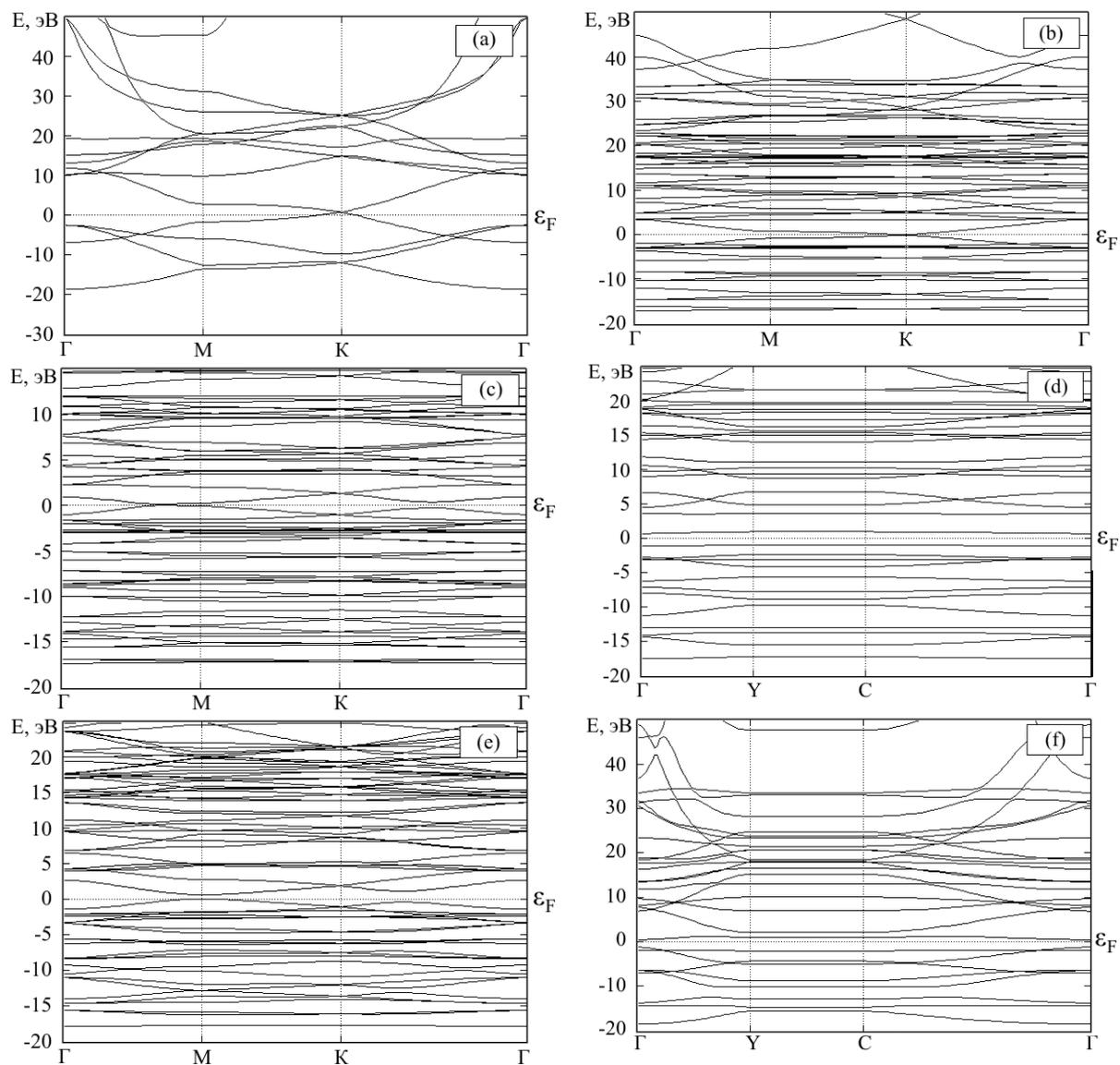


Рис. 2. Зонная структура слоевых соединений: (а)  $L_6$  – графена, (b)  $\alpha$  – графина, (c)  $\beta_1$  – графина, (d)  $\beta_2$  – графина, (f)  $\gamma_1$  – графина, (g)  $\gamma_2$  – графина.

Касание валентной зоны и зоны проводимости имеется также в первой зоне Бриллюэна слоя  $\beta_1$ –графина, но в этом случае точка касания находится на отрезке, соединяющем точки  $\Gamma$  и  $M$  (см. рис. 2 c). Для слоев  $\beta_2$ –,  $\gamma_1$ – и  $\gamma_2$ –графина касаний и перекрытий валентной и проводящей зон в характерных точках первой зоны Бриллюэна или на отрезках их соединяющих не наблюдается. Разница энергий  $\Delta E$  между самой высокой точкой валентной зоны и самой низкой точкой зоны проводимости

составляет 0,6 эВ, 1,7 эВ и 1,9 эВ для слоев  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ - и  $\beta_2$ -графина соответственно, что соответствует ширинам запрещенных зон для полупроводников.

Таблица 1. Структурные параметры и свойства графитовых слоев

| Слой               | $Rng_3$     | $Rng_2$     | $a(b), \text{Å}$ | $\gamma, ^\circ$ | $Z, \text{ат.}$ | $\rho, \text{мг/м}^3$ | $E_{total}, \text{эВ/ат.}$ | $\Delta E, \text{эВ}$ |
|--------------------|-------------|-------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| $L_6$ -графит      | $6^3$       | -           | 2,487            | 120              | 2               | 0,373                 | -157,31                    | 0                     |
| $\alpha$ -графит   | $18^3$      | $18^2$      | 7,030            | 120              | 8               | 0,187                 | -156,24                    | 0                     |
| $\beta_1$ -графит  | $12^2 18^1$ | $12^1 18^1$ | 9,547            | 120              | 18              | 0,228                 | -156,34                    | 0                     |
| $\beta_2$ -графит  | $14^3$      | $14^2$      | 4,936            | 91,2             | 6               | 0,246                 | -156,37                    | 1,9                   |
| $\gamma_1$ -графит | $6^1 12^2$  | $12^2$      | 6,961            | 120              | 12              | 0,286                 | -156,59                    | 0,6                   |
| $\gamma_2$ -графит | $10^3$      | $10^2$      | 4,914            | 149,0            | 4               | 0,322                 | -156,45                    | 1,7                   |

Таким образом, в результате расчетов выполненных методом DFT-GGA найдены значения структурных параметров графитовых слоев пяти основных разновидностей. Установлено, что наиболее устойчивыми структурными разновидностями должны быть  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -графитовые слои – именно для них наблюдается минимальное значение полной энергии приходящейся на один атом. Слои  $\alpha$ - и  $\beta_1$ -графита должны быть проводниками, а  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ - и  $\beta_2$ -графитовые слои – полупроводниками.

### Библиографический список:

1. **Heimann, R.B.** Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Y. Koga // Carbon. – 1997. – V. 35. – I. 10-11. – P. 1654-1658.
2. **Беленков, Е.А.** Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 169 с.
3. **Беленков, Е.А.** Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 8. – С. 1640-1650. [**Belenkov, E.A.** Classification of structural modifications of carbon / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – I. 8. – P. 1754-1764.]
4. **Belenkov, E.A.** Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // New Carbon Materials. – 2013. – V. 28. – I. 4. – P. 273-282.
5. **Ивановский, А.Л.** Графеновые и графеноподобные материалы / А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 7. – С. 571-605.
6. **Enyashin, A.N.** Graphene allotropes / A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii // Phys. Status Solidi B. – 2011. – V. 248. – I. 8. – P. 1879-1883.
7. **Baughman, R.H.** Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing  $sp^2$  and  $sp$  atoms / R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz // Journal of Chemical Physics. – 1987. – V. 87. – I. 11. – P. 6687-6699.

8. **Беленков, Е.А.** Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 1. Структура графанофуллеренов / Е.А. Беленков // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – № 1. – С.12-16.
9. **Беленков, Е.А.** Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 2. Структура графановых нанотрубок / Е.А. Беленков // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – №.1. – С.17-21.
10. **Беленков, Е.А.** Трехмерная структура углеродных фаз, состоящих из  $sp$ - $sp^2$  гибридизированных атомов / Е.А. Беленков, В.В. Мавринский // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2006. – № 2(32). – С. 13-18.
11. **Беленков, Е.А.** Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов / Е.А. Беленков, И.В. Шахова // Физика твердого тела, 2011. – Т. 53. – № 11. – С. 2265-2272. [**Belenkov, E.A.** Structure of carbynoid nanotubes and carbynofullerenes, E.A. Belenkov, I.V. Shakhova // Physics of the Solid State. – 2011. – V. 53. – I. 11. – P. 2385-2392.]
12. **Мавринский, В.В.** Структура полиморфных разновидностей графиновых слоев / В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Вестник Челябинского государственного университета. – 2013. – № 23(316). – С. 31-39.
13. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – I. 39. – P. 395502.
14. **Koch, W.** A chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – 2nd ed. – Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. – 293 p.
15. **Perdew, J.P.** Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko et al. // Physical Review B. – 1992. – V.46. – I. 11. – P. 6671-6687.
16. **Шулепов, С.В.** Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов // Челябинск: Металлургия. – 1990. – 336 с.

УДК 539.25

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НИТРИТА ТИТАНА, НАНЕСЁННОГО НА ПОДЛОЖКУ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Ю.В. Брылкин

*Московский государственный университет Леса  
141005, Московская область, Мытищи-5, ул. 1-я Институтская, 1  
maderator@yandex.ru*

**Аннотация:** На основании снимков, полученных с использованием сканирующего туннельного микроскопа, показано, что фрактальная размерность может служить некоторой универсальной характеристикой поверхности нитрита титана, нанесенного на подложку из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

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

Интерес к улучшению свойств поверхности изделий за счёт нанесения покрытия из нитрита титана ( $TiN$ ) не ослабевает уже несколько десятилетий, из-за относительной дешевизны и безопасности в производстве. Технологии получения наноструктурированных покрытий на основе осаждения  $TiN$  на подложки из различных материалов, позволяющие в широких пределах целенаправленно модифицировать поверхностные свойства конструкционных и инструментальных материалов и достаточно просто применимые к уже готовым изделиями, описаны во многих работах.

Так, в [1] описаны методики проведения экспериментов с использованием ВЧ-плазмотрона. Характеристики полученного покрытия получались с использованием рентгено-фазового анализа (РФА), атомносиловой микроскопии и рамановской спектроскопии. В [2] рассмотрен ряд технологических приемов, обеспечивающих формирование нанопокровов с различными физико-механическими свойствами, необходимыми для нанесения на режущий инструмент и способными решать широкий спектр производственных задач.

В данной работе проведено исследование структуры поверхности нитрита титана (см. рис. 1), полученного осаждением на подложку из нержавеющей стали в установке высокочастотного индукционного нагрева. В качестве исходного продукта используется порошок титана, подмешиваемый в струю плазмообразующего газа (аргона). После прохождения разрядной камеры, где струя плазмотрона приобретает температуру  $\sim 10000K$ , происходит осаждение паров исходных продуктов на поверхности. Так как плазменный поток получается безэлектродным способом, следовательно, отсутствуют паразитные примеси, то можно с

уверенностью говорить об исследовании синтезированного в чистой плазме соединения  $TiN$ .



Рис. 1. Фотография образца нитрита титана, нанесённого на подложку из нержавеющей стали.

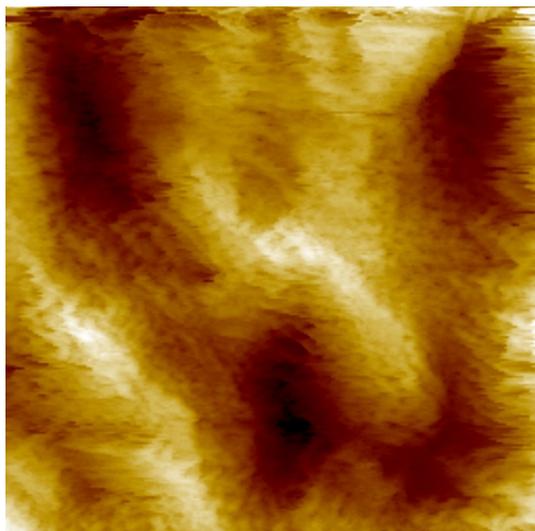
Поскольку для описания структуры поверхности не имеется единой методики, описывающей закономерности формирования структуры на чрезвычайно малых нанометровых уровнях съёмки, то использование теории фракталов представляется наиболее интересным.

Проведённые ранее исследования [3] показали реальную возможность описания фрактальными закономерностями топологии поверхности с достаточной для практических приложений точностью. Методика определения фрактальной размерности на основе данных сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) достаточно полно описана в работе [4].

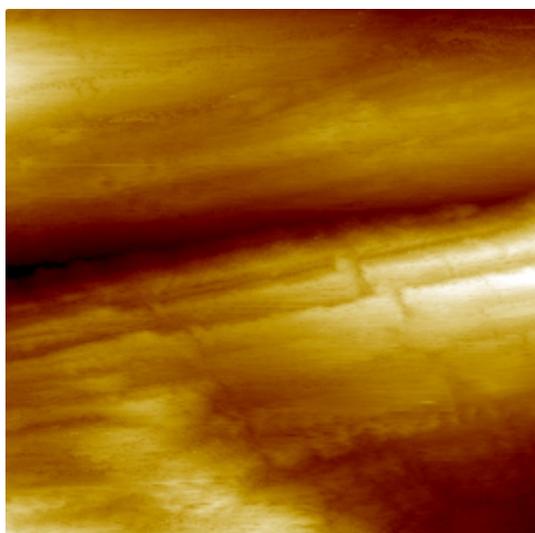
Для приведения в соответствие характеристик напылённого на подложку из нержавеющей стали нитрита титана были отобраны два эквивалентных участвующих в создании покрытия образца – сталь 12Х18Н10Т и сплав ВТ20 (см. рис. 2).

Поверхность исследуемого образца с нанесённым на подложку нитритом титана (см. рис. 3) визуально сильно развита, вследствие чего, традиционно применяемые в профилометрии параметры (шероховатость и прочие) не могут адекватно характеризовать поверхностную геометрию с такой тонкой структурой.

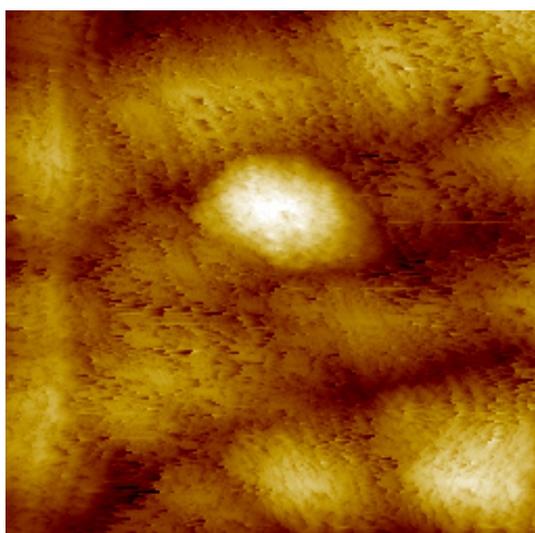
Новый подход, который мы использовали и развили при изучении таких рельефов, заключается в применении метода фрактального анализа, который осуществлялся путём цифровой обработки топограмм поверхностей. И хотя в материаловедении есть уже немало примеров применения этого метода, к изучению нитрита титана он применён впервые.



(a)

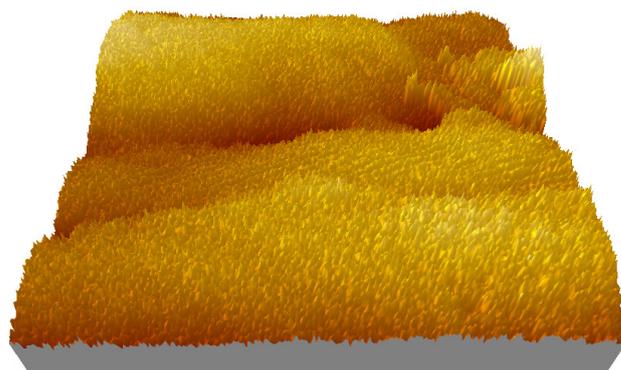


(б)

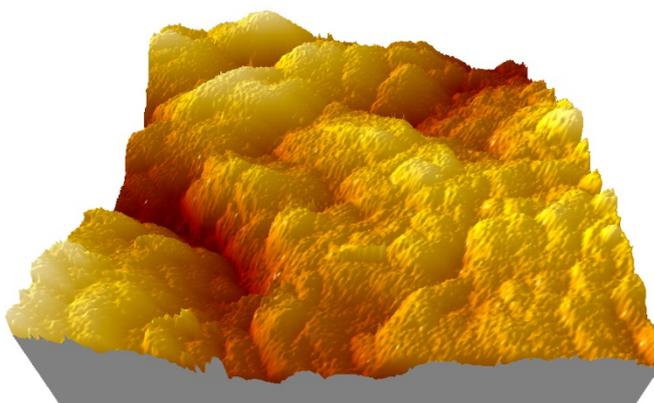


(в)

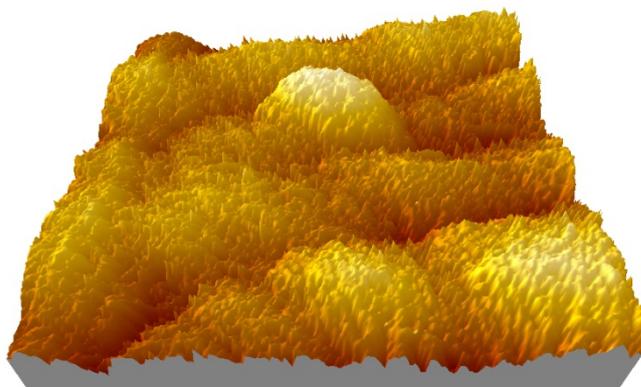
Рис. 2. Снимки поверхностей образцов, полученные с помощью СТМ: а) сталь 12Х18Н10Т, б) сплав ВТ20, в)  $TiN$  на нержавеющей стали.



(а)



(б)



(в)

Рис. 3. Объёмная визуализация снимков поверхности  $TiN$  на подложке из нержавеющей стали: а)  $125 \times 125$  нм, б)  $1 \times 1$  мкм, в)  $4 \times 4$  мкм.

С одной стороны, фрактальная размерность есть показатель, характеризующий степень самоусложнения поверхности. В этом заключается её геометрический смысл. С другой стороны, геометрия поверхности определяется термодинамическими условиями и механизмами роста, и фрактальность становится его физической характеристикой.

Для снижения вероятности ошибки в расчёте фрактальной размерности был получен ряд снимков с различными размерами фрагментов поверхности: от  $8 \times 8$  мкм до  $125 \times 125$  нм. Результаты расчётов

фрактальных размерностей образцов с различными масштабами съёмки сведены в Таблицу 1.

На основе цифровой обработки и фрактального анализа топограмм, мы пришли к выводу, что фрактальность структуры нитрита титана, не является атомарно-гладкой, о чём свидетельствует профиль поверхности, представленный на рис. 4.

Таблица 1. Фрактальная размерность для различных масштабов съёмки

| Фрагмент<br>Образец | 125×125 нм | 500×500 нм | 2×2 мкм | 4×4 мкм | 8×8 мкм |
|---------------------|------------|------------|---------|---------|---------|
| Нержавейка          | 2,57       | 2,7        | 2,79    | 2,82    | 2,71    |
| Титан               | 2,62       | 2,74       | 2,73    | 2,76    | 2,76    |
| TiN на нержавеющей  | 2,52       | 2,6        | 2,63    | 2,55    | 2,53    |

Это легко объяснить трехмерными механизмами формирования (большие тепловые потоки, низкая температура подложки и т.д.), генерирующими структуру с атомно-шероховатым рельефом.

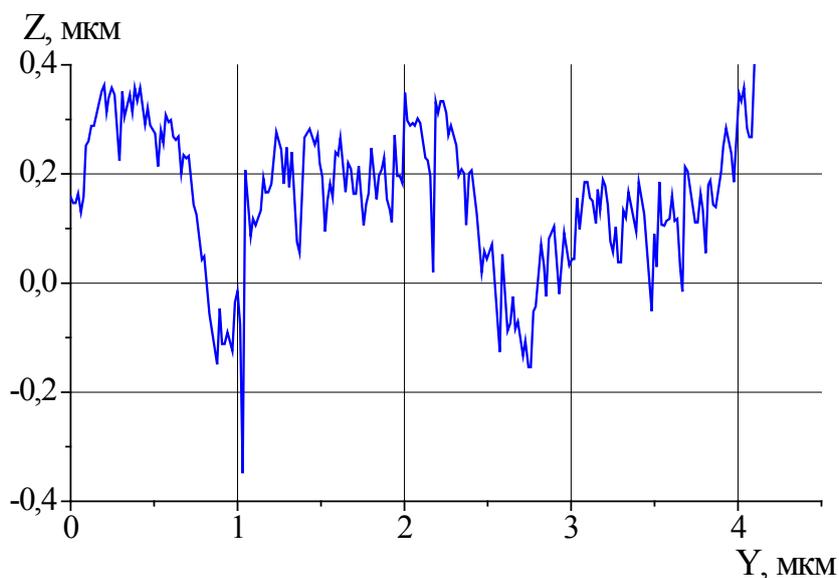


Рис. 4. Профиль поверхности TiN на подложке из нержавеющей стали.

Однако, постепенное наложение частиц нитрита титана приводит к двумерным (сглаживающим рельеф) механизмам роста, благодаря которым фрактальная размерность поверхности нитрита титана несколько ниже ( $D \sim 2,56$ ), чем фрактальная размерность стали 12X18H10T и сплава BT20, у которых, в среднем, фрактальная размерность  $D \sim 2,72$ . Это хорошо видно на рис. 5.

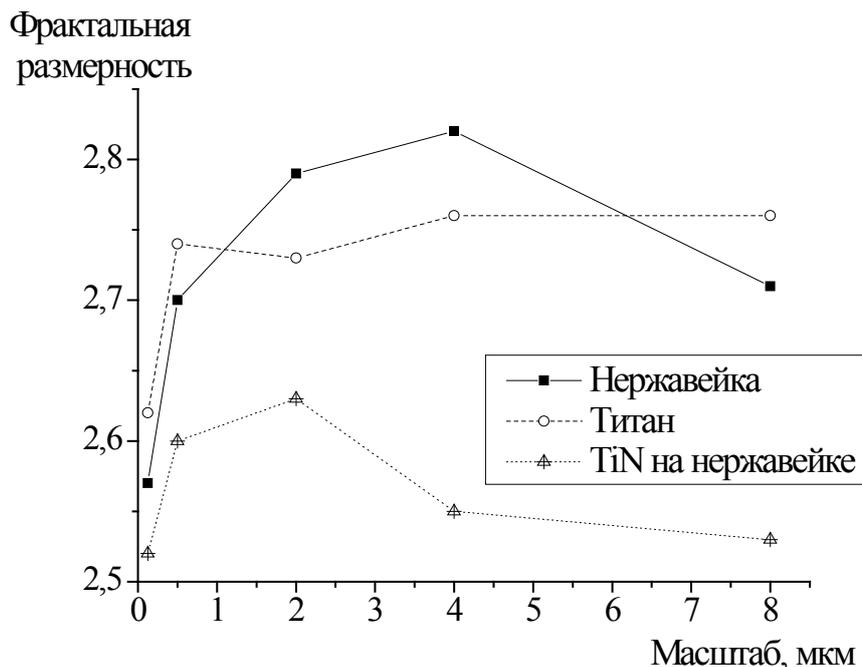


Рис. 5. Изменение фрактальных размерностей относительно масштаба съёмки.

Изменение топографии поверхности, а следовательно, снижение значения параметра  $D$  указывает на осаждение частиц на микродефектах поверхности. Так заполняются дефектные зоны, образованные при предшествующей механической обработке. Поэтому структура поверхности нитрида титана на микроуровнях развивается по абсолютно иным законам.

Топограммы поверхности продемонстрированные на рис. 2 б и рис. 2 в при внимательном рассмотрении обнаруживают два типа зёрен: мелкие ( $\sim 50$  нм) и крупные ( $\sim 1$  мкм), которые представляют собой сросшиеся мелкие зёрна.

Этот эффект, подтверждающий фрактальность структуры, можно объяснить попаданием частиц  $TiN$  на подложку в расплавленном состоянии, вследствие чего происходит теплоотвод вглубь, а кристаллизация происходит с созданием мелкозернистой структуры. С другой стороны, неравновесность среды, обусловленная конструктивным наличием завихрителя газового потока, приводит к укрупнению зёрен.

Надо отметить, что образование мелких зёрен подтверждает [5] повышение прочности и твёрдости, присущее покрытию из нитрида титана.

Таким образом, в настоящей работе успешно применены основные подходы фрактальной геометрии к определению основных параметров, характеризующих микроструктуру покрытия из нитрида титана. Полученные данные могут быть в дальнейшем использованы для задания

структуры поверхности при решении газодинамических задач и задач, связанных с тепломассопереносом.

### **Библиографический список:**

1. **Залогин, Г.Н.** Получение наноструктурированных материалов и покрытий на высокочастотном индукционном плазмотроне / Г.Н. Залогин, М.И. Зимина, А.В. Красильников, Н.Ф. Рудин, Д.Д. Титов // Перспективные материалы. – 2011. – № 11. – С. 19-24.
2. **Волосова, М.А.** Исследование износостойкости концевых твердосплавных фрез с нанопокрытием / М.А. Волосова, А.Р. Маслов // Стружка. – 2012. – № 30. – С. 16-21.
3. **Брылкин, Ю.В.** Моделирование структуры рельефа реальных поверхностей на основе фракталов в аэродинамике разреженных газов / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // Космонавтика и ракетостроение. – 2014. – № 3(76). – С. 22-28.
4. **Брылкин, Ю.В.** Соотношение фрактальной размерности и различной шероховатости для образцов меди / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // 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. – 2013. – Вып. 5. – С. 33-38.
5. **Катц, Н.В.** Металлизация распылением / Н.В. Катц, Е.В. Антошин, Д.Г. Вадивасов, Г.Д. Вольперт, Л.М. Камионский. – М.: Машиностроение, 1966. – 200 с.

УДК 532.785

## ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАК ДИССИПАТИВНОЙ ФЛУКТУИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

А.А. Бурцев

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых  
600000, Россия, Владимир, ул. Горького, 87  
murrkiss2009@yandex.ru*

**Аннотация:** В работе рассмотрены процессы самоорганизации при кристаллизации раствора щелочи гидроксида натрия при высыхании капель разного объема на стеклянной подложке. Аналогичные сложные кристаллы возникают при воздействии лазерного излучения на поверхность металлов. Для теоретического описания использована математическая модель поведения нестационарных флуктуаций термодинамических параметров.

**Ключевые слова:** *фазовый переход, кристаллизация, дендритные кристаллы, флуктуации.*

В настоящее время считается, что наиболее перспективные технологии получения органических и неорганических материалов с новыми ранее недоступными характеристиками будут основываться на процессах самосборке наночастиц. Это обусловлено уникальными характеристиками индивидуальных наночастиц, а также возможностью модификации формы и свойств их поверхности для управления взаимодействием, определяющим в процессе самоорганизации архитектуру ансамбля наночастиц [1]. Количество экспериментальных исследований, выполняемых в данной области с использованием как органических, так и неорганических веществ, постоянно растет. Исследование кооперативных процессов при кристаллизации из капли может развить и углубить существующие теоретические представления и открыть новые возможности в прикладных исследованиях. При малом объеме раствора получаются гораздо более неравновесные системы, в которых можно наблюдать новые формы кристаллизации веществ [2]. Фрактальные агрегаты обладают рядом необычных свойств, которые часто невозможно получить традиционными способами.

Эксперименты проводились при температуре 20°C и относительной влажности около 60%. В качестве растворяемого вещества применялась щелочь NaOH с растворимостью 1090 г/л (27,3 М). Были исследованы структуры, полученные при высыхании капель разного объема.

При ненасыщенном растворе морфология не зависит от объема. Наблюдается образование монокристалла. В перенасыщенном растворе ситуация иная: при малом объеме практически все вещество переходит в дендритные звездообразные кристаллы (см. рис. 1, 2).

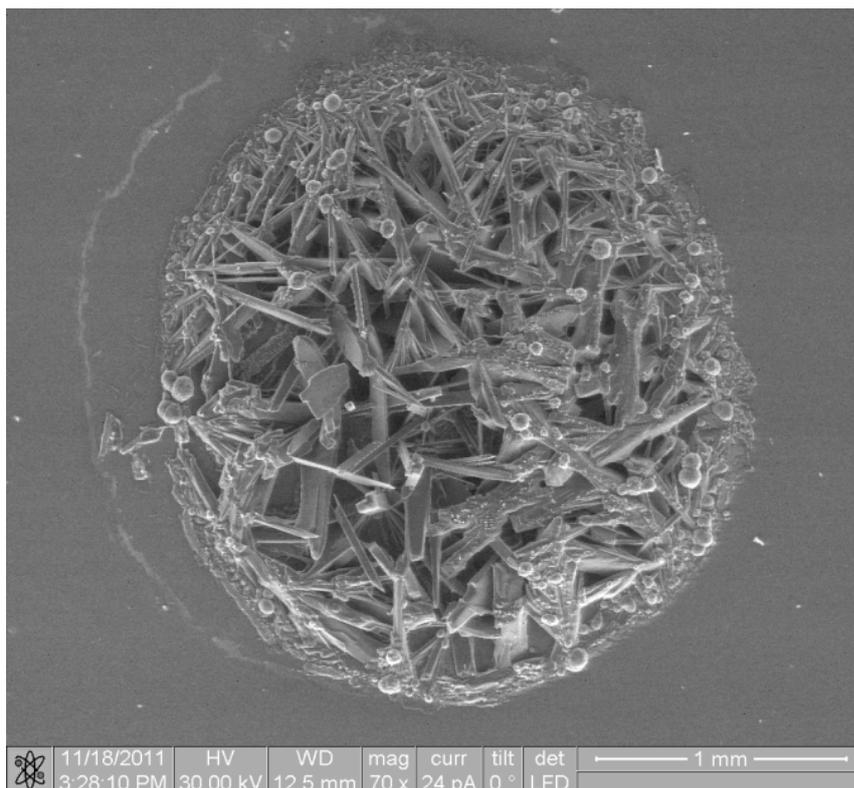


Рис. 1. Кристаллизация в большом объеме перенасыщенного раствора. Размер капли порядка 1 мм.

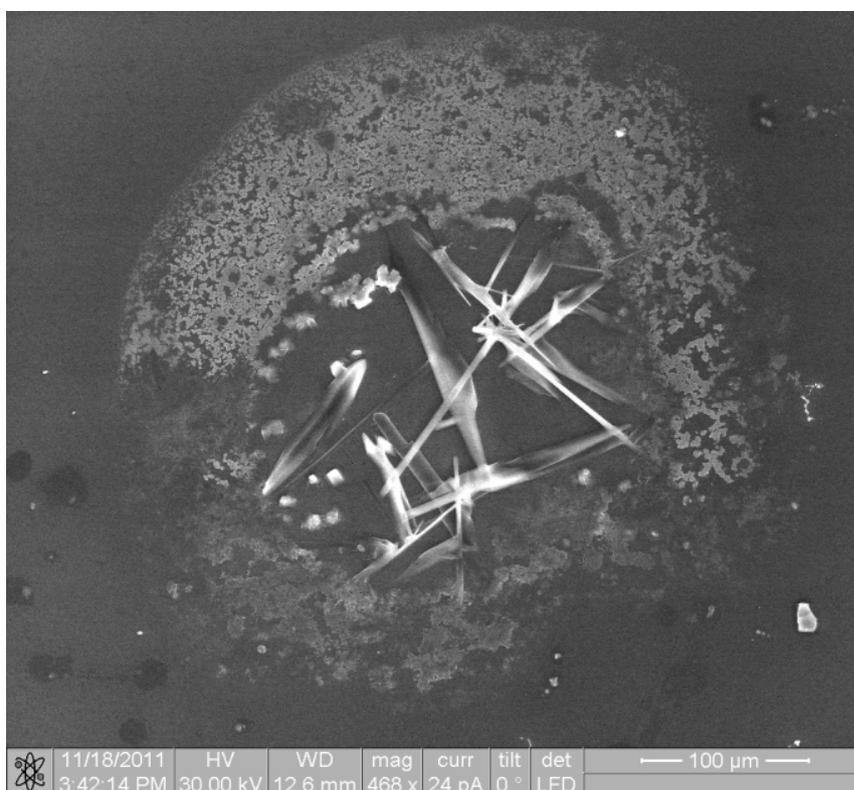


Рис. 2. Кристаллизация в малом объеме перенасыщенного раствора. Размер капли порядка 100 мкм.

На рис. 2 представлен результат кристаллизации  $NaOH$  при малом объеме исходного раствора. Для  $NaOH$  на стекле характерно выпадение в виде небольших звездообразных кластеров, собранных на периферии. Примерный вид кристалла представлен на рис. 3.

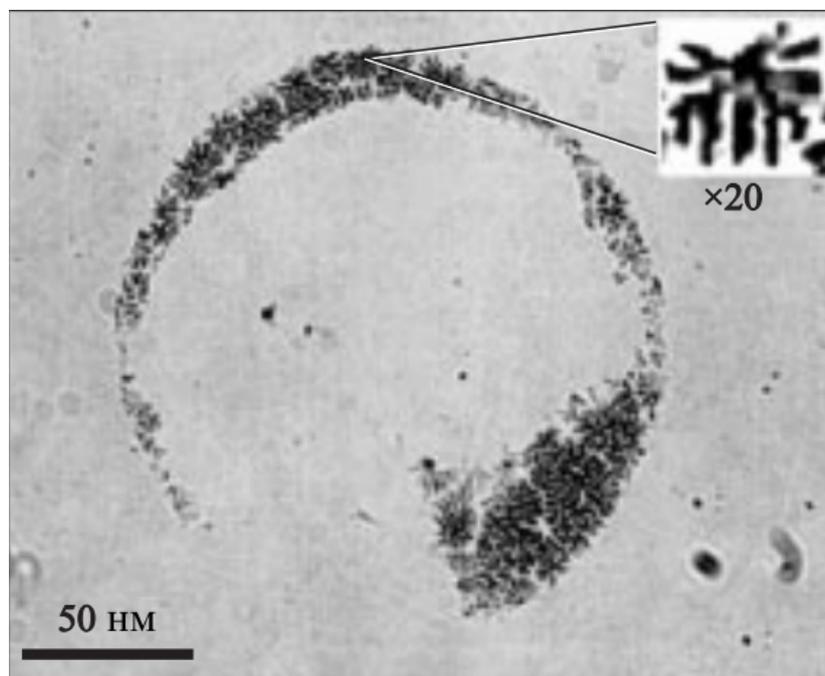


Рис. 3. Примерный вид звездообразного кластера кристаллов щелочи [2].



Рис. 4. Дендритный кристалл на поверхности нержавеющей стали.

Кристаллизация может начаться по мере испарения растворителя еще до достижения состояния пересыщенного раствора в масштабах всей капли лишь за счет локальных микрофлуктуаций концентрации или дефектов (особенностей рельефа) подложки [2]. Для активных веществ, таких как растворы электролитов, это происходит в периферийных областях капли сразу после ее установки на подложку.

Автором также рассмотрены эксперименты по воздействию лазерного излучения на поверхность нержавеющей стали (см. рис. 4). Данные кристаллические образования возникли в результате воздействия лазерного излучения с диаметром пятна 1,6 мм, но не по всей области воздействия, а лишь по краям пятна, занимая примерно половину области воздействия. В центральной части дендритов обнаружено не было. Далее будет проанализирована аналогия кооперативных эффектов при фазовом переходе из раствора щелочи и из расплава стали.

При воздействии лазерного излучения на поверхность стали происходит несколько химических процессов – нагрев, плавление, охлаждение. Согласно представлениям о жидком состоянии стали при небольшом перегреве сравнительно с температурой плавления структура жидкости близка к структуре кристаллов. При кристаллизации чистых веществ, когда остаются постоянными степень переохлаждения расплава и его состав, а на границе кристаллизации сохраняются равновесные условия, кристалл должен расти в идеально ограниченной форме, присущей данному веществу, а в каждой точке кристалла должна сохраняться периодичность кристаллической решетки [3]. В реальных же сплавах кристаллизация сопровождается появлением структурных несовершенств, и, что особенно характерно для сплавов на железной основе, образованием дендритов. Дендриты представляют собой непрерывную пространственную решетку, у которой от толстого ствола ответвляются ветви первого порядка, от них – второго, затем третьего и т. д. Все ветви имеют почти правильную кристаллографическую ориентацию.

Для математического описания использовалась система уравнений диссипации со связанным поведением флуктуаций плотности и температуры. Подробный вывод данных уравнений рассматривался в работах [4-6]. Итак, введем в рассмотрение две безразмерные независимые функции:

$$u = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}, \quad v = \frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T - T_0}{T_0}.$$

Рассмотрим решение уравнений в весьма важном случае однородного распределения плотности и температуры по объему  $V$ . В

данном случае можно получить выражения для временной динамики функций:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -u + v + s_1 \left( \frac{v^2}{3} + u^2 \right) + \frac{3vu^2}{4} - u^3 - s_1 \left( u^4 + \frac{2u^3v}{5} \right) - u^5 - u^4v,$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u + C_v + s_2 \left( \frac{2uv}{3} - 3C_v v^2 \right) + \frac{u^3}{4} + \frac{C_v v^3}{3} - s_2 \left( \frac{C_v v^4}{4} + \frac{u^4}{10} \right) + \frac{C_v v^5}{5} - \frac{u^4}{5},$$

где  $s_1$ ,  $s_2$  – знаковые функции,  $C_v$  – изохорическая теплоемкость, отнесенная к единице объема.

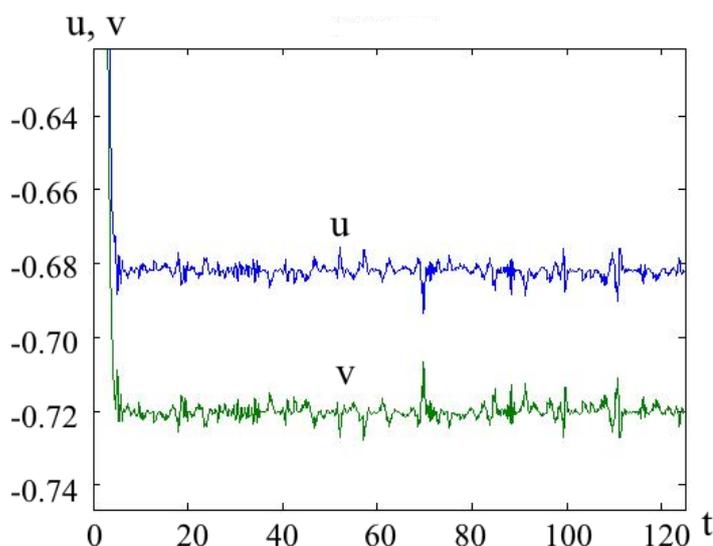


Рис. 5. Динамики функций флуктуаций плотности и температуры во времени в большом объеме.

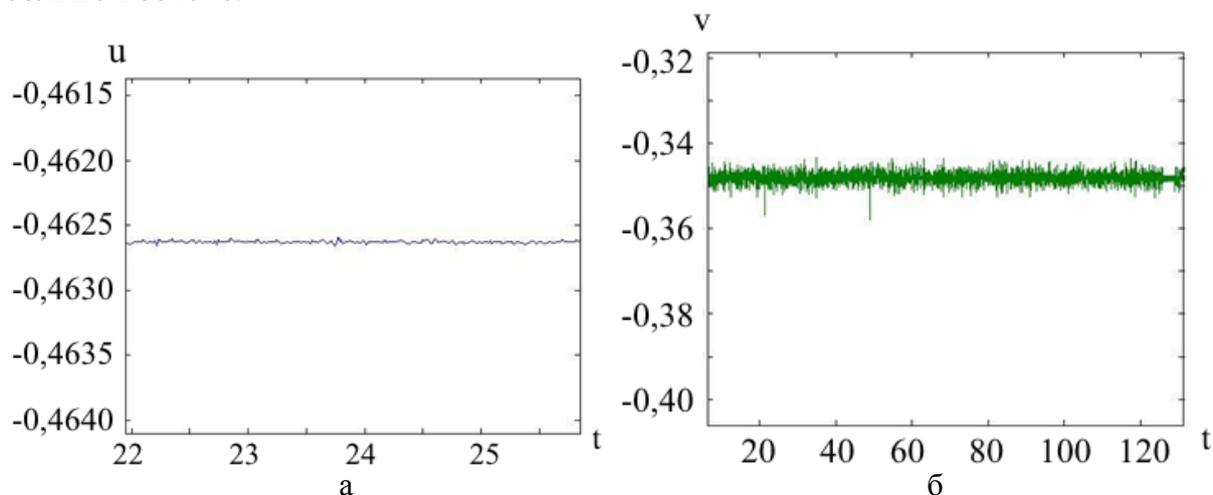


Рис. 6. а) Динамика флуктуаций плотности в малом объеме, б) динамика флуктуаций температуры в малом объеме.

Математическая модель процесса кристаллизации на основе системы уравнений диссипации была реализована в среде MATLAB. В качестве

начальных условий для задачи Коши вводились равновесные значения плотности и температуры. Системы уравнений решались функциями `ode113` и `ode45`. Было проведено численное интегрирование системы для разного значения объема. В первом случае значение  $C_V = c_V / V$  было равно 3, во втором 300. В качестве начального значения переменных были приняты  $u = 0,1$ ,  $v = -0,1$  [4]. Графики временной динамики параметров представлены на рис. 5, 6.

Можно отметить, что как в большом, так и в малом объеме пики функции флуктуаций плотности соответствуют впадинам функции флуктуаций температуры.

Был проведен статистический анализ с целью определить, усиливаются ли определенные типы флуктуаций и каково распределение их значений [5]. По оси абсцисс указано отклонение величины от равновесного значения, по оси ординат – доля каждой флуктуации (сумма всех флуктуаций равна единице).

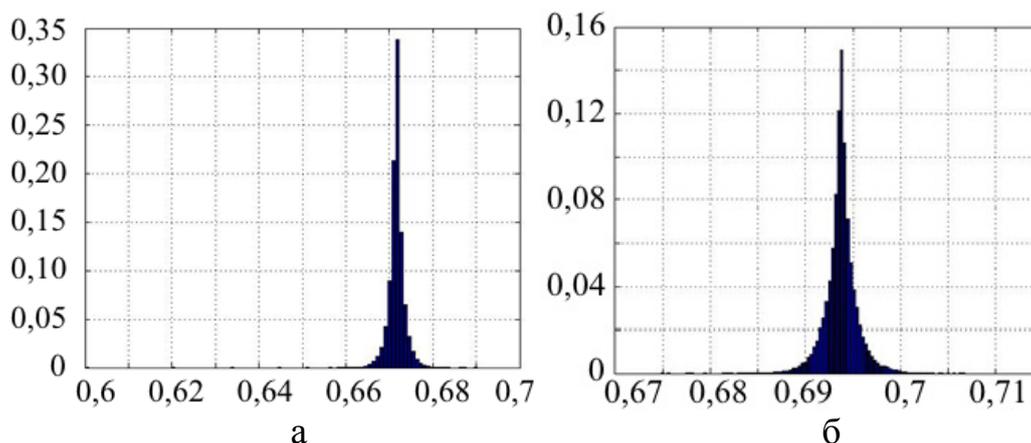


Рис. 7. а) Статистическое распределение флуктуаций плотности при большом объеме, б) Статистическое распределение флуктуаций температуры при большом объеме.

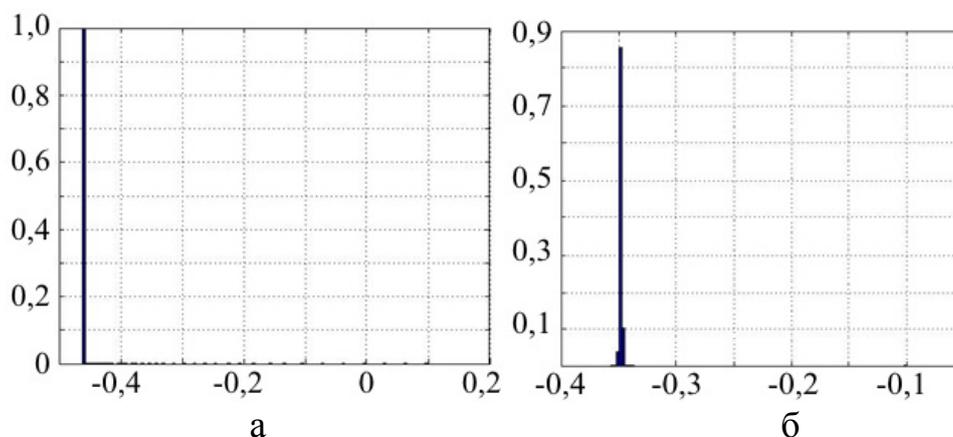


Рис. 8. а) Статистическое распределение флуктуаций плотности при малом объеме, б) Статистическое распределение флуктуаций температуры при малом объеме.

При большом объеме распределение флуктуаций близко к нормальному. Это означает, что центры кристаллизации будут распределены равномерно по всему объему.

В малом объеме наблюдается усиление определенных флуктуаций и их рост. Статистический аспект временного поведения становится важнейшим - характер нового устойчивого состояния зависит от исходной флуктуации. Как было показано неустойчивость может приводить к самым различным новым состояниям. Оказывается, что будущее состояние определяется начальной флуктуацией [7].

При фиксированном моменте времени и в одномерном случае уравнения приобретают вид:

$$\begin{aligned} u'' - kv'' - u + \phi_1(u, v) &= 0, \\ \alpha v'' - ku'' + c_v v + u + \phi_2(u, v) &= 0, \end{aligned}$$

где функции:

$$\begin{aligned} \phi_1(u, v) &= \frac{v^2}{3} + u^2 + \frac{3u^2v}{4} - u^3 - u^4 - 2u^3v - u^5 - u^4v, \\ \phi_2(u, v) &= \frac{2uv}{3} - 3c_v v^2 + \frac{u^3}{4} + \frac{c_v v^3}{3} - \frac{c_v v^4}{3} - \frac{u^4}{2} + \frac{c_v v^5}{3} - \frac{c_v v^4}{4} - \frac{u^4}{2} + \frac{c_v v^5}{5} - \frac{u^5}{5}. \end{aligned}$$

Здесь  $c_v$  – изохорическая теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу,  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $\chi$  – температуропроводность. «Штрихи» означают дифференцирование по безразмерной координате  $\xi = x / \sqrt{\nu t_0}$ , а новый параметр  $\alpha = \chi / \nu$ . В данном случае  $c_v \approx 3 \times 10^{8/2}$ ,  $k = 0,1$ ,  $\alpha = 0,5$  [6]. Это необходимо для получения пространственной динамики флуктуаций. Математическая модель процесса кристаллизации на основе системы уравнений диссипации также была реализована в среде MATLAB.

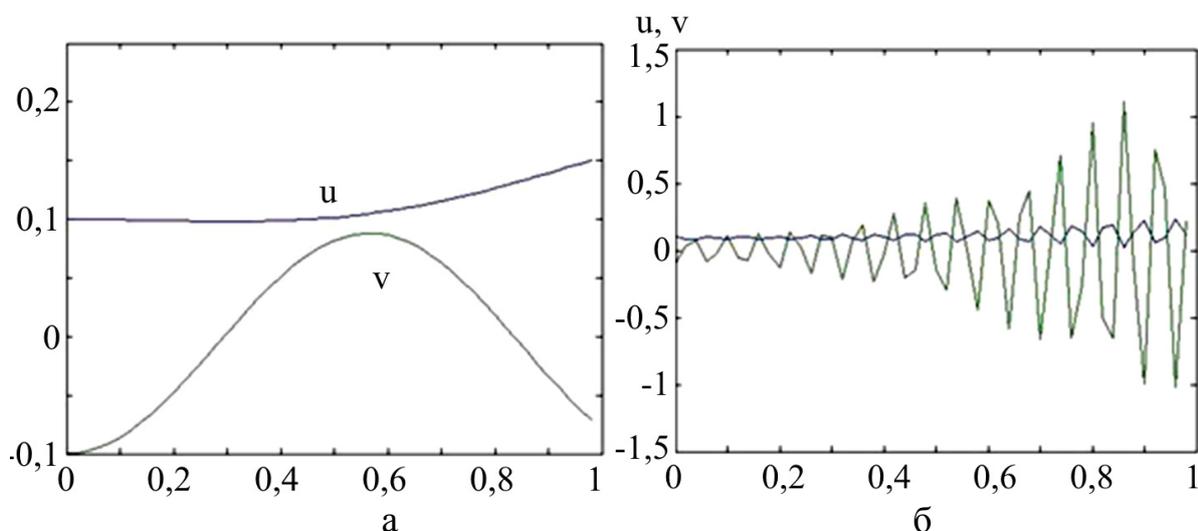


Рис.9. Графики пространственного распределения относительных флуктуаций плотности и температуры в микро- (а) и нанобъеме (б) раствора.

В малом объеме наиболее вероятным распределением зарождения твердой фазы будет распределение по краям капли («ямы» для значений функции  $\nu$  (флуктуации температуры) при «пиках» функции  $u$  (флуктуации плотности)). Данное описание соответствует периферийной картине кристаллизации, рассмотренной в эксперименте.

В работе были рассмотрены эксперименты по получению сложных кристаллических структур из раствора щелочи и расплава стали под действием лазерного излучения. Указано сходство по распределению кооперативных структур (дендритных кристаллов) по периферийной области раствора (расплава). Дано математическое описание процесса фазового перехода через уравнения диссипативной системы с флуктуирующими значениями плотности и температуры. При анализе найдено качественное совпадение результатов расчетов с экспериментами. В частности показано, что в малом объеме раствора (расплава) в неравновесной системе происходит усиление во времени определенного типа флуктуации, что характеризует определенный тип получаемой морфологии. А при анализе пространственного распределения температуры и плотности показано, что наиболее вероятным будет образование кристаллов по периферийной области.

### **Библиографический список:**

1. **Алфимов, М.В.** Имитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц / М.В. Алфимов, Р.М. Кадушников, Н.А. Штуркин и др. // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – № 1-2. – С. 127-133.
2. **Андреева, Л.В.** Закономерности кристаллизации растворенных веществ из микрокапли / Л.В. Андреева, А.С. Новоселова, П.В. Лебедев-Степанов и др. // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – № 2. – С. 22-30.
3. **Николис, Г.** Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
4. **Гладков, С.О.** О флуктуациях в жидкостях и газах / С.О. Гладков, И.В. Гладышев // Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71. – № 3. – С. 1-8.
5. **Климонтович, Ю.Л.** Статистическая физика / Ю.Л. Климонтович. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 608 с.
6. **Гладков, С.О.** Газокинетическая модель теплопроводности гетерогенных веществ / С.О. Гладков // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – № 7. – С. 136-139.
7. **Хакен, Г.** Синергетика / Г. Хакен; пер. с англ. В.И. Емельянова; под ред. Ю.Л. Климонтовича, С.М. Осовца. – М.: Мир, 1980. – 404 с.

УДК 539.893,539.3

### **N-АЛМАЗ: МЕХАНИКА СВЯЗЕЙ**

С.А. Воропаев<sup>1</sup>, А.Ю. Днестровский<sup>1</sup>, Е.А. Подольская<sup>2,3</sup>, Н.В. Душенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГЕОХИ им В.И. Вернадского РАН  
119991, Москва, ул. Косыгина, 19

<sup>2</sup>Институт проблем машиноведения РАН  
199178, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 61

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29  
voropaev@geokhi.ru

**Аннотация:** Приводятся данные по получению n-алмаза в экспериментах с органическими жидкостями при кавитации. Строится механическая модель связей атомов в алмазе с учетом наличия устойчивой ГЦК-структуры углерода.

**Ключевые слова:** алмаз, n-алмаз, ГЦК-углерод, кавитация, потенциал взаимодействия.

Нанофаза углерода, впоследствии названная n-алмаз, была впервые обнаружена в экспериментах по получению тонких пленок углерода [1]. В этой работе было указано на то, что на электронной дифрактограмме, снятой с углеродных нанопленок и ошибочно приписываемой алмазу, присутствуют запрещенные в алмазной кристаллической структуре линии (200) и (220). Была принята гипотеза о гранецентрированном кристалле углерода (ГЦК) с параметром решетки, совпадающим с параметром решетки алмаза  $a = 0,357$  нм.

Впоследствии было проведено много экспериментальных и теоретических исследований n-алмаза [2], в частности в работе [3] было предложено название этой фазы, в [4] было экспериментально показано что параметр решетки этой фазы немного ниже, чем у алмаза: для n-алмаза в этой работе приведены данные от 0,3539 нм до 0,3563 нм и для алмаза от 0,3567 нм до 0,357 нм, погрешность измерений составляла 0,1%. В той же работе [4] приведены данные по плотности, полученные по измеренным спектрам характеристических потерь энергии электронами, которая составляет 1,6 г/см<sup>3</sup> для n-алмаза, что близко к значению плотности ГЦК-структуры углерода, составляющей 1,7 г/см<sup>3</sup> для измеренного параметра решетки. Межплоскостные расстояния  $d$ , полученные на снимках с электронного микроскопа высокого разрешения, составляют для n-алмаза  $d \sim 0,18$  нм, что очень близко к значениям для ГЦК-углерода  $d \sim 0,178$  нм и заметно отличаются от этих размеров для алмаза, для которого  $d \sim 0,126$  нм.

С другой стороны, моделирование из первых принципов ГЦК-структуры углерода показывает неустойчивость этой фазы для параметров

решетки выше, чем  $a = 0,308 \text{ нм}$  [5], что явно противоречит эксперименту. Так было показано [6], что *n*-алмаз, полученный в макроскопических дозах (десятки граммов), по крайней мере метастабилен, и распадается за времена порядка года. Такие результаты подтолкнули массу теоретических исследований, посвященных поиску альтернативной кристаллической структуры *n*-алмаза [2,7], однако, окончательного понимания кристаллической структуры *n*-алмаза на данный момент не достигнуто. Таким образом, модель ГЦК-углерода наиболее хорошо соответствует экспериментальным данным, однако, эта модель не отвечает условиям устойчивости, полученным исходя из первых принципов [2].

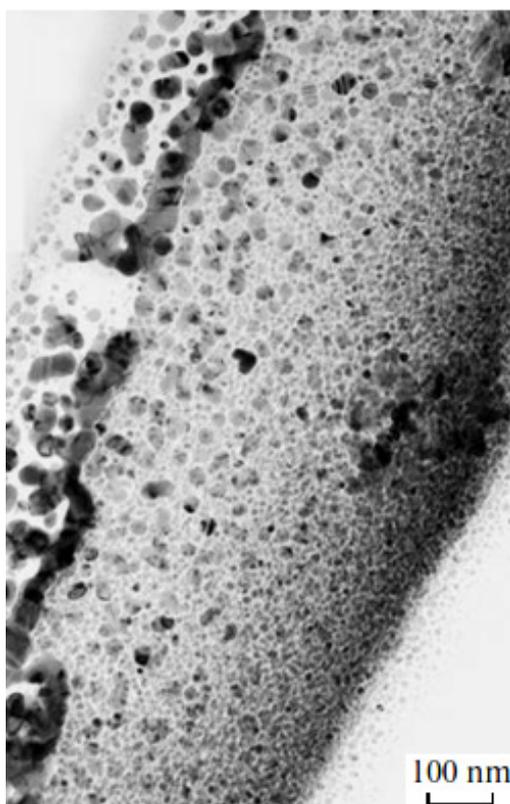


Рис. 1 Наноалмазы, полученные из бензола при кавитации. Фотография сделана на сканирующем электронном микроскопе [9].

В ГЕОХИ РАН под руководством академика Э.М. Галимова экспериментально доказана возможность синтеза алмазной и *n*-алмазной фазы при кавитации в углеродсодержащей жидкости (бензол, толуол, этанол) [8-10]. На рис. 1 показаны фотографии образцов кавитационных наноалмазов, которые представляют собой частицы размером 10–30 нм. В работе [9] указано, что эти частицы представляют собой смесь двух разных кристаллических фаз – обычной алмазной фазы и фазы ГЦК-углерода (*n*-алмаза). Наличие этих двух фаз при кавитации может объясняться неоднородностью давления и температуры при сжатии пузырька и

соответственно различными условиями синтеза углеродных наночастиц. На рис. 2 приведена электронная дифрактограмма характерных образцов *n*-алмаза, для которых присутствуют линии 200, 222 и 240, запрещенные в алмазной решетке. В Таблице 1 приведены данные дифрактограмм, полученных с образцов кавитационного синтеза, из работы [2] и табличные значения для ГЦК решетки с параметром решетки, равном алмазному. Видно очень хорошее совпадение, что показывает наличие *n*-алмаза в продуктах кавитационного синтеза.

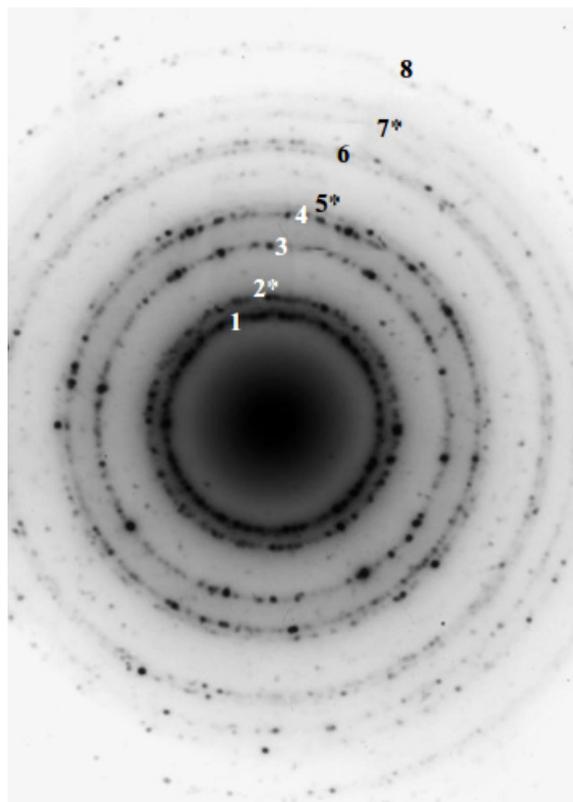


Рис. 2 Электронная дифрактограмма, характерная для *n*-алмаза (просвечивающий электронный микроскоп). Цифры соответствуют номерам линий, приведенным в Таблице 1. Звездочкой отмечены линии, запрещенные в алмазной решетке [9].

Наличие двух фаз в продуктах синтеза позволяет рассмотреть гипотезу непрерывного перехода *n*-алмаз – алмаз путем заполнения соответствующих ячеек (вакансий) в алмазной решетке. Такая модель рассмотрена в [6], где вводится параметр заполнения  $\chi$ , причем  $\chi = 0$  для ГЦК-фазы и  $\chi = 1$  для алмаза, и на основе теории функционала электронной плотности проводится расчёт энергии связи в зависимости от  $\chi$ . Далее мы рассматриваем возможность построения единой модели кристаллических связей алмаза и *n*-алмаза на основе механического подхода, подразумевающую также непрерывный переход одной фазы в другую. В частности, предпринята попытка построения единого закона

взаимодействия, позволяющего описать геометрию и упругие свойства как алмаза, так и ГЦК-углерода.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния по результатам обработки дифрактограмм рис. 2. \* – запрещенные в алмазе линии. Нормировка к плоскости (111)

| Номер линии и плоскость ( <i>hkl</i> ) | Кавитационный алмаз [9], Å | N-алмаз [3], Å | ГЦК-решетка, Å |
|--|----------------------------|----------------|----------------|
| 1                                      | 111                        | 2,06           | 2,06           |
| 2*                                     | 200                        | 1,79           | 1,783          |
| 3                                      | 220                        | 1,26           | 1,261          |
| 4                                      | 311                        | 1,08           | 1,0754         |
| 5*                                     | 222                        | 1,03           | 1,0297         |
| 6                                      | 331                        | 0,821          | 0,818          |
| 7*                                     | 240                        | 0,796          | 0,7976         |
| 8                                      | 422                        | 0,729          | 0,726          |

Для построения модели используются подходы, применявшиеся ранее отдельно к алмазной структуре [11] и к ГЦК решетке некоторых металлов [12] в рамках общего подхода, разработанного в [12] и [13]. Ненаправленные связи, характерные для металлов и для атомов углерода в ГЦК-фазе, моделируются при помощи парных силовых потенциалов, которые зависят только от расстояния между взаимодействующими атомами. Для учета ковалентности связей в алмазе вводится парное моментное взаимодействие, которое в линейном приближении приводит к появлению поперечной жесткости связи в дополнение к силовому полю. Кроме того, моментное взаимодействие будет иметь место только с ближайшими соседями (атомами первой координационной сферы) ввиду того, что ковалентные связи короткодействующие. Также необходимо отметить, что решетка алмаза состоит из двух ГЦК подрешеток, поэтому атомы, лежащие на второй координационной сфере алмаза, образуют ГЦК решетку с примерно тем же параметром, который наблюдается у *n*-алмаза. Таким образом, величина расстояния до первой координационной сферы в *n*-алмазе позволяет пренебречь ковалентностью связи, и в модели остается один параметр, описывающий ковалентность связей в алмазе.

Подбор силового закона взаимодействия проводится в два этапа. Сначала строятся две силы взаимодействия на базе потенциала Ми, обеспечивающие выполнение условий ненапряженности эквивалентной сплошной среды для алмаза и ГЦК-углерода, а также удовлетворяющие экспериментальным данным для компонент тензора жесткости алмаза [14] и модуля объемного сжатия ГЦК-углерода [15], реальным размерам решетки алмаза. После подбора силы и идентификации параметров

необходимо проверить устойчивость эквивалентной сплошной среды для алмаза и ГЦК-углерода. В линейном приближении критерием устойчивости является положительная определенность тензора жесткости [16]. На втором этапе проводится сшивка двух кривых с учетом следующих соображений. Во-первых, график силы взаимодействия должен иметь два минимума (пределы прочности при растяжении), соответствующие алмазной и ГЦК-фазам, между которыми есть барьер, так как, согласно нашей гипотезе [10], в углеродсодержащей жидкости ГЦК-фаза возникает в случае, когда давление и температура не достигают требуемых для получения алмаза значений. Во-вторых, известна теоретическая прочность алмаза [17], а его хрупкость позволяет отождествлять предел прочности при одноосном растяжении с пределом прочности при объемном растяжении, который вычисляется проще [12].

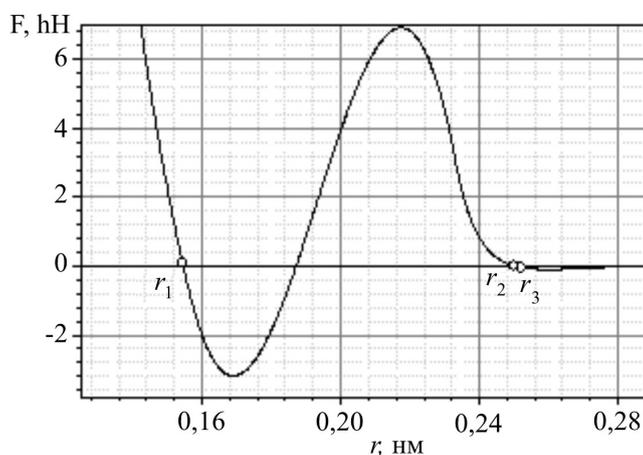


Рис. 3. График зависимости силы взаимодействия от расстояния между атомами для системы алмаз –  $n$ -алмаз. Точки  $r_1$ ,  $r_2$  и  $r_3$  соответствуют координационным сферам взаимодействия алмаза и ГЦК-углерода.

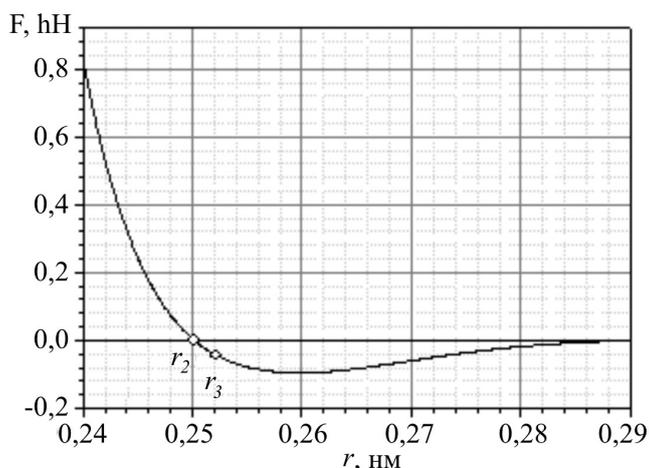


Рис. 4. График зависимости силы взаимодействия от расстояния между атомами для ГЦК-углерода.

Получившаяся в результате процедуры сшивки двух моделей силовая функция взаимодействия атомов в кристалле  $n$ -алмаза представлена на рис. 3 и 4. На рис. 3 представлен полный график зависимости силы взаимодействия  $F$  от расстояния между атомами  $r$ , на рис. 4 показана сила взаимодействия, отвечающая ненапряженному ГЦК-углероду. Сшивка производится кубической параболой с условиями непрерывности функции и ее первой производной. Точка  $r_1 = 0,154$  нм в окрестности первого нуля силовой функции соответствует первой координационной сфере в алмазной структуре, точка  $r_2 = 0,250$  нм (второй ноль) – первой координационной сфере в ГЦК-структуре, а точка  $r_3 = 0,252$  нм – второй координационной сфере в алмазной структуре. Сшивка проводится таким образом, чтобы обеспечить условия на прочность и хрупкость алмаза, за которые отвечают глубина и ширина ямы соответственно. Высота и ширина барьера при таком подходе однозначно определяются глубиной и шириной ямы.

Сила взаимодействия имеет вид:

$$F(r) = \begin{cases} \frac{D^0 N^0 M^0}{(N^0 - M^0) a^0} \left( \left( \frac{a^0}{r} \right)^{N^0+1} - \left( \frac{a^0}{r} \right)^{M^0+1} \right), & r \leq b^0 \\ A_1 r^3 + A_2 r^2 + A_3 r + A_4, & b^0 < r \leq r_m \\ \frac{DNM}{(N-M)a} \left( \left( \frac{a}{r} \right)^{N+1} - \left( \frac{a}{r} \right)^{M+1} \right), & r_m < r \leq b \\ \frac{DNM}{(N-M)a} \left( \left( \frac{a}{r} \right)^{N+1} - \left( \frac{a}{r} \right)^{M+1} \right) \left( 1 - \frac{(r^2 - b^2)^2}{(a_{cut}^2 - b^2)^2} \right)^2 e^{(b-r)}, & b \leq r < a_{cut} \\ 0, & r > a_{cut} \end{cases}$$

где  $D^0 = 5,323 \cdot 10^{-18}$  Дж;  $M^0 = 1,002$ ;  $N^0 = 2,002$ ;  $a^0 = 0,156$  нм;  $b^0 = 0,2318$  нм;  $r_m = 0,233$  нм;  $D = 0,00274 \cdot 10^{-18}$  Дж;  $M = 22,09$ ;  $N = 28,01$ ;  $b = 0,260$  нм;  $a_{cut} = 0,2942$  нм;  $A_1 = 178504,6$ ;  $A_2 = 103470,5$ ;  $A_3 = -19679,04$ ;  $A_4 = 1228,96$ . На микроуровне для первой координационной сферы алмаза усилие в связи  $F_1 = 0,0823$  нН, продольная жесткость связи  $c_1 = 350,17$  Н/м, поперечная жесткость связи  $c_D = 259,91$  Н/м; для второй координационной сферы алмаза усилие в связи  $F_2 = -0,0448$  нН, продольная жесткость связи  $c_2 = 17,05$  Н/м; продольная жесткость связи в ГЦК-углероде  $c_{FCC} = 27,049$  Н/м.

Итак, в экспериментах с кавитацией в органических жидкостях получены две фазы углерода: алмаз и  $n$ -алмаз. Построена механическая модель взаимодействия атомов в кристаллической решетке алмаза и

ГЦК-углерода, учитывающая экспериментальные данные по упругим и прочностным характеристикам алмаза и расчетный коэффициент объемного сжатия ГЦК-углерода. Эта модель корректно описывает геометрию *n*-алмаза и в дальнейшем позволит дать оценку его поведения при нелинейном деформировании.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00625-а).*

### Библиографический список:

1. Палатник, Л.С.  $\gamma$ -углерод / Л.С. Палатник, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев и др. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1984. – Т. 87. – № 3. – С. 914-917.
2. Wen, B. Synthesis and crystal structure of *n*-diamond / B. Wen, J.J. Zhao, T.J. Li // International Materials Reviews. – 2007. – V. 52. – I. 3. – P.131-151.
3. Hirai, H. A new crystalline form of carbon under shock compression / H. Hirai, K. Kondo // Proceedings of The Japan Academy Series B-physical and Biological Sciences. – 1991. – V. 67. – I. 3. – P. 22-26.
4. Konyashin, I. A new hard allotropic form of carbon: Dream or reality? / I. Konyashin, V. Khvostov, V. Babaev et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2006. – V. 24. – I. 1-2. – P. 17-23.
5. Pickard, C.J. Is there theoretical evidence for a metallic carbon polymorph with space group symmetry  $Fm\bar{3}m$  at ambient conditions? / C.J Pickard, V. Milman, B. Winkler // Diamond & Related Materials. – 2001 – V. 10. – I. 12. – P. 2225-2227.
6. Wen, B. Time-evolutional X-ray diffraction of *n*-diamond: An intermediate state between fcc and diamond structure / B. Wen, J.J. Zhao, T.J. Li et al. // Diamond & Related Materials. – 2006. – V. 15. – I. 9. – P. 1323-1328.
7. Baldissin, G. *n*-Diamond: Dynamical stability of proposed structures / G. Baldissin, D.J. Bull // Diamond & Related Materials. – 2013. – V. 34. – P. 60-64.
8. Галимов, Э.М. Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза в процессе кавитации / Э.М. Галимов, А.М. Кудин, В.Н. Скоробогатский и др. // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 395. – № 2. – С. 187-191.
9. Воропаев, С. А. Синтез углерода с гранецентрированной кристаллической решеткой при кавитационном сжатии / С.А. Воропаев, А.Ю. Днестровский, В.Н. Скоробогатский и др. // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 440. – № 3. – С. 326-330.
10. Воропаев, С.А. Особенности синтеза алмазоподобных наночастиц в толуоле при кавитации / С.А. Воропаев, В.М. Шкинев, А.Ю. Днестровский и др. // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 446. – № 4. – С. 388-392.
11. Теоретическая механика. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов: учебное пособие / И.Е. Беринский, Н.Г. Двас, А.М. Кривцов и др.; под ред. А.М. Кривцова. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2009. – 144 с.
12. Кривцов, А.М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой / А.М. Кривцов. – М.: Изд-во «Физматлит», 2007. – 304 с.
13. Кривцов, А.М. Теоретическая механика. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов: учебное пособие / А.М. Кривцов. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2009. – 127 с.

14. **McSkimin, H.J.** Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature / H.J. McSkimin, P. Jr. Andreatch // Journal of Applied Physics. – 1972. – V. 43. – I. 7. – P. 2944-2948.
15. **Mailhot, C.** Atmospheric-pressure stability of energetic phases of carbon / C. Mailhot, A.K. McMahan // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – I. 21. – P. 11578-11591.
16. **Milstein, F.** Theoretical strength of a perfect crystal / F. Milstein // Physical Review B. – 1971. – V. 3 – I. 4. – P. 1130–1141.
17. **Roundy, D.** Ideal strength of diamond, Si, and Ge / D. Roundy, M.L. Cohen // Physical Review B. – 2001. – V. 64. – I. 21. – P. 212103-1-212103-3.

УДК 539.21

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Е.С. Герасимова<sup>1,2</sup>, Е.В. Владимирова<sup>1,2</sup>, В.Г. Васильев<sup>1,2</sup>, Т.С. Карпова<sup>1</sup>,  
А.Ш. Халиуллина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»,  
620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19  
es.gerasimova@yandex.ru

**Аннотация:** Изучены свойства пленок металлов (*Cu*, *Fe*, *Ni*, *Co*), полученных термогидролизом в восстановительной атмосфере на разных подложках.

**Ключевые слова:** покрытие *Cu*, *Fe*, *Ni*, *Co*, термогидролиз, морфология, фазовый состав, рентгеноструктурный метод, электронная микроскопия.

На сегодняшний день во многих областях науки и техники, таких как, микроэлектроника, оптика, медицина, аэрокосмическая и металлургическая промышленности широко применяются различные металлические покрытия в виде пленок разной толщины. Известен ряд методов, используемых для получения толстых и тонких пленок. К ним относятся физические (термовакuumное напыление, ионно-лучевое и лазерное распыление), химические (жидкофазная эпитаксия, реактивное катодное распыление) и другие химические вневакуумные методы [1]. Большая часть методов, существующих уже давно и разрабатываемые в наши дни, требуют использования сложного дорогостоящего оборудования, также они связаны со значительными затратами электроэнергии.

В настоящей работе предлагается новый метод, который уже был опробован для получения нано и ультрадисперсных порошков металлов – это метод термогидролиза солей летучих кислот металлов в восстановительной атмосфере [2, 3]. Указанный метод 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). При создании в реакторе восстановительной атмосферы в качестве продукта получают металлы. Выделяющийся в результате реакции термогидролиза галогеноводород, растворяется в дистиллированной воде. С одной стороны, это исключает

попадание вредных выбросов в атмосферу, с другой стороны, измеряя какое-либо физическое свойство раствора, зависящее от концентрации (в работе контролировали электропроводность), можно в любой момент времени определять полноту прохождения реакции. По зависимости электропроводности от температуры определяли температуру начала термогидролиза каждой соли. Зная температуры плавления исходной соли металла и начала ее термогидролиза, можно управлять морфологией образующихся частиц. Для получения пленок необходимо вести термогидролиз при температуре, превышающей температуру плавления исходной соли. В этом случае сначала происходит плавление или возгонка соли, а затем образование оксида металла и его восстановление на подложке уже в виде пленки.

В работе проводились исследования возможности получения металлических пленок (из кобальта, железа, меди и никеля) на разных подложках. Использовали подложки из кварцевого стекла, ситалла, оксида циркония, стабилизированного иттрием, керамики марки ХС22 и оксида алюминия. Для получения пленок изучаемых металлов применяли установку, описанную в [4, 5]. Фазовый структурный состав полученных пленок контролировали рентгеноструктурным методом с использованием дифрактометра ДРОН-2 в монохроматическом  $CuK\alpha$  излучении ( $\lambda = 0,15418$  нм) при комнатной температуре. Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовали информацию, приведенную в картотеке JCPDS-ICDD [6]. Морфологию металлических пленок изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6390LA с возможностью проведения локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Распределение частиц по размерам и оценка толщины пленок были получены по данным электронной микроскопии.

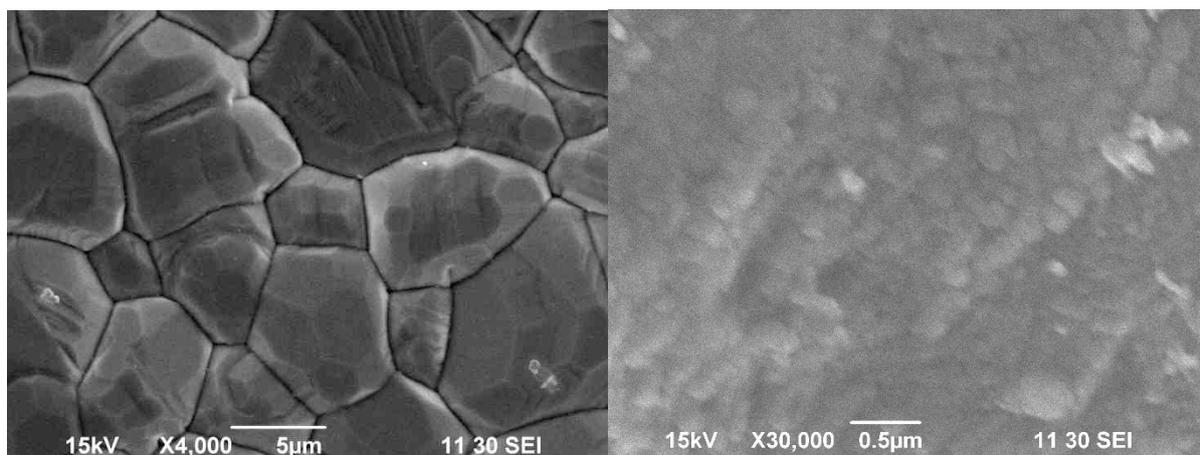


Рис. 1. РЭМ–изображение медной пленки, полученной на подложке из оксида циркония термогидролизом хлорида меди в восстановительной атмосфере при  $800^{\circ}C$ : правый рисунок – при увеличении  $\times 4000$ , левый рисунок – при увеличении  $\times 30000$ .

Установлено, что наиболее плотная и однородная пленка меди образуется на подложке из оксида циркония при температуре  $800^{\circ}\text{C}$ . Толщина пленки меди по данным электронной микроскопии составляет от 5 до 7 микрон (см. рис. 1).

Пленки железа и никеля лучше образуются с использованием подложки из кварцевого стекла (см. рис. 2, 3). Качественную кобальтовую пленку получить не удалось (см. рис. 4).

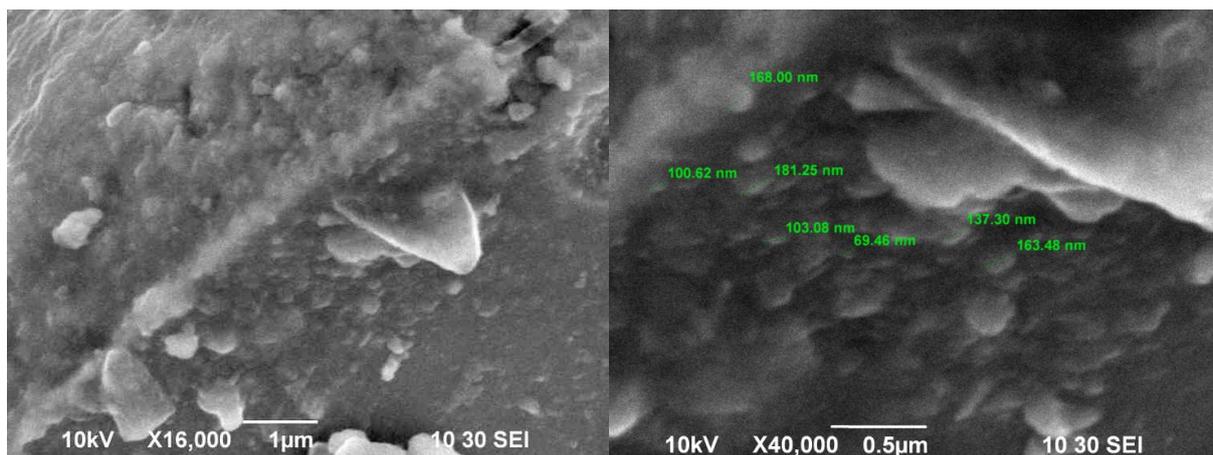


Рис. 2. РЭМ–изображение пленки железа, полученной на подложке из кварцевого стекла термогидролизом хлорида железа в восстановительной атмосфере при  $800^{\circ}\text{C}$ : рисунок слева – при увеличении в  $\times 16000$ , рисунок справа – при увеличении  $\times 40000$ .

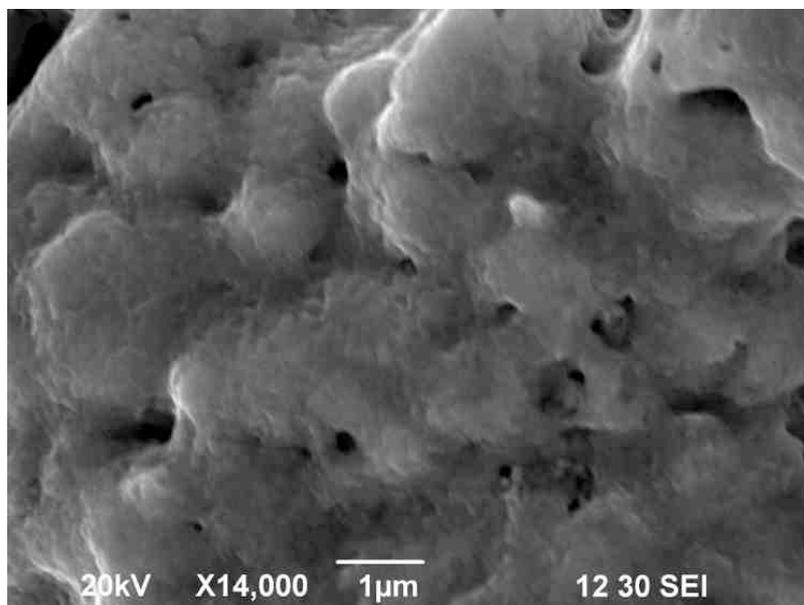


Рис. 3 РЭМ–изображение пленки никеля, полученной на подложке из кварцевого стекла термогидролизом хлорида никеля в восстановительной атмосфере при  $800^{\circ}\text{C}$ .

В результате проведенного исследования выяснили, что можно синтезировать пленки меди, железа, никеля и кобальта методом термогидролиза. Наиболее качественную и гладкую пленку возможно

получить из меди, пленки железа и никеля обладают примерно одинаковой неоднородностью, а пленка из кобальта не образовывалась вне зависимости от природы подложки. На наш взгляд это связано с температурами плавления металлов и их солей. Так как кобальт самый тугоплавкий, то видимо, температуры синтеза было недостаточно для образования пленки на его основе. Также была выявлена зависимость между природой металла и подложки и морфологией получаемых пленок.

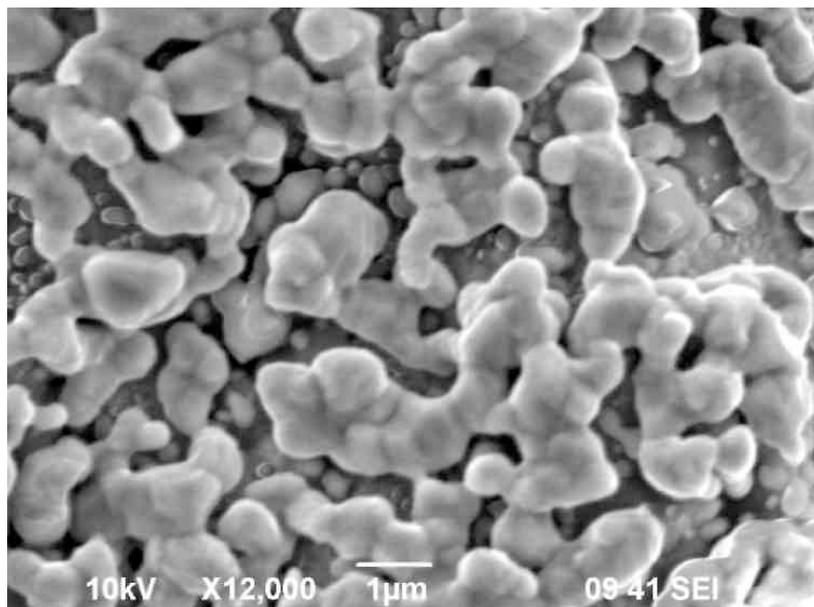


Рис. 4 РЭМ–изображение пленки кобальта, полученной на подложке из керамики термогидролизом хлорида кобальта в восстановительной атмосфере при 800°С.

Таким образом, разработана простая и эффективная методика синтеза металлов, их сложных и простых оксидов, которая позволяет получить пленки и покрытия различной толщины и морфологии. Последние могут контролироваться в зависимости от условий синтеза. Кроме того, разработанный способ получения пленок индивидуальных металлов может быть использован для получения пленок простых и сложных оксидов, а также сплавов.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума Российской академии наук (№ 8 12-П-3-1015).*

### **Библиографический список:**

1. **Майссел, Л.** Технология тонких пленок / Л. Майссел, Р. Глэнг. – М.: Советское радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.
2. **Владимирова, Е.В.** Получение и свойства нанопорошков железа / Е.В. Владимирова, В.Г. Васильев, Т.С. Карпова, А.П. Носов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей

ред. В.М. Самсонова и Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 30-34.

3. **Щукина, Н.С.** Получение ультрадисперсных порошков и пленок металлов 3d ряда / Н.С. Щукина, Н.А. Мангилева, Т.С. Карпова, Е.В. Владимирова, В.Г. Васильев // Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии»: тезисы докладов, Екатеринбург (13-16 декабря 2013). – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – С. 377-378.

4. **Владимирова, Е.В.** Пирогидролизный синтез сплава железо–кобальт / Е.В. Владимирова, В.Г. Васильев, А.П. Носов, Т.С. Карпова, В.Г. Бамбуров // Доклады академии наук. Техническая физика. – 2013. – Т. 449. – № 1. – С. 1-4.

5. **Патент на полезную модель 98936 Российская Федерация.** Установка для термогидролиза соли или смеси солей. / Т.С. Чистякова, В.Г. Васильев, Е.В. Владимирова, В.Л. Кожевников, А.П. Носов, В.Л. Кожевников; заявитель и патентообладатель: Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской Академии наук. – № 2010122303; опубл. 10.11.2010, Бюл. № 31. – 6 с.

6. **Powder Diffraction File JCPDS"ICDD PDF 2. Card [50"795].**

7. **Патент 2507309 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> C23C20/02.** Способ нанесения пленки металла. / В.Г. Васильев, Е.В. Владимирова, Т.С. Карпова, А.П. Носов, В.Л. Кожевников; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. – № 2012145069/02; опубл. 20.02.2014, Бюл. № 5. – 6 с.

УДК 541.1

## КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ «ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИНДЕКС АЛКИНОВ $C_2H_2 - C_9H_{16}$ – ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ»

В.В. Гребешков, В.М. Смоляков

Тверской государственной университет, 170002, Россия, г. Тверь, Садовый пер. 35  
smolyakov@inbox.ru

**Аннотация:** Для исследования количественных корреляций «структура 132 алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$  – свойство» сформированы топологический индекс  $\chi$  Рандича и индекс  $\Delta i^3$ . С использованием двухпараметровых функций исследованы количественные корреляции «структура алкинов - свойство». По полученным формулам проведены численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$ , не изученных экспериментально. Рассмотрены графические зависимости «структура алкинов - свойство».

**Ключевые слова:** топологический индекс, алкины, теплота испарения, корреляционные зависимости «ТИ-свойство алкина».

Цель работы – исследовать корреляционные зависимости «топологический индекс алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$  – теплота испарения».

В данной работе нами сформулированы следующие задачи:

- построить топологические индексы для ряда алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$ ;
- с использованием двухпараметровых функций исследовать количественные корреляции «ТИ алкина – свойство»;
- провести отбор опытных данных по  $L_{HTK}$  для ряда алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$ ;
- с использованием полученных в работе ТИ провести численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  алкинов, не изученных экспериментально и необходимых для практического использования;
- проанализировать графические зависимости «структура алкинов – свойство».

Топологический индекс – инвариант молекулярного графа в задачах компьютерной химии, некоторое (обычно числовое) значение (или набор значений), характеризующее структуру молекулы. Обычно топологические индексы не отражают кратность химических связей и типы атомов ( $C$ ,  $N$ ,  $O$  и т.д.), атомы водорода не учитываются. К наиболее известным топологическим индексам относятся индекс Хосои, индекс Винера, индекс Рандича, индекс Балабана и другие [1-5].

В количественных корреляциях «структура-свойство» широко используются аддитивные схемы [6-8] и топологические индексы (ТИ), отражающие структуру молекул гомологического ряда. Используются функции – линейная, экспоненциальная, логарифмическая и др. При таком подходе для аппроксимации свойства исследуемого ряда

необходимо подбирать свой индекс и свою функцию с приемлемыми статистическими характеристиками.

При исследовании корреляционных зависимостей «структура – свойство вещества» вида  $P = f$  (ТИ) используются топологические индексы (ТИ), построенные в терминах степеней вершин или расстояний молекулярных графов  $G$  [9].

Построение топологических индексов для ряда алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$ .

А) Для учета взаимного влияния невалентных взаимодействий атомов через два скелетных атома по цепи молекулы алкина (второе приближение) в работе сконструирован топологический индекс Рандича  $\chi$ , учитывающий влияние первого окружения атомов по связям:  $-C_i \equiv C_j -$ ,  $\equiv C_i - C_j^* -$ ,  $-C_i^* - C_j -$ ,  $-C_i - C_j -$  в молекуле алкина.

$$\chi = \sum_{i,j=1; j \leq i}^2 [i \cdot j]^{-\frac{1}{2}} n_{-C_i \equiv C_j -} + \sum_{i=2}^2 \sum_{j=1}^4 [i \cdot j]^{-\frac{1}{2}} n_{\equiv C_i - C_j^* -} + \sum_{i=2, j=1}^4 [i \cdot j]^{-\frac{1}{2}} n_{-C_i^* - C_j -} + \sum_{i=1, j=2; i \leq j}^4 [i \cdot j]^{-\frac{1}{2}} n_{-C_i - C_j -}. \quad (1)$$

Здесь  $n_{-C_i \equiv C_j -}$ ,  $n_{\equiv C_i - C_j^* -}$ ,  $n_{-C_i^* - C_j -}$ ,  $n_{-C_i - C_j -}$  – числа невалентных взаимодействий пар атомов  $C$  через два атома углерода в молекуле алкина. Эти числа могут быть выражены через числа соответствующих фрагментов  $-C_i \equiv C_j -$ ,  $\equiv C_i - C_j^* -$ ,  $-C_i^* - C_j -$ ,  $-C_i - C_j -$  в молекуле алкина.

Запишем некоторое физико-химическое свойство  $P_{C_nH_{2n-2}}$  в виде [7]:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{nC} \cdot a + p_{\chi} \cdot b, \quad (2)$$

где  $a = nC$ ,  $b = \chi$  – коэффициенты схемы (2), а  $p_{nC}$ ,  $p_{\chi}$  – параметры схемы (2), найденные методом наименьших квадратов по отобраным экспериментальным данным [10] для теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  алкинов.

Так, например, для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  алкинов численные значения параметров схемы (2) найдены методом наименьших квадратов (мнк) следующими, (в кДж/моль):  $p_{nC} = 0,48$ ;  $p_{\chi} = 8,20$ .

Б) Построим топологический индекс  $\Delta i^3$ , учитывающий влияние первого окружения по атомам в молекуле алкина:

$$\Delta i^3 = i^3 n_{\equiv CH} + i^3 n_{\equiv C - C^* -} + \sum_{i=1}^4 i^3 n_{-C^* -} + \sum_{i=1}^4 i^3 n_{-C -}. \quad (3)$$

Здесь  $n_{\equiv CH}$ ,  $n_{\equiv C - C^* -}$ ,  $n_{-C^* -}$ ,  $n_{-C -}$  – числа валентных взаимодействий атомов  $C$  в молекуле алкина. Эти числа могут быть выражены через числа соответствующих фрагментов  $\equiv C_i H$ ,  $\equiv C_i - C^* -$ ,  $-C_i^* -$ ,  $-C_i -$  в молекуле алкина.

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

Таблица 1. Опытные [10] и рассчитанные по (2) и (4) значения теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$ , кДж/моль

| Молекула алкина            | nC | ТИ<br>$\chi$ | ТИ<br>$\Delta i^3$ | $L_{HTK}$ , кДж/моль |            |            |
|----------------------------|----|--------------|--------------------|----------------------|------------|------------|
|                            |    |              |                    | Опыт [10]            | Расчет (2) | Расчет (4) |
| Acetylene                  | 2  | 1,00         | 2                  | 11,520               | 9,17       | 11,52      |
| MethylAcetylene            | 3  | 1,41         | 3                  | 22,247               | 13,01      | 22,25      |
| 1-Butyne                   | 4  | 1,91         | 4                  | 26,43                | 17,60      | 24,52      |
| 2-Butyne                   | 4  | 1,91         | 11                 | 24,522               | 17,60      | 26,43      |
| 1-Pentyne                  | 5  | 2,41         | 19                 | 27,316               | 22,18      | 27,32      |
| 2-Pentyne                  | 5  | 2,41         | 12                 | 29,246               | 22,18      | 29,25      |
| 3-methyl-1-butyne          | 5  | 2,27         | 31                 | 26,02                | 21,03      | 26,02      |
| 3,3-Dimethyl-1-butyne      | 6  | 2,91         | 27                 | 25,479               | 26,76      | 30,45      |
| 1-hexyne                   | 6  | 2,91         | 20                 | 30,446               | 26,76      | 30,91      |
| 2-hexyne                   | 6  | 2,91         | 20                 | 30,911               | 26,76      | 30,37      |
| 3-hexyne                   | 6  | 2,81         | 39                 | 30,369               | 25,94      | 27,70      |
| 3-methyl-1-pentyne         | 6  | 2,77         | 39                 | 27,7                 | 25,61      | 28,01      |
| 4-methyl-1-pentyne         | 6  | 2,77         | 32                 | 28,005               | 25,61      | 28,91      |
| 4-methyl-2-pentyne         | 6  | 2,56         | 69                 | 28,91                | 23,89      | 25,48      |
| 1-heptyne                  | 7  | 3,41         | 35                 | 31,878               | 31,35      | 31,88      |
| 2-heptyne                  | 7  | 3,41         | 28                 | 32,775               | 31,35      | 32,78      |
| 3-heptyne                  | 7  | 3,41         | 28                 | 32,343               | 31,35      | 32,34      |
| 3-methyl-1-hexyne          | 7  | 3,31         | 47                 | 30,261               | 30,53      | 30,26      |
| 4-methyl-1-hexyne          | 7  | 3,31         | 47                 | 30,793               | 30,53      | 30,79      |
| 5-methyl-1-hexyne          | 7  | 3,27         | 47                 | 30,869               | 30,20      | 30,87      |
| 4-methyl-2-hexyne          | 7  | 3,31         | 40                 | 31,387               | 30,53      | 31,39      |
| 5-methyl-2-hexyne          | 7  | 3,27         | 40                 | 31,645               | 30,20      | 31,65      |
| 2-methyl-3-hexyne          | 7  | 3,27         | 40                 | 31,004               | 30,20      | 31,00      |
| 3-ethyl-1-pentyne          | 7  | 3,35         | 47                 | 30,173               | 30,85      | 30,17      |
| 3,3-dimethyl-1-pentyne     | 7  | 3,12         | 77                 | 28,405               | 28,97      | 28,41      |
| 3,4-dimethyl-1-pentyne     | 7  | 3,06         | 77                 | 29,558               | 28,47      | 28,93      |
| 4,4-dimethyl-1-pentyne     | 7  | 3,18         | 59                 | 28,934               | 29,46      | 29,56      |
| 4,4-dimethyl-2-pentyne     | 7  | 3,06         | 70                 | 29,387               | 28,47      | 29,39      |
| 1-octyne                   | 8  | 3,91         | 43                 | 35,314               | 35,93      | 35,31      |
| 2-octyne                   | 8  | 3,91         | 36                 | 35,275               | 35,93      | 35,28      |
| 3-octyne                   | 8  | 3,91         | 36                 | 34,862               | 35,93      | 34,86      |
| 4-octyne                   | 8  | 3,91         | 36                 | 35,115               | 35,93      | 35,12      |
| 3-ethyl-3-methyl-1-pentyne | 8  | 3,68         | 85                 | 27,003               | 34,04      | 27,00      |
| 1-nonyne                   | 9  | 4,41         | 51                 | 37,12                | 40,51      | 37,12      |
| 2-nonyne                   | 9  | 4,41         | 44                 | 37,68                | 40,51      | 37,68      |
| 3-nonyne                   | 9  | 4,41         | 44                 | 37,245               | 40,51      | 37,25      |
| 4-nonyne                   | 9  | 4,41         | 44                 | 36,486               | 40,51      | 36,49      |
| 7-methyl-3-octyne          | 9  | 4,27         | 56                 | 34,582               | 39,36      | 34,58      |
| 2,6-dimethyl-3-heptyne     | 9  | 4,13         | 68                 | 29,856               | 38,22      | 29,86      |
| 5,5-dimethyl-3-heptyne     | 9  | 4,12         | 86                 | 34,582               | 38,13      | 34,58      |

Физико-химическое свойство  $P_{C_nH_{2n-2}}$  запишем в виде:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{nC} \cdot a + p_{\Delta} \cdot b, \quad (4)$$

где  $a = nC$ ,  $b = \Delta i^3$  – коэффициенты схемы (2), а  $p_{nC}, p_{\Delta}$  – параметры схемы (4), найденные методом наименьших квадратов по отобраным экспериментальным данным [10] для теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  алкинов.

Так, например, для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  алкинов численные значения параметров схемы (2) найдены методом наименьших квадратов (мнк) следующими:  $p_{nC} = 5,31$  кДж/моль;  $p_{\Delta} = -0,15$  кДж/моль.

С использованием полученных в работе ТИ Рандича  $\chi$  и  $\Delta i^3$  для алкинов проведены численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  алкинов, не изученных экспериментально и необходимых для практического использования. Представленные опытные и рассчитанные значения свойства  $L_{HTK}$  алкинов представлены в Таблицах 1 и 2.

Статистические характеристики для  $L_{HTK}$  алкинов схем (2) и (4), соответственно, найдены следующими:  $N$  число реперных данных – 40,  $r$  – коэффициент корреляции: 0,897 и 0,936;  $|\varepsilon|$  – средне-абсолютное отклонение: 2,89 и 2,45 (кДж/моль);  $\varepsilon_{\max}$  – максимальное отклонение: 9,24 в точке  $(CH_3)-C \equiv CH$  и 7,57 в точке  $CH_3CH(CH_3)-C \equiv C-CH_2(CH_3)_2$  (кДж/моль).

Таблица 2. Рассчитанные по (2) и (4) значения теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  72 алкинов  $C_9H_{16}$ , не изученных экспериментально, кДж/моль

| Молекула алкина                              | ТИ $\chi$ | ТИ $\Delta i^3$ | $L_{HTK}$ , кДж/моль |            |
|--|-----------|-----------------|----------------------|------------|
|  |           |                 | Расчет (2)           | Расчет (4) |
| 1  | 2         | 3               | 4                    | 5          |
| $HC \equiv C-(CH_2)_6CH_3^*$                 | 4,41      | 51              | 40,51                | 40,03      |
| $CH_3-C \equiv C-(CH_2)_5CH_3^*$             | 4,41      | 44              | 40,51                | 41,10      |
| $CH_3(CH_2)-C \equiv C-(CH_2)_4CH_3^*$       | 4,41      | 44              | 40,51                | 41,10      |
| $CH_3(CH_2)_2-C \equiv C-(CH_2)_3CH_3^*$     | 4,41      | 44              | 40,51                | 41,10      |
| $HC \equiv C-CH(\text{изо}C_3H_7)(nC_3H_7)$  | 4,22      | 75              | 38,95                | 36,36      |
| $HC \equiv C-CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$           | 4,31      | 63              | 39,69                | 38,19      |
| $HC \equiv C-CH_2CH_2(CH_3)(CH_2)_3CH_3$     | 4,31      | 63              | 39,69                | 38,19      |
| $HC \equiv C-(CH_2)_2CH_2(CH_3)(CH_2)_2CH_3$ | 4,31      | 63              | 39,69                | 38,19      |
| $HC \equiv C-(CH_2)_3CH_2(CH_3)(CH_2)CH_3$   | 4,31      | 63              | 39,69                | 38,19      |
| $HC \equiv C-(CH_2)_4CH_2(CH_3)_2$           | 4,27      | 63              | 39,36                | 38,19      |
| $CH_3-C \equiv C-CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$       | 4,31      | 56              | 39,69                | 39,26      |

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

Продолжение Таблицы 2

| 1  | 2    | 3   | 4     | 5     |
|--|------|-----|-------|-------|
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$          | 4,31 | 56  | 39,69 | 39,26 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$          | 4,31 | 56  | 39,69 | 39,26 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                              | 4,27 | 56  | 39,36 | 39,26 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$        | 4,31 | 56  | 39,69 | 39,26 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 4,31 | 56  | 39,69 | 39,26 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^*$               | 4,27 | 56  | 39,36 | 39,26 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_2\text{CH}_3$          | 4,31 | 56  | 39,69 | 39,26 |
| $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_2\text{CH}_3$          | 4,27 | 56  | 39,36 | 39,26 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$          | 4,22 | 75  | 38,95 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$   | 4,20 | 75  | 38,79 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                   | 4,16 | 75  | 38,46 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$   | 4,22 | 75  | 38,95 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$            | 4,16 | 75  | 38,46 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-(CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                   | 4,18 | 75  | 38,63 | 36,36 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$   | 4,22 | 68  | 38,95 | 37,43 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$            | 4,16 | 68  | 38,46 | 37,43 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$            | 4,18 | 68  | 38,63 | 37,43 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$          | 4,18 | 68  | 38,63 | 37,43 |
| $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$   | 4,16 | 68  | 38,46 | 37,43 |
| $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^*$          | 4,13 | 68  | 38,22 | 37,43 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$                               | 4,12 | 93  | 38,13 | 33,60 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$                    | 4,12 | 93  | 38,13 | 33,60 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-(CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                    | 4,12 | 93  | 38,13 | 33,60 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-(CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$  | 4,06 | 93  | 37,64 | 33,60 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$                    | 4,12 | 86  | 38,13 | 34,68 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$             | 4,12 | 86  | 38,13 | 34,68 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$                               | 4,06 | 86  | 37,64 | 34,68 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{-C}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3^*$         | 4,12 | 86  | 38,13 | 34,68 |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_2\text{CH}_3$                               | 4,06 | 86  | 37,64 | 34,68 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$                      | 4,06 | 86  | 37,64 | 34,68 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$            | 4,09 | 87  | 37,89 | 34,52 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$             | 4,04 | 105 | 37,48 | 31,77 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                      | 3,98 | 105 | 36,99 | 31,77 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$             | 4,04 | 105 | 37,48 | 31,77 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$                        | 3,95 | 105 | 36,74 | 31,77 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$                        | 3,98 | 105 | 36,99 | 31,77 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                      | 4,00 | 105 | 37,15 | 31,77 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                      | 4,00 | 98  | 37,15 | 32,84 |

Продолжение Таблицы 2

| 1  | 2    | 3   | 4     | 5     |
|--|------|-----|-------|-------|
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$                      | 3,98 | 98  | 36,99 | 32,84 |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)_2$                               | 3,92 | 98  | 36,49 | 32,84 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                | 3,81 | 135 | 35,59 | 27,18 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$         | 4,18 | 93  | 38,63 | 33,60 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$   | 4,26 | 75  | 39,28 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$            | 4,20 | 75  | 38,79 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$   | 4,26 | 75  | 39,28 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{HC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  | 4,35 | 63  | 40,02 | 38,19 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$  | 4,18 | 93  | 38,63 | 33,60 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$            | 4,22 | 75  | 38,95 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ | 4,22 | 86  | 38,95 | 34,68 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{HC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  | 4,35 | 63  | 40,02 | 38,19 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$  | 4,18 | 86  | 38,63 | 34,68 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$            | 4,22 | 68  | 38,95 | 37,43 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{HC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$  | 4,35 | 63  | 40,02 | 38,19 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   | 4,35 | 56  | 40,02 | 39,26 |
| $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$                       | 4,35 | 56  | 40,02 | 39,26 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{изоC}_3\text{H}_7)_2$  | 4,09 | 87  | 37,89 | 34,52 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_3$                        | 4,02 | 105 | 37,31 | 31,77 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{HC}_3\text{H}_7)_2$  | 4,35 | 63  | 40,02 | 38,19 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                        | 4,24 | 93  | 39,12 | 33,60 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$   | 4,26 | 75  | 39,28 | 36,36 |
| $\text{HC}\equiv\text{C-C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)$             | 4,06 | 105 | 37,64 | 31,77 |

Корреляционные зависимости «структура – теплота испарения при нормальной температуре кипения  $L_{\text{HTK}}$  алкинов  $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{C}_9\text{H}_{16}$ ».

Рассмотрим графические зависимости «структура – теплота испарения при нормальной температуре кипения  $L_{\text{HTK}}$  алкинов  $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{C}_9\text{H}_{16}$ » и способы их аналитического представления (рис. 1, 2). Точки на рисунках (экспериментальные и рассчитанные значения свойства, соответствующие значению индексов, отражающих структуру молекул) указывают на общий характер зависимостей.

Для сравнения на рис. 1 и 2 представлены две зависимости: 1) опытные значения теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{\text{HTK}}$  алкинов ( $\text{кДж/моль}$ ) от топологического индекса  $\chi$  Рандича и индекса  $\Delta i^3$ ; 2) рассчитанные значения  $L_{\text{HTK}}$  ( $\text{кДж/моль}$ ) алкинов от ТИ  $\chi$  Рандича и индекс  $\Delta i^3$ .

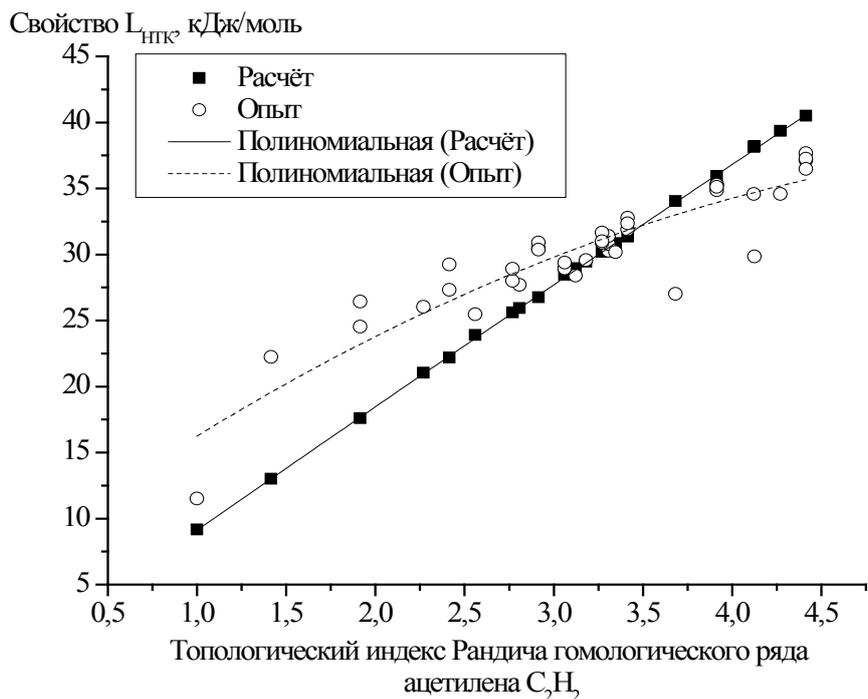


Рис. 1. Зависимость опытных и рассчитанных величин  $L_{HTK}$  алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$  от ТИ Рандича (1).

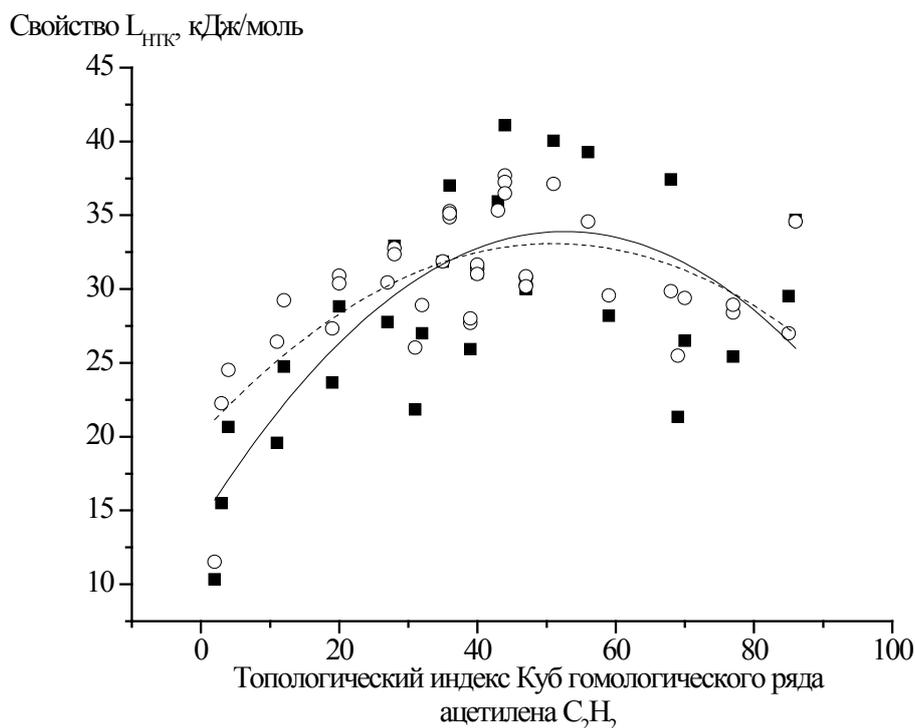


Рис. 2. Зависимость опытных и рассчитанных величин  $L_{HTK}$  алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$  от ТИ  $\Delta i^3$  (3).

Как видно из рис. 1 и 2, ТИ  $\chi$  Рандича и индекс  $\Delta i^3$  хорошо воспроизводят зависимости теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  алкинов и, по-видимому, такой подход можно

использовать для предварительного прогнозирования свойств веществ не изученных экспериментально. Нами проведено критическое сопоставление разных (независимых) ТИ для алкинов в плане их пригодности для описания структуры химических соединений и построения количественных соотношений со свойствами, предложены новые ТИ, обладающие хорошей дискриминирующей способностью. Раскрыта роль топологических индексов в построении аддитивных схем расчета и прогнозирования в ряде алкинов. Показано, что представленные ТИ участвуют в прогнозировании, что позволяет достаточно хорошо различать структурные изомеры и добиться приемлемого согласия с экспериментом.

### **Библиографический список:**

1. **Станкевич, И.В.** Графы в структурной химии / И.В. Станкевич. В кн.: Применение графов в химии; под ред. Н.С. Зефилова, С.И. Кучанова. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 7-69.
2. **Смоленский, Е.А.** Применение теории графов к расчетам структурно-аддитивных свойств углеводородов / Е.А. Смоленский // Журнал физической химии. – 1964. – Т. 38. – № 5. – С. 1288-1290.
3. **Зефилов, Н.С.** Применение теории графов в химии / под ред. Н.С. Зефилова, С.И. Кучанова. – Новосибирск: Наука, 1988. – 307 с.
4. **Кинг, Р.** Химические приложения топологии и теории графов / под ред. Р. Кинга; пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 560 с.
5. **Баскин, И.И.** Многослойные персептроны в исследовании зависимостей «структура-свойство» для органических соединений / И.И. Баскин, В.А. Палюлин, Н.С. Зефилов // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 1. – № 2. – С. 86-92.
6. **Степанов, Н.Ф.** Методы линейной алгебры в физической химии / Н.Ф. Степанов, Н.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. – М.: МГУ, 1976. – 300 с.
7. **Доди, Ж.-П.** Эмпирическое и теоретическое разбиение молекулярной энергии на локальные вклады. Аддитивность и конформационные проблемы / Ж.-П. Доди, О. Рожа. В кн.: Локализация и делокализация в квантовой химии: атомы и молекулы в основном состоянии; пер. с англ. под ред. Г.М. Жидомирова. – М.: Мир, 1978. – С. 179-240.
8. **Гребешков, В.В.** Количественные корреляции «структура алкинов – теплота испарения» / В.В. Гребешков, В.М. Смоляков // 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, 2013. – Вып. 5. – С. 67-72.
9. **Смоляков, В.М.** Термохимические расчеты: учебное пособие / В.М. Смоляков, Ю.Г. Папулов, В.П. Левин. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 1991. – 78 с.
10. **Yaws, C.L.** Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons / C.L. Yaws. – William Andrew Inc., 2008. – 800 p.

УДК 538.91+54-123+519.65

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ $Bi_{8-n}Sb_n$**

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

*Орловский государственный университет, 302026, Орел, ул. Комсомольская, 95*

*O.I.Markov@mail.ru*

**Аннотация:** В статье приводятся результаты расчетов квантово-химическими методами структуры и энергетических параметров нанокластеров висмут-сурьма  $Bi_8$ ,  $Bi_7Sb_1$ ,  $Bi_6Sb_2$ ,  $Bi_5Sb_3$ ,  $Bi_3Sb_5$ ,  $Bi_2Sb_6$ ,  $Bi_1Sb_7$ ,  $Sb_8$ .

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

Сплавы висмут-сурьма известны как самые эффективные ( $Z = (5-6) \cdot 10^{-3} K^{-3}$ ) термоэлектрики в области температур  $T < 180K$ . Это делает их весьма привлекательными для низкотемпературных термоэлектрических приложений [1,2]. Повышение термоэлектрической эффективности сплавов висмут-сурьма при переходе от чистого висмута обусловлено главным образом возрастанием модуля дифференциальной термоэдс и в меньшей степени уменьшением теплопроводности. Логично предположить, что возрастание абсолютного значения термоэдс связано с переходом сплавов от полуметаллического к полупроводниковому состоянию. Первые сведения о перестройке зонной структуры в сплавах висмут-сурьма были получены из анализа данных исследований явлений переноса [3], откуда следовало появление полупроводниковых свойств в некотором интервале составов сплавов висмут-сурьма. Теоретическая работа Голина [4] объясняет свойства сплавов висмут-сурьма относительным смещением уровней. Валентная зона висмута сложна, кроме легких L-дырок имеются тяжелые T-дырки. Сурьма вносит свои тяжелые H-дырки. Перестройка зонного спектра от висмута к сурьме и приводит к возникновению энергетического зазора в объемных сплавах висмут-сурьма. Энергетические характеристики кластеров висмута уже исследовались ранее [5-7]. Отсюда понятен интерес к перестройке энергетических характеристик у кластеров висмут-сурьма.

Кластеры – мельчайшие агрегаты атомов, обладающие особыми физико-химическими свойствами, которые могут значительно отличаться от свойств твердых тел, построенных из тех же исходных атомов и молекул, что позволяет рассматривать их как новую фазу вещества. Особые свойства нанокластеров являются следствием масштабных и квантовых эффектов [8]. Изменения количественных параметров приводят к переходу «количество-качество», причем эта зависимость может носить сложный характер. При этом их физические характеристики существенно зависят от сорта и числа атомов, составляющих кластер, поскольку при этом изменяется как зонная структура, так и картина заполнения

электронами энергетических уровней. Являясь промежуточным звеном между молекулами и массивными телами, кластеры характеризуются энергией ионизации, сродством к электрону, энергией диссоциации с одной стороны и шириной разрешенной и запрещенной энергетической зоны с другой. Интерес к атомным кластерам вызван тем, что они занимают промежуточное положение между отдельными атомами и твердым телом и что в них прослеживается постепенная эволюция этих свойств, обусловленная сохранением характера перекрытия атомных орбиталей.

В нанокластерах энергетические зоны, перекрывающиеся в объемном висмуте, могут быть разделенными запрещенной зоной. Наноразмерные полуметаллические частицы могут превращаться в полупроводники, в зависимости от числа атомов и формы кластера. Ценность наноструктурированных материалов определяется размерными эффектами, обусловленными наличием в них кристаллитов и кластеров. Уже известно, что, применяя наноструктурирование, можно конструировать материалы с заданным электронным энергетическим спектром и требуемыми физическими свойствами. Целью настоящей работы является исследование эволюции энергетических характеристик нанокластеров висмут-сурьма методами квантовой химии.

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

Расчеты структурных и энергетических характеристик кластеров висмут-сурьма выполнены методом HF, а также в рамках теории DFT, с использованием гибридного функционала. Расчеты проведены в программном пакете Gaussian 03W [9].

Первый этап расчетов состоял в оптимизации геометрии кластеров, т.е. отыскании геометрии атомной системы с минимальной энергией. В целях экономии машинного времени оптимизация осуществлялась полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3. Поскольку массивные монокристаллы висмута и сурьмы имеют слоистое строение, изначально предполагалась слоистая трехмерная структура их кластеров. Особенность выбранных для расчета конфигураций состоит в том, что их поверхность не содержит радикальных атомов висмута или сурьмы, т.е. химически устойчива. В расчетах использовались кластеры висмута  $Bi_{8-n}Sb_n$ , где  $n$  – количество атомов сурьмы (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8). Важной характеристикой состояния вещества, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией электронного спектра при изменении размеров кластеров, является энергетический зазор между зонами. Положения низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) определяют границы зоны проводимости и валентной зоны, соответственно, а разность энергий НВМО и ВЗМО характеризует величину запрещенной зоны ( $E_g$ ). Квантово-химические методы расчета позволяют проследить изменение  $E_g$  от числа атомов сурьмы в кластере. Для определения  $E_g$  в качестве начальных условий задавалась оптимальная геометрическая структура кластера.

Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов сурьмы в кластере, полученные с помощью разных расчетных схем представлены на рис. 1. Кривая 1, полученная полуэмпирическим методом (PM3) и кривая 2, рассчитанная методом HF показывают, что малые кластеры представляют собой изоляторы. Для кластеров богатых висмутом результаты расчета запрещенной зоны, полученные методами PM3 и HF существенно различны. Со стороны сурьмы наблюдается качественная корреляция поведения кривых, в промежуточной области концентраций переходящая и в количественную.

Химическая активность кластеров характеризуется энергией ионизации ( $E_i$ ). Изменение энергии ионизации кластеров с размером позволяют рассмотреть эффективный подход к изучению эволюции свойств кластеров к свойствам массивного материала, поскольку определяет способность к переносу электронов в химических реакциях. Проведенные исследования позволили установить энергию ионизации

атомов для каждого кластера. Соответствующие зависимости потенциалов ионизации для кластеров висмут-сурьма в зависимости от числа атомов сурьмы в кластере приведены на рис. 2.

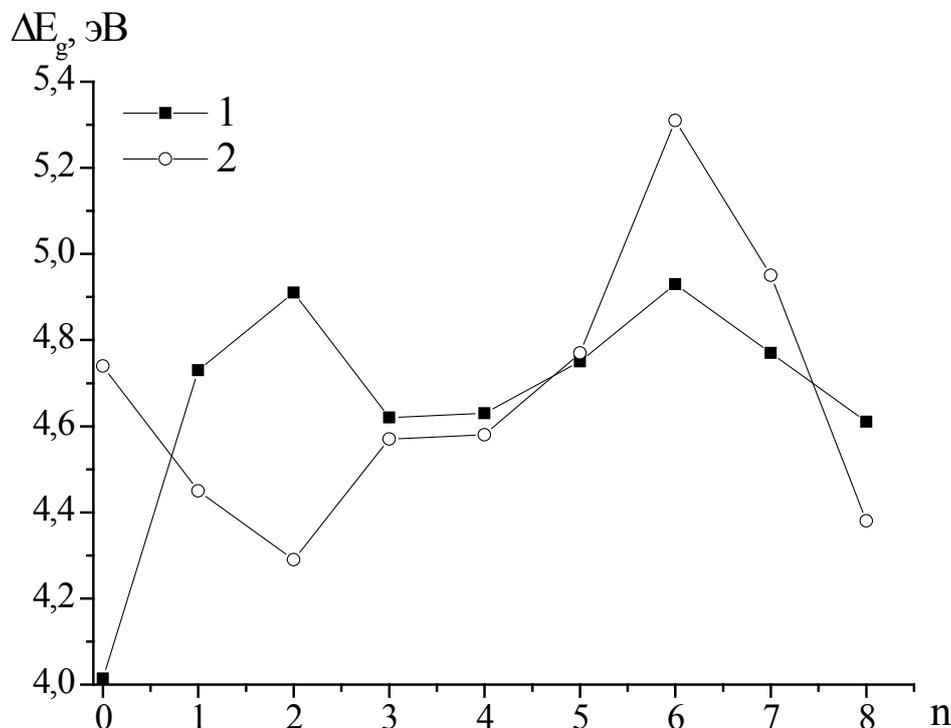


Рис. 1. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов сурьмы в кластере: 1 – расчет методом PM3, 2 – методом HF.

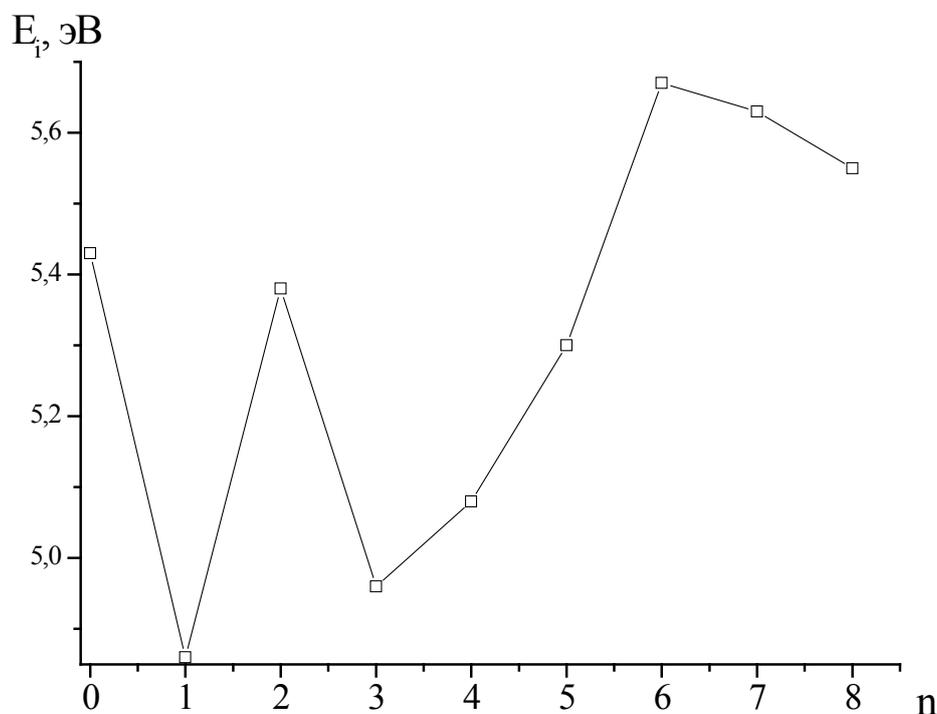


Рис. 2. Зависимость энергии ионизации от числа атомов сурьмы в кластере рассчитанная методом HF.

Для структур с малым количеством атомов сурьмы изменения энергии ионизации от одного кластера к другому более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная методом HF, для кластеров  $n=3-6$  монотонно возрастает и для богатых сурьмой кластеров  $m=6-8$  остаются почти постоянной. В случае металлических кластеров расчеты их основных характеристик приводили к качественно близким результатам при использовании методов DFT. Кривая 2, полученная методом DFT имеет аналогичное поведение, но несколько бóльшие значения энергии, которые лучше согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7,3 эВ, и работой выхода для поликристалла висмута, равной 4,4 эВ; 8,6 эВ и 4,08 эВ соответственно для сурьмы [10]. Метод PM3 не считается пригодным для расчета потенциалов ионизации, поэтому расчеты таким методом не проводились.

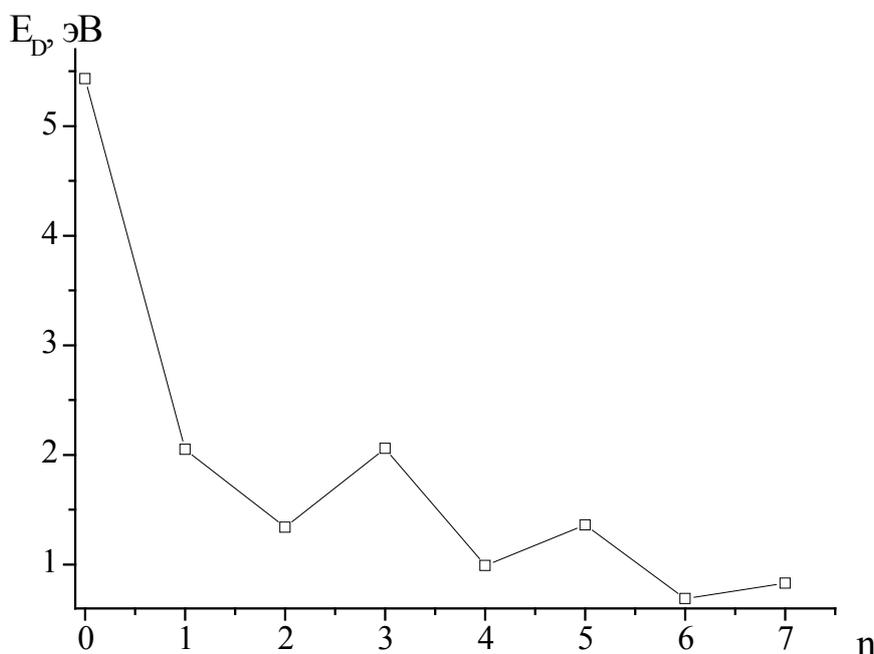


Рис. 3. Зависимость энергии диссоциации от числа атомов сурьмы в кластере, рассчитанная методом DFT.

Еще одной рассчитанной характеристикой структур была энергия диссоциации ( $E_D$ ). Особенно большое значение энергии диссоциации имеют в термодинамике и в кинетике химических реакций. Изменение энергии, связанное с образованием и разрывом связей между атомами в кластере является важной физической величиной, характеризующей стабильность кластеров. Известно [11], что при расчете этой величины метод HF не дает удовлетворительных результатов. Методом DFT получен следующий результат (см. рис. 3). Наблюдается падение энергии

диссоциации от  $n = 0$  до  $n = 7$ , понижение стабилизируется и далее следует медленное снижение до  $\sim 1$  эВ.

В заключение следует отметить, что полученные с использованием квантово-химических методов расчета энергетические кластеры висмута с размерами в диапазоне  $n = 1 \div 8$  отражают лишь начальный этап изучения кластеров висмут-сурьма, роли их природы и строения в возникновении наноразмерных эффектов. В ближайшее время предполагается продолжить моделирование кластеров больших размеров, но уже на основе полученных результатов можно сделать вывод, что рассчитанные нанокластеры висмута имеют широкую энергетическую щель и находятся в полупроводниковом состоянии. Такие кластеры могут быть использованы в качестве элементов при конструировании наноструктурированных материалов.

### Библиографический список:

1. **Smith, G.E.** Thermoelectric properties of bismuth-antimony alloys / G.E. Smith, K. Wolfe // Journal of Applied Physics. – 1962. – V. 33. – № 3. – P. 841-846.
2. **Goldsmid, H.J.** Bismuth – the thermoelectric materials of the future? / H.J. Goldsmid // XXV International Conference on Thermoelectrics: Conference proceedings, Wien, Austria (6-10 August 2006). – Wien, 2006. – P. 5-10.
3. **Jain, A.L.** Temperature dependence of the electrical properties of bismuth-antimony / A.L. Jain // Physical Review. – 1959. – V. 114. – I. 6. – P.1518-1528.
4. **Golin, S.** Band structure of bismuth: Pseudopotential approach / S. Golin // Physical Review. - 1968. – V. 166. – I. 3. – P. 643-651.
5. **Грибанов, Е.Н.** Квантово-химическое моделирование кластеров висмута / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 27-32.
6. **Грибанов, Е.Н.** Когда висмут становится полуметаллом? / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Российские нанотехнологии. – 2011. – № 9-10. – С. 89-91.
7. **Грибанов, Е.Н.** Расчет кластеров висмута квантово-химическими методами / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14. – № 1. – С. 40-46.
8. **Родунер, Э.** Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.
9. **Frisch, M.J.** Gaussian 03, Revision B-03 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
10. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
11. **Степанов, Н.Ф.** Квантовая механика и квантовая химия / Н.Ф. Степанов. – М.: Мир, 2001. – 519 с.

УДК: 532.5.538:541.14

## РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ

О.В. Гудиева<sup>1</sup>, Д.А. Камболов<sup>1</sup>, П.К. Коротков<sup>1,2</sup>, В.А. Созаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт

362021, Россия, Владикавказ, ул. Николаева, 44

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

360004, Россия, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

sozaeff@mail.ru

**Аннотация:** С учетом размерной зависимости поверхностного натяжения наночастиц по Русанову А.И. предпринята попытка получить соотношение для температуры контактного плавления малоразмерных фаз (наночастиц, нанопленок).

**Ключевые слова:** размерный эффект, поверхностная энергия, температура контактного плавления, нанопленки, наночастицы, нанонити.

Важной особенностью физических свойств нанобъектов, является их зависимость от размеров (масштабная зависимость). Например, для поверхностного натяжения жидких капель выполняется известное соотношение Р. Толмена [1]:

$$\sigma(r) / \sigma_{\infty} = (1 + 2\delta / r)^{-1} \approx 1 - 2\delta / r, \quad (1)$$

где  $\sigma(r)$  – поверхностное натяжение (поверхностная энергия) для капли жидкости, соответствующее радиусу кривизны  $r$ ,  $\sigma_{\infty}$  – поверхностное натяжение для плоской поверхности,  $\delta$  – константа Толмена примерно равная толщине поверхностного слоя вещества, для металлов  $\delta \sim 0.1 \div 1$  нм. Аналогичные зависимости были получены в работе [2] и в рамках электронно-статистической теории оценена размерная и ориентационная зависимости поверхностной энергии тонких пленок кадмия.

При переходе к наночастицам с размерами  $r < 5$  нм при оценке  $\sigma$  необходимо учитывать дополнительное капиллярное давление вызванное взаимодействием поверхностных слоев в нанобъектах.

Подобную зависимость получил Русанов А.И. [3]:

$$\sigma(r) = \sigma(\infty) \left[ 1 - \frac{\ln(2r)}{r^2} - \frac{1}{16} \frac{1}{r^4} \right], \quad (2)$$

где  $\sigma(\infty)$  – поверхностная энергия для плоской поверхности,  $r = R / d + 1/2$  – безразмерный радиус эквимолекулярной поверхности,  $d$  – минимальное межмолекулярное расстояние,  $R$  – радиус частицы как расстояние от центра частицы до поверхности молекулы.

Согласно (2) поверхностная энергия наночастиц понижается с уменьшением  $r$ .

Поправка  $\sigma^*(r)$  к значению  $\sigma$ , нормированная на величину капиллярного давления, определяется по формуле:

$$\sigma^*(r) = \frac{2 \ln(2r) - 1 + 0.25r^{-2}}{2r^2 - 2 \ln(2r) - 0.125r^{-2}}. \quad (3)$$

С размерной зависимостью поверхностной энергии тесно связан размерный эффект температуры плавления наночастиц, а также температуры контактного плавления [4-5].

Известные соотношения по температуре плавления и КП при размерах наночастиц (пленок) соизмеримых с  $\delta$  не учитывают дополнительное капиллярное давление, в то время как в формуле (2), оно учтено, поэтому представляет интерес получить формулу для  $T_{CM}$  (где CM – Contact Melting, контактное плавление) с учетом (2).

Для вывода этой зависимости воспользуемся условием равновесия между кристаллической крупинкой радиуса  $r$ , представляющей собой твердый раствор  $A$  в  $B$ , и их расплавом с учетом поверхностного давления:

$$\mu^{(s)} + \left( \frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right) \Omega = \mu^{(L)}, \quad (4)$$

где  $\mu$  – химпотенциал;  $\sigma$  – межфазная энергия на границе твердого и жидкого растворов компонентов;  $\Omega$  – атомный объем. Верхние индексы относятся к фазам ( $s$  – твердое,  $L$  – жидкое).

Исходя из формулы (4) можно получить размерную зависимость температуры контактного плавления с учетом поверхностной энергии  $\sigma$  по А.И. Русанову (2):

$$T_{CM}(r) = A^* T_{CM}(\infty) \exp \left[ - \frac{\sigma(\infty) \Omega \left( \frac{(4r^2 - 1)^2}{8r^5} \right) \right], \quad (5)$$

где  $\lambda$  – теплота контактного плавления,  $T_{CM}(\infty)$  – температура контактного плавления массивных образцов;  $A^*$  – коэффициент связанный с поправкой к поверхностной энергии  $\sigma^*(r)$  в размерную зависимость температуры КП, который равен:

$$A^* = \exp \left\{ - \frac{\Omega}{\lambda} \left[ \frac{4 \ln(2r) \left( 1 - 2 \ln(2r) - \frac{1}{4r^2} \right) + \frac{1}{4r^2} \left( 3 - \frac{1}{4r^2} \right) + 4r^2 - 3}{r \left[ 2r^2 - 2 \ln(2r) - \frac{1}{8r^2} \right]^2} \right] \right\}. \quad (6)$$

Следует отметить, что при размерах наночастиц, соизмеримых с толщиной поверхностного слоя, возникает проблема обоснования многих соотношений, по  $T_{CM}$ , т.к. в этом случае проявляются ограничения термодинамического континуального подхода [6], связанные в частности с невозможностью выделить поверхностный слой в наночастицах с размером  $r < \delta$ .

На рис. 1 в качестве примера представлена размерная зависимость температуры контактного плавления, построенная по формуле (5). Кривые 1-7, изображенные на рис. 1, строились путем варьирования коэффициента  $2\sigma(\infty)\Omega/\lambda$ , который выбирался от 1 до 1,6 нм с шагом 0,1 нм. Как видно из рис. 1, кривая 4 ( $2\sigma(\infty)\Omega/\lambda=1,3$  нм) наилучшим образом описывает экспериментальные точки, полученные для системы Sn-Bi в работе [7] (отмеченные на графике закрашенными кружками).

Сравнивая полученный коэффициент по кривой 4 с вычисленным в работе [4]  $2\sigma(\infty)\Omega/\lambda=1,588$  нм, видно удовлетворительное согласие полученных данных.

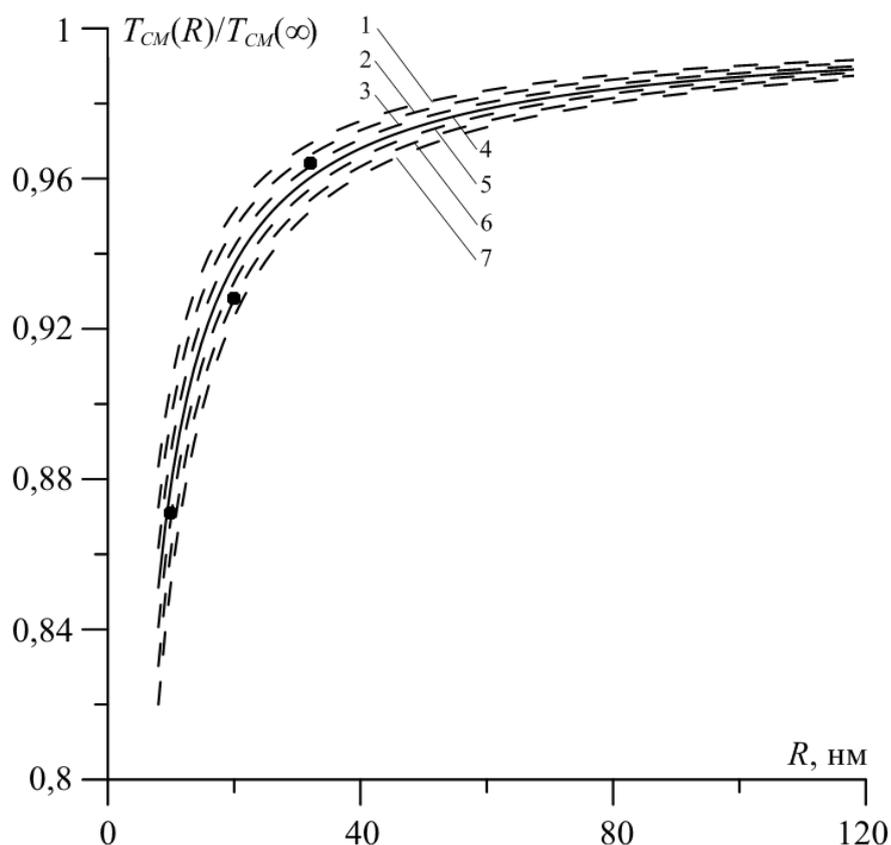


Рис. 1. Размерные зависимости температуры контактного плавления для системы Sn-Bi, рассчитанные по формуле (5) учитывающей дополнительное капиллярное давление в наночастицах(пленках). Точки – экспериментальные данные из работы [7]. Коэффициент  $2\sigma(\infty)\Omega/\lambda$  соответственно равен: 1 – 1 нм; 2 – 1,1 нм; 3 – 1,2 нм; 4 – 1,3 нм; 5 – 1,4 нм; 6 – 1,5 нм; 7 – 1,6 нм.

Из рис. 1 видно, что наибольшие изменения температуры контактного плавления начинают проявляться при размерах  $r < 20$  нм. Видно удовлетворительное согласие теоретических оценок и экспериментальных данных.

## Выводы

Получена размерная зависимость температуры контактного плавления, учитывающая дополнительное капиллярное давление вызванное взаимодействием поверхностных слоев в нанобъектах.

Вычисленная, термодинамическим методом, размерная зависимость температуры контактного плавления удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными других авторов.

*Результаты работы получены при поддержке проекта № 423 «Термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение поверхностных свойств, кинетики и температуры контактного плавления металлов с целью создания новых микро и наноматериалов», выполняемого в рамках государственного задания № 3.423.2014/К и гранта РФФИ «Влияние щелочных и щелочно-земельных добавок на кинетику высокотемпературного контактного плавления металлов» № 13-02-00079-а.*

## Библиографический список:

1. **Tolman, R.C.** The effect of droplet size on surface tension / R.C. Tolman // Journal of Chemical Physics. – 1949. – V. 17. – № 2. – P. 333-340.
2. **Шебзухова, И.Г.** Размерная зависимость поверхностной энергии тонких пленок кадмия / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 10. – С. 1262-1264.
3. **Русанов, А.И.** Условие фазового равновесия растворимой наночастицы / А.И. Русанов // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68. – № 3. – С. 368-374.
4. **Коротков, П.К.** Размерный эффект контактного плавления металлов / П.К. Коротков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // Письма в журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 28-32.
5. **Коротков, П.К.** Контактное плавление металлических микро- и наноструктур / П.К. Коротков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // Известия РАН. Серия физическая. – 2006. – Т. 70. – № 4. – С. 581-583.
6. **Полухин, В.А.** Моделирование наноструктуры и прекурсорных состояний / В.А. Полухин. – Екатеринбург: Изд-во УрОРАН, 2004. – 207 с.
7. **Гладких, Н.Т.** Исследование двухкомпонентных диаграмм состояния с применением конденсированных пленок / Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, В.И. Ларин, Л.К. Григорьева, В.Н. Сухов // ДАН СССР. – 1985. – Т. 280. – № 4. – С. 858-860.

УДК 574:539.1.04

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ  
ЭНДОЭДРИЧЕСКИХ ИНДИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ  
БАКМИНСТЕРФУЛЛЕРЕНОВ  $C_{60}$  И  $C_{70}$  ДЛЯ РАЗРАБОТКИ  
РАДИОНУКЛИДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ АГЕНТОВ-  
ИСТРЕБИТЕЛЕЙ ОПУХОЛЕВЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ**

Е.А. Дикусар<sup>1</sup>, В.М. Зеленковский<sup>1</sup>, А.Л. Пушкарчук<sup>1</sup>, В.И. Поткин<sup>1</sup>,  
Д.А. Рудаков<sup>1</sup>, С.Я. Килин<sup>2</sup>, А.Г. Солдатов<sup>3</sup>, С.А. Кутень<sup>4</sup>,  
А.Н. Хмелевский<sup>5</sup>, Л.Ф. Бабичев<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси  
Республика Беларусь, 220072, Минск, ул. Сурганова, 13  
dikusar@ifoch.bas-net.by

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси  
Республика Беларусь, 220072, Минск, пр-т Независимости, 68

<sup>3</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению  
Республика Беларусь, 220072, Минск, ул. П. Бровки, 19

<sup>4</sup>Институт ядерных проблем БГУ  
Республика Беларусь, 220030, Минск, ул. Бобруйская, 11

<sup>5</sup>Объединенный институт энергетических и ядерных исследований  
НАН Беларуси – Сосны  
Республика Беларусь, 220109, Минск, ул. академика А.К. Красина, 99

**Аннотация:** В данной работе проведено моделирование электронной структуры и строения эндоэдрических индийсодержащих бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и моноэфира – производного гетероциклической карбоновой кислоты.

**Ключевые слова:** моделирование электронной структуры, эндоэдрические индийсодержащие бакминстерфуллерены, агенты-истребители опухолевых новообразований.

В мировую практику клинической онкологии интенсивно внедряются новые современные технологии лечения опухолевых заболеваний – монарная (радиологическое уничтожение новообразований с помощью введения соответствующих короткоживущих радионуклидов), бинарная (или нейтронозахватная) – эта технология разработана для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и использует тропные к опухолям препараты, содержащие нерадиоактивные нуклиды ( $B^{10}$ ,  $Cd^{113}$ ,  $Gd^{157}$  и др.), которые, поглощая тепловые нейтроны, способны генерировать вторичное  $\alpha$ -излучение, губительное для целевых опухолевых клеток-мишеней и достаточно безопасное для нормальных, здоровых органов и тканей и триадная – последовательное введение в организм комбинации из двух и более, по отдельности неактивных и безвредных компонентов, тропных к опухолевым тканям и способным в них селективно накапливаться, вступать друг с другом в химическое

взаимодействие и уничтожать опухолевые новообразования под действием слабых сенсibiliзирующих внешних воздействий или излучений.

Применение соединений бора для борнейтронозахватной терапии онкологических заболеваний было впервые предложено Locher G.L. еще в 1936 году [1,2], при которой тепловые нейтроны улавливаются ядрами  $^{10}\text{B}$ . Захват нейтронов приводит к образованию возбужденного ядра  $^{11}\text{B}$ , которое расщепляется до высокоэнергичных ионов  $^4\text{He}^{2+}$  и  $^7\text{Li}^{3+}$ . Гибель опухолевой клетки вызывается высвобождением этих заряженных частиц, которые создают ионизированные треки вдоль своих траекторий, приводящие к повреждению клетки.

Еще одним направлением по разработке кластерных агентов, специфически сорбирующихся и накапливающихся в опухолевых клетках, необходимых для диагностики и лечения рака, является синтез производных карборанов [3-6] и эндоэдрических элементосодержащих, в том числе радионуклидосодержащих ( $\text{Y}^{90}$ ,  $\text{Zr}^{95}$ ,  $\text{Fe}^{59}$ ,  $\text{Eu}^{147}$ ,  $\text{Eu}^{148}$ ,  $\text{Eu}^{155}$ ,  $\text{Tm}^{170}$ ,  $\text{Rn}^{222}$ ,  $\text{U}^{230}$ ,  $\text{Pu}^{237}$ ,  $\text{Cm}^{240}$ ,  $\text{Cm}^{241}$ ,  $\text{Es}^{253}$ ) бакминсерфуллеренов [7-28]. Является перспективным изучение, в том числе и методом квантово-химического моделирования, возможности применения и других нуклидов и радионуклидов для диагностики и терапии онкологических заболеваний. В данной работе представлены результаты квантово-химического проектирования эндоэдрических индийсодержащих производных бакминстерфуллеренов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  для разработки радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований (см. рис. 1).

Природный индий ( $^{49}\text{In}$ ) состоит из двух изотопов с массовым числом  $\text{In}^{113}$  (4,23%) и  $\text{In}^{115}$  (95,77%). Последний изотоп ( $\text{In}^{115}$ ) обнаруживает очень слабую  $\beta$ -радиоактивность ( $T_{1/2} = 6 \cdot 10^{14}$  лет, энергия распада 0,63 МэВ, конечный продукт распада – стабильный изотоп олова  $\text{Sn}^{115}$ ). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов – 190 барн/атом. Из искусственных радиоактивных изотопов индия наиболее важен  $\text{In}^{114*}$  ( $T_{1/2} = 49$  дням, энергия распада 0,191 МэВ, характер распада – изомерный переход и самопроизвольное деление). Энергия распада равна  $1,642290 \pm 0,00300015$  МэВ для перехода в  $\text{Sn}^{114}$ ; энергия распада для изомерного перехода составляет  $0,1902900 \pm 0,00003$  МэВ). Кроме самого изотопа  $\text{In}^{114*}$  имеется еще 2 его возбужденных состояния, их каналы распада следующие: с испусканием электрона (99,5%) и переходом в  $\text{Sn}^{114}$ , и с испусканием позитрона (0,5%) и переходом в  $\text{Cd}^{114}$ . Энергия распада  $1,988700 \pm 0,0007$  МэВ по каналу  $\text{Sn}^{114}$  и  $1,452000 \pm 0,003$  МэВ по каналу  $\text{Cd}^{114}$  [29-39]. Для получения эндоэдрических  $\text{In}^{114*}$ -содержащих производных

бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (**1-12**), была разработана и используется следующая схема синтеза, основанная на электродуговом методе получения эндоэдрических соединений (**1, 2**). Содержание этих соединений (**1, 2**) в саже, полученной действием электродугового разряда с использованием графитовых электродов ( $C_n$ ) в присутствии эндоэдрического компонента включения ( $In$ ) обычно не превышает 1–2% [40], и для получения их в индивидуальном состоянии применяют высокоэффективную препаративную жидкостную хроматографию [41]. Последующей химической модификацией (**1, 2**) путем бромирования и щелочного гидролиза полученных бромидов (**3, 5**) предполагается синтезировать полигидроксилсодержащие производные эндоэдрических бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (**4, 6**) [42-46]. Дальнейшая этерификация полиспиртов (**4, 6**) хлорангидами гетероциклических карбоновых кислот [47-50] позволит получить целевые соединения (**7-12**) – перспективные соединения для разработки на их основе агентов для диагностики и терапии онкологических заболеваний [1, 2, 46, 51-53], тем более, что интерес к соединениям  $In$  связан с использованием его  $\gamma$ -активного изотопа  $In^{111}$  ( $E_\gamma = 173,247$  КэВ,  $T_{1/2} = 2,81$  сут.) в качестве радиоактивных меток в моноклональных антителах для диагностики онкологических заболеваний [52,53].

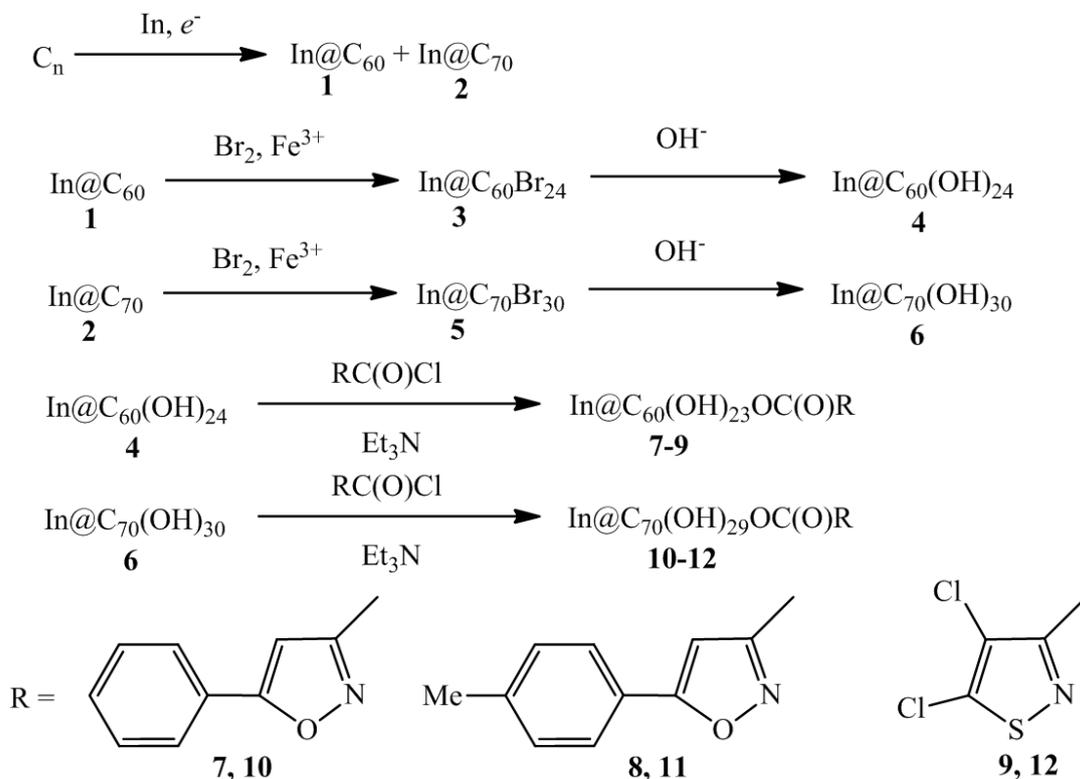


Рис. 1. Предполагаемая схема получения радионуклидных агентов-истребителей опухолевых новообразований.

В настоящей работе проведено моделирование электронной структуры и строения эндоэдрических индийсодержащих бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (**1**, **2**) и моноэфира – производного гетероциклической карбоновой кислоты (**7**). Для сравнения также было проведено моделирование аналогичных, не содержащих эндоэдрических объектов включения, т.е. соответствующих «пустых» бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и их производных (**1a**, **2a**, **7a**). Были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты этих соединений с использованием метода DFT с применением уровня теории B3LYP/MIDI по программе GAMESS [54]. Полные энергии систем вычисленные методом DFT для атома индия (*In*) и соединений (**1**, **1a**, **2**, **2a**, **7a**), энергии ВЗМО, НВМО и дипольные моменты, приведены в Таблице 1. Структуры исходных полигидроксилсодержащих кластеров  $C_{60}(OH)_{24}$  (**4a**) и  $C_{70}(OH)_{30}$  (**6a**) взяты с учетом данных, приведенных в работах [55-58].

Таблица 1. Полные энергии систем ( $E$ , *a.e.*) атома индия (*In*) и соединений (**1**, **1a**, **2**, **2a**, **7a**), энергии ВЗМО ( $E_{ВЗМО}$ , *a.e.*) и НВМО ( $E_{НВМО}$ , *a.e.*), и дипольные моменты ( $D$ , Дб), вычисленные методом DFT (B3LYP/MIDI)

| №         | $E$              | $E_{ВЗМО}$ | $E_{НВМО}$ | $D$   |
|-----------|------------------|------------|------------|-------|
| <i>In</i> | -5721,1470285054 | -0,0659    | 0,0020     | 0     |
| <b>1</b>  | -7979,2010053461 | -0,1012    | -0,0125    | 0,01  |
| <b>1a</b> | -2258,0630374274 | -0,3025    | -0,0213    | 0     |
| <b>2</b>  | -8355,6760622022 | -0,1126    | -0,0085    | 1,61  |
| <b>2a</b> | -2634,5215754359 | -0,3025    | -0,0213    | 0     |
| <b>7a</b> | -4639,9546459377 | -0,2942    | 0,0172     | 12,18 |

Из данных квантово-химических расчетов следует (см. таблицу 2), что энергия связывания ( $E_{bind}$ ) эндоэдрических кластеров (**1**, **2**), полученная по формуле:

$$E_{bind} = E_{(1,2...12)} - [E_{(In)} + E_{(1a,2a...12a)}]$$

Таблица 2. Энергия связывания индийсодержащих эндоэдрических кластеров (**1**, **2**)

| №        | $E_{bind}$ , <i>a.e.</i> | $E_{bind}$ , кДж/моль |
|----------|--------------------------|-----------------------|
| <b>1</b> | 0,0090605867             | 23,76                 |
| <b>2</b> | -0,0074582609            | -19,56                |

Из данных квантово-химических расчетов следует, что в эндокластерах (**1**, **2**) происходит переход 1 электрона от эндоэдрического

металла ( $In$ ) на НВМО бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с образованием ионов  $(In^+)[@C_n]^{-1}$ , что согласуется с данными работ [7-9, 40, 59, 60]. Этот электрон попадает в зону проводимости бакминстерфуллереновых кластеров  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , образованную трижды вырожденными их ( $t_{1U}$ )  $\pi$  – орбиталями [61].

Появление у эндоэдральных металлобакминстерфуллеренов (**1, 2**) постоянного дипольного момента придает кластерам на основе этих соединений особые свойства, связанные с возможной изотропной ориентацией их молекул в квазикристаллах и возникновением постоянной поляризуемости. Такие квазикристаллы должны обладать сегнетоэлектрическими свойствами и могут найти применение в электронных устройствах. Перестройка электронной структуры эндоэдральных металлобакминстерфуллеренов (**1, 2**), связанная с переходом валентных электронов металла на внешнюю по отношению к оболочке область, отражается на таких электронных характеристиках молекулы бакминстерфуллерена, как ее потенциал ионизации и сродство к электрону. Это можно проиллюстрировать результатами квантово-химических расчетов, представленными в Таблице 1. Эндоэдральное инкапсулирование атома  $In$  в молекулу фуллерена, с одной стороны, приводит к снижению потенциала ионизации, с другой стороны, энергия сродства к электрону у эндоэдральных бакминстерфуллеренов заметно выше, чем у «пустых» фуллеренов (**1a, 2a**). Основные отличия эндоэдральных металлофуллеренов (**1, 2**) от полых фуллереновых молекул (**1a, 2a**) связаны с двумя главными особенностями их структуры: нецентральным положением инкапсулированного атома металла ( $In$ ) в клетке бакминстерфуллеренового нанокластера (**1, 2**), вследствие чего молекула эндоэдрального бакминстерфуллерена имеет постоянный дипольный момент, наличие которого сказывается на макроскопических характеристиках соответствующих фуллеритов; потенциал взаимодействия молекул, обладающих дипольным моментом, не является сферически симметричным, поэтому составленный из таких молекул квазикристалл должен обладать сильно выраженными анизотропными свойствами. Другая особенность эндоэдральных металлофуллеренов (**1, 2**) связана с зарядовым состоянием инкапсулированного атома ( $In$ ) и с переходом валентных электронов от этого атома на внешнюю поверхность молекулы бакминстерфуллерена [40,60]. Наличие электронов на наружной поверхности бакминстерфуллереновой оболочки определяет характер межмолекулярного взаимодействия в квазикристалле, в которое наряду с Ван-дер-Ваальсовым, вносит определенный вклад и электростатический механизм [8,40]. Постоянный дипольный момент молекул эндоэдральных металлобакминстерфуллеренов (**1, 2**) обуславливает несферический

характер их взаимодействия между собой. Это, в свою очередь, способствует образованию протяженных квазиструктур (ансамблей и агрегатов), содержащих некоторое количество подобных молекул, которое должно сохраняться не только в квазикристаллическом состоянии, но и в растворах.

### Библиографический список:

1. **Hosmane, N.S.** Boron and Gadolinium Neutron Capture Therapy for Cancer Treatment / N.S. Hosmane, J.A. Maquire, Y. Zhu. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012. – 300 p.
2. **Котенко, К.В.** Перспективы использования бинарных технологий в медицине / К.В. Котенко, В.Ю. Соловьев, А.Ю. Бушманов, В.А. Перминова // Медицинская радиобиологии и радиационная безопасность. – 2012. – Т. 57. – № 3. – С. 66-67.
3. **Рудаков, Д.А.** Синтез и химические свойства карборанов. Дикарбаундекарбораны, металло- и металакарбораны, азометины, сложные эфиры, пероксиды, соли карборанкарбоновых кислот / Д.А. Рудаков, Е.А. Дикусар, З.П. Зубрейчук. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2013. – 436 с.
4. **Дикусар, Е.А.** Разработка и квантово-химическое моделирование агентов для бор-нейтронозахватной диагностики и терапии онкологических заболеваний – холестеринных эфиров карборан-С-карбоновых кислот / Е.А. Дикусар, А.Л. Пушкарчук, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, С.Г. Стёпин // Вестник фармации. – 2013. – № 1-58. – С. 20-23.
5. **Дикусар, Е.А.** Производные карборанов в качестве агентов БНЗ-терапии / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, Д.А. Рудаков, А.В. Клецков, А.Л. Пушкарчук, А.Г. Солдатов // Химия, структура и функции биомолекул. IV Международная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика А.А. Ахрема: Тезисы докладов, Минск (17-19 октября 2012). – Минск: Институте биоорганической химии НАН Беларуси, 2012. – С. 99.
6. **Дикусар, Е.А.** Холестеринные эфиры карборанкарбоновых кислот в качестве агентов бор-нейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний – синтез и квантово-химическое моделирование / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, А.Л. Пушкарчук, В.М. Зеленковский, Д.А. Рудаков, С.А. Кутень // I Международная Интернет-конференция: На стыке наук. Физико-химическая серия: Сборник трудов, Казань (24-25 января 2013). – Казань: Изд-во Казанского (Приволжского) федерального ун-та, 2013. – С. 81-82.
7. **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.
8. **Дикусар, Е.А.** Квантово-химическое моделирование процесса образования цвиттер-ионов у эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов  $1,2-(NH_3)@C_{180}(HR)$ ,  $1,2-(NH_3)@C_{240}(HR)$  и  $1,2-(NH_3)@C_{540}(HR)$  / 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.

9. **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. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В.Е. Агабеков, Е.В. Королева, К.Н. Гусак. – Минск: Беларус. навука, 2011. – С. 133-140.

10. **Дикусар, Е.А.** Оценка возможности использования эндоэдрических радон<sup>222</sup>-содержащих производных бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{80}$  в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов, А.В. Холопцев, С.Г. Стёпин // Вестник фармации. – 2012. – № 4-58. – С. 102-105.

11. **Дикусар, Е.А.** Оценка возможности использования эндоэдрических радон-222-содержащих производных бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{80}$  в качестве нанороботов – истребителей опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, Д.А. Рудаков, С.Я. Килин, А.Г. Солдатов, А.В. Холопцев, Г.Ф. Батраков // Медицинские новости. – 2013. – № 3 (222). – С. 11-12.

12. **Дикусар, Е.А.** Эндоэдрические радон-222-содержащие производные бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{80}$  / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов, А.В. Холопцев // Углеродные наночастицы в конденсированных средах: сборник научных статей. – Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, 2013. – С. 246-250.

13. **Рудаков, Д.А.** Квантово-химическое моделирование холестериновых эфиров *o*-, *m*- и *p*-карборан-*C*-карбоновых кислот и фуллереновых эндокластеров / Д.А. Рудаков, Е.А. Дикусар, А.Л. Пушкарчук, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин // Материалы VI Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»: Сборник статей, Иваново (30 сентября – 4 октября 2013). – Иваново: ИГХТУ, 2013. – С. 270-274.

14. **Дикусар, Е.А.** Квантово-химическое проектирование радионуклидных агентов для диагностики и терапии опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов, С.А. Кутень // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2013. – № 39. – Вып. 21. – С. 69-81.

15. **Dikusar, E.A.** Quantum-Chemistry Projecting of the Radio-Nuclide Carborane and Fullerene Nano-Cluster Agents for Diagnostics and Therapy of Oncological Diseases / E.A. Dikusar, V.M. Zelenkovski, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, S.A. Kuten, A.G. Soldatov // Proceedings of International Conference Nanomeeting – 2013. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes, Minsk, Belarus (24-27 May 2013). –Singapore: World Scientific 2013. – P. 324-327.

16. **Дикусар, Е.А.** Эндоэдрические радон-222 содержащие производные бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{80}$  в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 80-84.

17. **Бей, М.П.** Адамантановые и карборановые аналоги фуллереновых нанокластеров / М.П. Бей, Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, А.П. Ювченко, В.М. Зеленковский // XI International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon

Nanomaterials (ICHMS'2009)): Conference Book, Yalta, Crimea, Ukraine (25-31 August 2009). – Kiev: ANEU, 2009. – С. 384-387.

18. **Дикусар, Е.А.** Квантово-химические расчеты производных фуллереновых нанокластеров, содержащих супрамолекулярные объекты / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.А. Юдин // Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур (ФММН'2009)»: Сборник научных трудов, Харьков, Украина (21-23 октября 2009). – Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины, 2009. – С. 334-337.

19. **Дикусар, Е.А.** Квантово-химическое исследование металлосодержащих производных фуллеренов / Е.А. Дикусар, А.А. Юдин, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (XXIII Международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ-2010»): Тезисы докладов, Минск, Беларусь (27-29 октября 2010). – Минск: Институт химии новых материалов НАН Беларуси, 2010. – С. 47.

20. **Дикусар, Е.А.** Металлосодержащие производные фуллеренов и карборанов / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов, А.Л. Пушкарчук, В.А. Пушкарчук // Первая международная конференция «Междисциплинарные исследования и технологии будущего» (IDRFT'2011): Сборник тезисов, Минск, Беларусь (16-18 мая 2011). – Минск, Беларусь, 2011. – С. 41-42.

21. **Дикусар, Е.А.** Металлосодержащие производные фуллеренов, нанотрубок, карборанов, графена и графеноподобных нанокластеров / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков // 7-ая Международная научно-практическая конференция «Найновите постижения на европейската наука»: Материалы конференции. – Т. 35: Химия и химическая технологии, София, Болгария (17-25 июня 2011). – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2011. – С. 7-9.

22. **Дикусар, Е.А.** Квантово-химическое моделирование цвиттер-ионов эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов  $1,2-(NH_3)@C_{180}(HR)$ ,  $1,2-(NH_3)@C_{240}(HR)$  и  $1,2-(NH_3)@C_{540}(HR)$  / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин // Modern problem of physical chemistry: V International Conference: Conference proceedings, Donetsk, Ukraine (5-8 September 2011). – Donetsk, Ukraine, 2011. – P. 239-240.

23. **Дикусар, Е.А.** Квантово-химическое моделирование строения производных карборанов и эндоэдрических бакминстерфуллеренов / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Л. Пушкарчук // VIII Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии – производству – 2012»: Тезисы докладов, Фрязино (4-6 апреля 2012). – Фрязино, 2012. – С. 49-50.

24. **Дикусар, Е.А.** Фуллереновые медицинские нанороботы: тенденции и перспективы / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, А.Г. Солдатов, А.В. Щуровская // Биотехнология. Взгляд в будущее. Международная Интернет – конференции: Сборник трудов, Казань (17-19 апреля 2012). – Казань: Казанского (Приволжского) федерального ун-та, 2012. – С. 72-73.

25. **Дикусар, Е.А.** Эндоэдрические радон-222 содержащие производные бакминстерфуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{80}$  в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, Д.А. Рудаков, С.Я. Килин, А.Г. Солдатов, А.В. Холопцев, Г.Ф. Батраков // Materiały VIII Międzynarodowej Naukowi-Praktycznej Konferencji «Wschodnie partnerstwo – 2012»: Materiały Konferencji. – Vol. 9: Medycyna. Nauk biologicznych. Chemia i chemiczne

technologie, Przemysł, Polsce (07-15 września 2012). – Przemysł, Polsce: Nauka i studia, 2012. – С. 58-62.

26. **Дикусар, Е.А.** Квантово-химическое проектирование радионуклидных карборановых и бакминстерфуллереновых нанокластерных агентов для диагностики и терапии онкологических заболеваний / Е.А. Дикусар, А.Л. Пушкарчук, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов // XI Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии – производству»: Тезисы докладов, Фрязино (10-12 апреля 2013). – Фрязино, 2013. – С. 11-12.

27. **Дикусар, Е.А.** Использование структурных фрагментов природных соединений для целенаправленного создания биологически активных препаратов / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, Н.Г. Козлов, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов // IX Всероссийская конференция «Химия и медицина» с молодежной научной школой по органической химии: Тезисы докладов, Уфа-Абзаково (4-8 июня 2013). – Уфа-Абзаково: ИОХ УНЦ РАН, 2013. – С. 170.

28. **Dikusar, E.A.** Fullerene nano-cluster as agents for diagnostics and therapy of oncological diseases / E.A. Dikusar, A.L. Pushkarchuk, V.M. Zelenkovski, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, S.A. Kuten, A.G. Soldatov // 5<sup>th</sup> International Symposium «Methods and Applications of Computational Chemistry»: Book of Abstracts, Kharkiv, Ukraine (1-5 July 2013). – Kharkiv, 2013. – P. 99.

29. **Меерсон, Г.А.** Металлургия редких металлов / Г.А. Меерсон, А.Н. Зеликман – М.: Metallurgia, 1955. – 400 с.

30. **Блешинский, С.В.** Химия индия / С.В. Блешинский, В.Ф.Абрамова – Фрунзе: Изд-во АН Киргизской ССР, 1958. – 371 с.

31. Рассеянные металлы (индий, галлий, талий, рений). Области освоенного и возможного применения / под ред. К.А. Большакова. – М.: Metallurgia, 1959. – 450 с.

32. Химия элементов: в 2 т. / под ред. Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – Т. 1. – 607 с.

33. **Реми, Г.** Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Мир, 1972. – Т. 1. – 824 с.

34. **Некрасов, Б.В.** Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 688 с.

35. **Гордон, А.** Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 844 с.

36. **Lederer, C.M.** Table of the Isotopes / C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman: 6<sup>th</sup> ed. – New-York: Wiley, 1968. – 600 p.

37. **Handbook of Chemistry and Physics**, 50<sup>th</sup> ed. – New-York: Wiley, 1968. – 480 p.

38. **Селинов, И.П.** Изотопы / И.П. Селинов – М.: Наука, 1970. – 624 с.

39. **Lawson, J.L.** The Radioactive Isotopes of Indium / J.L. Lawson, J.M. Cork // Physical Review. – 1937. – V. 52. – № 9. – P. 531-535.

40. **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 (25-31 August 2009). – Kiev: AHEU, 2009. – P. 432-435.

41. **Brown, P.R.** High Performance Liquid Chromatography / P.R. Brown, R.A. Hartwick. – New-York: Wiley, 1989. – V. 98. – 688 p.

42. **Djordjevic, A.** Catalytic Preparation and Characterization of C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub> / A. Djordjevic, M. Vojinovic-Miloradov, N. Petranovic, A. Devecerski, D. Lazar, B. Ribar // Fullerene Science and Technol. – 1998. – V. 6. – № 4. – P. 689-654.

43. **Dai, J.** Efficient Preparation of  $La@C_{60}$ ,  $C_{60}Br_{24}$  and the Electrical Conductivity of Sulfer-Doped Films / J. Dai, G. Xu, Y. Ding, Q. Wang // *Microelectronic Engineering*. – 2003. – V. 66. – № 1-4. – P. 186-191.
44. **Tebbe, F.N.** Synthesis and Singl-Crystal X-ray Structure of a Highly Symmetrical  $C_{60}$  Derivative,  $C_{60}Br_{24}$  / F.N. Tebbe, R.L. Harlow, D.B. Chase, D.L. Thorn, G.C.J. Campbell, J.C. Calabrese, N. Herron, R.J.J. Young, E. Wasserman // *Science*. – 1992. – № 256 (5058). – P. 822-825.
45. **Gomes, S.** Synthesis of Fulleroles from a  $C_{60}$  Bromofullerene / S. Gomes, A. Daurte // *Revista Colombiana de Química*. – 2009. – V. 38. – № 1. – P. 83-95.
46. **Mrdanovic, J.Z.** Effects of Fullerenol Nano Particles  $C_{60}(OH)_{24}$  on Micronuclei and Chromosomal Aberrations' Frequency in Peripheral Blood Lymphocytes / J.Z. Mrdanovic, S.V. Solajic, V.V. Bogdanovic, A.N. Djordjevic, G.M. Bogdanovic, R.D. Injac, Z.L. Rakocovic // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2012. – V. 7. – № 2. – P. 673-686.
47. **Дикусар, Е.А.** Синтез эфиров 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и некоторых терпеновых спиртов, стероидов и растительных фенолов / Е.А. Дикусар, Н.И. Нечай, В.И. Поткин, Р.В. Кабердин, Н.Г. Козлов, Н.В. Ковганко // *Химия природных соединений*. – 2003. – № 2. – С. 140-143.
48. **Поткин, В.И.** Синтез функционально замещенных гидроксипроизводных изоксазолов и изотиазолов / В.И. Поткин, С.К. Петкевич, А.В. Клецков, Е.А. Дикусар, Ю.С. Зубенко, Н.А. Жуковская, В.В. Казбанов, С.Г. Пашкевич // *Журнал органической химии*. – 2013. – Т. 49. – Вып. 10. – С. 1543-1553.
49. **Кишкентаева, А.С.** Сложные эфиры природного лактона гроссгемина / А.С. Кишкентаева, С.А. Ивасенко, Г.А. Атажанова, С.М. Адекенов, Е.А. Дикусар, С.К. Петкевич, А.В. Клецков, Н.Г. Козлов, В.И. Поткин // *Актуальні питання біології, медицини та фармакології: Матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю, Дніпропетровськ. – Харків (26-27 вересня 2013)*. – Дніпропетровськ – Харків: «Екограф», 2013. – С. 148-149.
50. **Дикусар, Е.А.** Сложные эфиры гроссгемина с фармакофорными гетероциклическими карбоновыми кислотами / Е.А. Дикусар, С.К. Петкевич, А.В. Клецков, Н.Г. Козлов, В.И. Поткин, А.С. Кишкентаева, С.А. Ивасенко, Г.А. Атажанова, С.М. Адекенов // *Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов VIII Всероссийской научной конференции, Калининград (7-10 октября 2013)*. – Сыктывкар-Калининград, 2013. – С. 73.
51. **Kumar, C.S.S.** *Nanomaterials for Cancer Therapy* / C.S.S. Kumar. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 145 p.
52. **Craig, A.S.** Crystal and molecular structure of a seven-coordinate chloroindium(III) complex of 1,4,7-triazacyclononanetriacetic acid / A.S. Craig, I.M. Helps, D. Parker, H. Adams, N.A. Bailey, M.G. Williams, J.M.A. Smith, G. Ferguson // *Polyhedron*. – 1989. – V. 8. – № 20. – P. 2481-2484.
53. **Riesen, A.** Synthesis and X-ray structural characterisation of seven coordinate macrocyclic  $In^{3+}$  complexes with relevance to radiopharmaceutical applications / A. Riesen, T.A. Kaden, W. Ritter, H.R. Mäcke // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1989. – № 8. – P. 460-462.
54. **Shmidt, M.W.** General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M.W. Shmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki,

- N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Midus, M. Dupnis, J.A. Montgomery // Journal of Computational Chemistry. – 1993. – V. 14. – № 7. – P. 1347-1363.
55. **Чаркин, О.П.** Теоретическое и экспериментальное исследование молекул и ионов фуллеренола  $C_{60}(OH)_{24-n}(OL)_n$  и  $C_{60}(OH)_{24-n}(OL)_n L^+$ , последовательно замещенных атомами щелочных металлов  $L$  ( $n=1-24$ ) / О.П. Чаркин, Н.М. Клименко, И.Ш. Ванг, Ч.Ч. Ванг, Ч.Х. Чен, Ш.Х. Лин // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – Вып. 4. – С. 623-633.
56. **Wang, B.C.** Theoretical studies of  $C_{70}(OH)_n$  ( $n=14, 16, 18$  and  $20$ ) fullerenoles / B.C. Wang, H.W. Wang, H.C. Tso, T.L. Chen, Y.M. Chou // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2002. – V. 581. – № 1-3. – P. 177-186.
57. **Семенов, К.Н.** Фуллеренол–70– $d$ : синтез, идентификация, политермическая растворимость и плотность водных растворов / К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, А.Е. Пронских, В.А. Кескинов // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2012. – Т. 3. – № 6. – С. 146-156.
58. **Zhao, B.** Pristine ( $C_{60}$ ) and Hydroxylated ( $C_{60}(OH)_{24}$ ) Fullerene Phototoxicity towards HaCaT Keratinocytes / B. Zhao, Y.Y. He, P.J. Bilski, C.F. Chignell // Chemical Research in Toxicology. – 2008. – V. 21. – № 5. – P. 1056-1063.
59. **Сидоров, Л.Н.** Эндоздральные фуллерены / Л.Н. Сидоров, И.Н. Иоффе // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 8. – С. 30-36.
60. **Nagase, S.** Endohedral Metallofullerenes: New Spherical Cage Molecules with Interesting Properties / S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1996. – V. 69. – № 8. – С. 2131-2142.
61. **Haddon, R.C.** Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped  $C_{60}$  / R.C. Haddon // Pure and Applied Chemistry. – 1993. – V. 65. – № 1. – P. 11-15.

УДК 535.211

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В.И. Иванов, С.Р. Симаков

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

**Аннотация:** Описаны результаты экспериментального исследования фотоиндуцированных изменений оптических констант (ФИИОК) в пленках  $As_2Se_3$  при разных температурах экспонирования. Показано, что основные экспериментальные зависимости, описывающие фотоиндуцированные изменения оптических констант, согласуются с моделью микрогетерогенной среды с локальным разогревом микрообластей.

**Ключевые слова:** халькогенидные полупроводники, фотоиндуцированные изменения, оптические константы.

Фотоиндуцированные механизмы записи оптической информации в халькогенидах имеют ряд преимуществ перед остальными фоточувствительными средами [1-3]. Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) представляют собой стекла, содержащие атомы халькогена ( $S$ ,  $Se$ ,  $Te$ ). Под действием света меняются различные свойства ХСП - происходят процессы полимеризации, кристаллизации, изменения растворимости, микротвердости, толщины пленок, фотоиндуцированные изменения оптических констант (ФИИОК) [4-7]. ФИИОК можно разделить на две составляющие: нереверсивную, зависящую от способа приготовления образцов и реверсивную, не зависящую от способа приготовления. Отжиг образца уничтожает нереверсивную составляющую. Для записи голограмм наибольший интерес представляет реверсивная часть ФИИОК.

В работе [4] показано, что если коэффициент поглощения облученного до насыщения образца измерять при той же температуре  $T_{ex}$ , при которой производилось экспонирование, то положение края оптического поглощения (КОП) облученного образца практически не зависит от  $T_{ex}$ , различается только наклон урбаховского края. Согласно результатам, приведенным в работе [6], можно разделить изменение КОП на две составляющие: сдвиг края, определяемый на уровне  $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$ , и изменение наклона края. В большинстве работ измерялся только сдвиг КОП, при этом игнорировались изменения такого важного параметра, как наклон края поглощения, который связан со степенью разупорядочения структуры: более упорядоченной структуре соответствует более крутой край.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование спектральных характеристик ФИИОК при разных температурах экспозиции.

Источником света служил стабилизированный по мощности криптоновый ОКГ М-171 производства фирмы «SPEKTRA PHYSICS». Исследования проводились на образцах  $As_2Se_3$ , напыленных на стеклянную подложку.

Засветка производилась до насыщения, которое контролировалось путем регистрации спектра (спектрофотометр SPECORD UV VIZ) через каждые 40 мин. Интенсивность возбуждающего света выбиралась такой, чтобы перегрев образца не превышал 2 градуса. Полученные спектры нормировались на аппаратную функцию установки и обрабатывались на ЭВМ. Экспериментальные результаты приведены на рис. 1-4.

На основании анализа этих графиков можно сделать следующие выводы:

- более коротковолновое облучение приводит к меньшему наклону края поглощения;
- с понижением температуры экспозиции (при фиксированной длине волны возбуждающего света) КОП становится более пологим;
- при  $T_{ex} = 373K$  край поглощения облученной излучением с  $\lambda_B = 647 \text{ нм}$  пленки соответствует положению края отожженной пленки.

Из приведенных результатов видно, что при засветке различными длинами волн при различных температурах происходит не столько сдвиг края, сколько изменение его наклона.

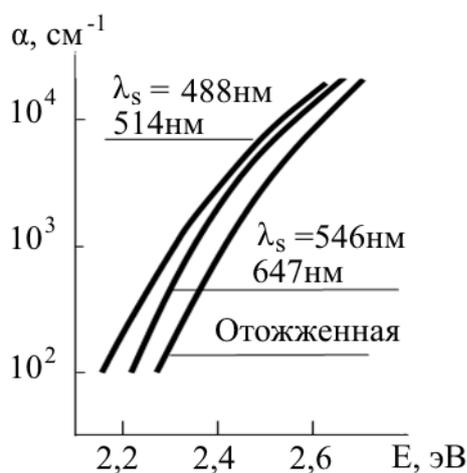


Рис. 1. Спектр поглощения пленки  $As_2Se_3$ , экспонированной при комнатной температуре излучением различного спектрального состава.

Существует ряд моделей, объясняющих те или иные стороны ФИИОК. Однако, на наш взгляд, более полно описывает фотоструктурные

изменения свойств ХСП модель [4], основанная на предположении возможности коллективной перестройки микрообласти стекла без образования дефектов. Рассмотрим подробнее модель [6], предложенную Ждановым и Малиновским для объяснения связи сдвига КОП с  $T_g$ . Известно, что в стекле существуют, во-первых, средний порядок с радиусом около  $5\text{\AA}$  (около 100 атомов), во-вторых – спектр квазистационарных состояний. Также известно, что квантовый выход люминесценции мал (меньше 10%). Следовательно, практически вся энергия поглощенного фотона переводится либо в тепловой нагрев, либо идет на образование дефектов.

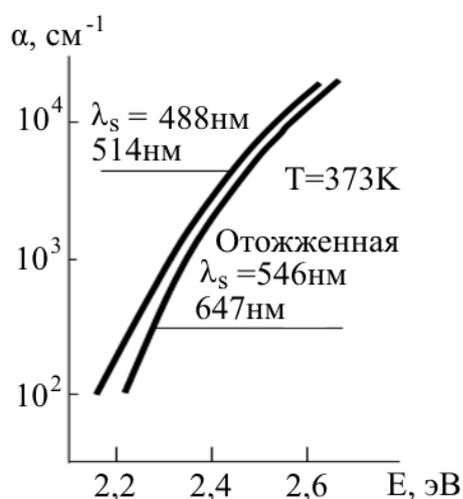


Рис. 2. Спектр поглощения пленки  $As_2Se_3$ , экспонированной при температуре 373K излучением различного спектрального состава.

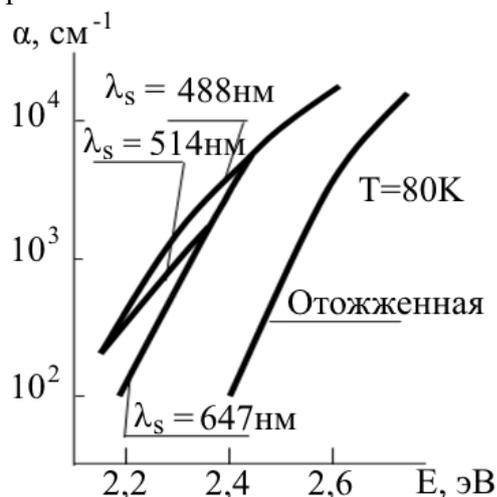


Рис. 3. Спектр поглощения пленки  $As_2Se_3$ , экспонированной при температуре 80K излучением различного спектрального состава.

Предположим, что поглощенный квант выделяет свою энергию в микрообласти, включающую в себя 100 атомов. Эта энергия переходит в

фононное возбуждение, которое можно характеризовать эффективной температурой  $T_e$ , то есть происходит эффективный нагрев микрообласти до  $T_e$ . Затем микрообласть перестраивается в состояние, соответствующее  $T_e$ . В дальнейшем микрообласть охлаждается до температуры окружающей сетки стекла, при этом релаксируют все свойства. В окрестности  $T_e$  меняются времена релаксации структуры. При охлаждении микрообласть замораживается в состоянии, соответствующем  $T_e$ . Следовательно, после экспонирования свойства ХСП соответствуют свойствам отожженного образца, нагретого до  $T_e$ .

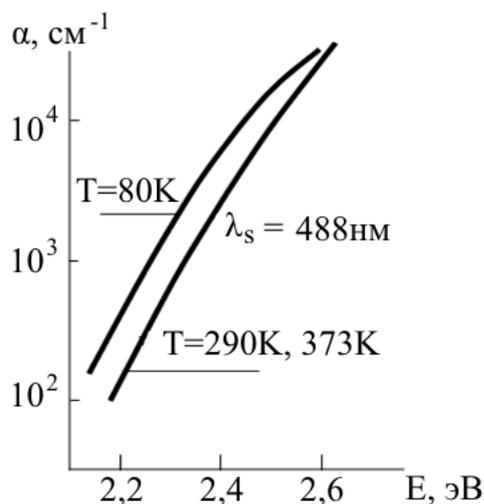


Рис. 4. Спектр поглощения пленки  $As_2Se_3$ , экспонированной при различных температурах.

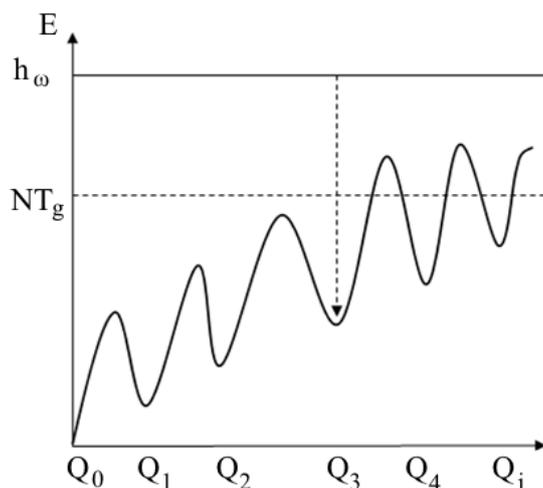


Рис. 5. Зависимость энергии микрообласти от обобщенной координаты  $q$  ( $Q_i$  – координаты квазистационарных состояний) [6].

Введем два механизма релаксации возбуждения электронного состояния. Назовем механизм 1 быстрым, то есть время жизни

возбужденного электронного состояния меньше времени жизни фотонного состояния –  $\tau_e \ll \tau_f$ . Для медленного механизма 2 имеем  $\tau_e \gg \tau_f$  соответственно. Пусть у системы есть набор квазистационарных состояний ( $Q_i$  – обобщенная координата). Предположим, что энергия связи имеет вид, приведенный на рис. 5. Пусть система после отжига имела набор состояний, соответствующий кривой 1 на рис. 6, где по оси ординат отложено число микрообластей в  $Q_i$  состоянии. При возбуждении светом по 1 механизму, происходит возбуждение системы до энергии  $> NT_g$ , где  $N$  – число атомов в микрообласти ( $N \sim 100$ ). Происходит равномерное заселение всех уровней и при последующем резком охлаждении это распределение замораживается (кривая 3 на рис. 6). Наиболее неравновесные состояния типа  $Q_4$  в дальнейшем релаксируют со скоростью, определяемой температурой образца. Этим объясняется различие наклонов края при засветке одной волны при различных температурах. Возникшее распределение не зависит от  $\lambda_B$ , так как в области длин волн, пока квантовый выход процесса и поглощение образца позволяет вести экспонирование, энергия кванта возбуждающего света  $E_B$  такова, что  $E_B > NT_g$ .



Рис. 6. Функции распределения числа микросостояний  $N$  для образцов, экспонированных при низкой температуре излучением различного спектрального состава [6].

Если релаксация идет по второму механизму, то создается лишь слабое возбуждение микрообласти, так как фонное возбуждение успевает большей частью диссипировать в окружающую сетку стекла. При этом происходит сброс из неустойчивых состояний типа  $Q_5$  эффективным нагревом микрообласти до температуры  $(T_{ek} + \Delta T) < T_g$ , причем, чем больше  $T_{ek}$ , тем более эффективно происходит перестройка системы в более равновесное состояние.

Таким образом, наклон края поглощения определяется соотношением 1 и 2 механизмов. Это соотношение зависит от  $E_B$ . Экспериментально установлено, что квантовый выход процесса фотопотемнения резко падает с уменьшением  $E_B$ . Связывая фотопотемнение с механизмом 1, получим, что с уменьшением  $E_B$  вероятность механизма 2 возрастает. Это приводит к более крутому краю (пунктирная кривая на рис. 6).

Рассмотренный механизм локального разогрева объясняет основные экспериментальные зависимости амплитуды изменения оптических констант от температуры экспозиции, состава материала, спектра экспонирующего излучения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках [7-8].

### **Библиографический список:**

1. **Иванов, В.И.** Термоиндуцированные механизмы записи динамических голограмм: монография / В.И. Иванов. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 142 с.
2. **Ivanov, V.I.** Efficiency and dynamic range of nonlinear reflection of a four-wavelength mixture of radiation / V.I. Ivanov, S.R. Simakov // Russian Physics Journal. – 2001. – V. 44. – № 1. – P. 117-118.
3. **Иванов, В.И.** Динамические голограммы в микрогетерогенных жидкофазных средах / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили, А.И. Лобов, С.Р.Симаков // Оптический журнал. – 2004. – № 9. – С. 26-27.
4. **Малиновский, В.К.** О наноструктуре неупорядоченных материалов / В.К.Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. – № 5. – С. 119-137.
5. **Phillips, J.C.** The physics of glass / J.C. Phillips // Physics Today. – 1982. – V. 35. – I. 2. – P. 27-32.
6. **Малиновский, В.К.** О механизме фотопревращений в средах для оптической памяти / В.К. Малиновский // Автометрия. – 1985. – № 5. – С. 25-49.
7. **Ivanov, V.I.** Photoinduced changes of optical constants in the chalcogenide vitreous semiconductors / V.I. Ivanov, Yu.M. Karpets, S.R. Simakov // Fundamental problems of optoelectronics and microelectronics: proceedings of SPIE; ed. by Yu.N. Kulchin, O.B. Vitrik. – 2003. – V. 5129. – P. 268-277.
8. **Иванов, В.И.** Термоиндуцированные механизмы записи динамических голограмм в гетерогенных средах: дисс...д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.05; защищена 26.12.06; утв. 08.06.07 / Валерий Иванович Иванов. – Хабаровск: ДВГУПС, 2006. – 314 с.

УДК 535.211; 53.087, 538.93

## ДИНАМИЧЕСКИЕ ГОЛОГРАММЫ В НАНОСУСПЕНЗИИ

Г.Д. Иванова, С.И. Кирюшина, А.В. Мяготин

*Дальневосточный государственный университет путей сообщения*

*680021, Россия, Хабаровск, ул. Серышева, 47*

*tme@festu.khv.ru*

**Аннотация:** Проведен теоретический анализ эффективности записи динамических голограмм в дисперсной жидкофазной среде с электрострикционной нелинейностью. Показано, что при большой интенсивности излучения амплитуды первых гармоник нелинейно зависят от величины последней.

**Ключевые слова:** электрострикция, дисперсная среда, динамическая голография.

В микрогетерогенной среде с различными показателями преломления компонентов на микрочастицы в электромагнитном поле действуют термодиффузионные и электрострикционные силы, которые могут быть причиной возникновения концентрационных потоков. В присутствии оптического поля наночастицы подвергаются действию электрострикционной объемной силы (оптической градиентной силы), которая перемещает их в области высокой интенсивности, таким образом увеличивая локальную плотность и, следовательно, локальный показатель преломления. Для малых интенсивностей это приводит к представлению коллоидных суспензий как искусственных керровских сред, в которых вызванное изменение показателя преломления  $n$  пропорционально приложенной интенсивности света. Такой механизм может быть использован для записи динамических голограмм в дисперсных средах [1-6].

Целью данной работы является теоретический анализ эффективности записи динамических голограмм в среде с электрострикционной нелинейностью при больших интенсивностях излучения, когда, в отличие от работ [5-6], изменение концентрации не обязательно мало.

В качестве дисперсной системы мы будем рассматривать прозрачную жидкофазную среду с наночастицами (наносуспензию), находящуюся под воздействием лазерного облучения. Пусть распределение интенсивности падающего излучения в плоскости слоя среды имеет вид (такое распределение возникает при интерференции двух плоских волн):

$$I(x) = I + I \cos(Kx), \quad -\infty < x < \infty, \quad (1)$$

где  $I$  – интенсивность световой волны,  $K = 2\pi/\Lambda$  – волновой вектор интерференционной решетки,  $\Lambda$  – ее период,  $x$  – координата в плоскости слоя среды. Балансное уравнение, описывающее динамику концентрации наночастиц в жидкофазной среде с учётом диффузионного и электрострикционного потоков, можно записать в виде [5]:

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

Здесь приняты следующие обозначения:  $C(x,t) = m_0/m$  – массовая концентрация дисперсных частиц,  $m_0$  – масса наночастиц,  $m$  – масса среды,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\gamma = \frac{4\pi\beta D}{\bar{c}nk_B T}$ ,  $\beta$  – поляризуемость частиц,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n$  – эффективный показатель преломления среды,  $\bar{c}$  – скорость света в вакууме.

Эффективный параметр кубичной нелинейности среды [1]:

$$n_2^{\text{eff}} = \partial n / \partial I. \quad (3)$$

Для малых изменений концентрации по сравнению с первоначальной  $C_0$  величина этого параметра – постоянная среды, используя которую можно рассчитать дифракционную эффективность динамической голограммы [1]. Для немалых изменений концентрации частиц параметр нелинейности не является постоянной величиной и для нахождения концентрационного профиля решетки необходимо решить нелинейное уравнение (2). Уравнение (2) имеет простое аналитическое решение только в стационарном режиме [7]:

$$-D\nabla C + \gamma C \nabla I = 0. \quad (4)$$

Общее решение уравнения (4) ищем в виде  $C = B e^{\alpha \cos(Kx)}$ , где  $B$  – константа. Безразмерный параметр  $\alpha = I/I_s$  показывает превышение интенсивности над интенсивностью насыщения ( $I_s = D\gamma^{-1}$ ), при которой светоиндуцированное изменение концентрации  $\delta C(x,t) \approx C_0$ . Для больших изменений концентрации частиц имеем  $\alpha \gg 1$ . Константу  $B$  находим из условия нормировки (сохранения числа частиц):

$$\int_0^{\frac{\Lambda}{2}} C dx = \frac{\Lambda}{2} C_0. \quad (5)$$

Окончательно получаем выражение для зависимости концентрации частиц от приведенной координаты ( $y = Kx$ ):

$$C(y) = \pi C_0 \left( \int_0^{\pi} e^{\alpha \cos y} dy \right)^{-1} \times e^{\alpha \cos y}. \quad (6)$$

Для численного расчета амплитуды концентрационных решеток по формуле (6) использовался Mathcad. Полученные зависимости для разных интенсивностей ( $\alpha_1 = 0,1$ ,  $\alpha_2 = 1$ ,  $\alpha_3 = 10$ ) приведены на рис. 1. Видно, что для больших интенсивностей ( $I \gg I_s$ ) решетка концентраций существенно несинусоидальна, что приводит к искажению профиля записываемой решетки (или появлению дополнительных дифракционных порядков). Поскольку амплитуда модуляции почти экспоненциально растет с

увеличением интенсивности, то можно ожидать значительного увеличения эффективности записи голограмм при больших интенсивностях. При этом максимальная интенсивность может быть намного больше интенсивности насыщения, что представляет особенный интерес для импульсных режимов записи голограмм в дисперсных средах.

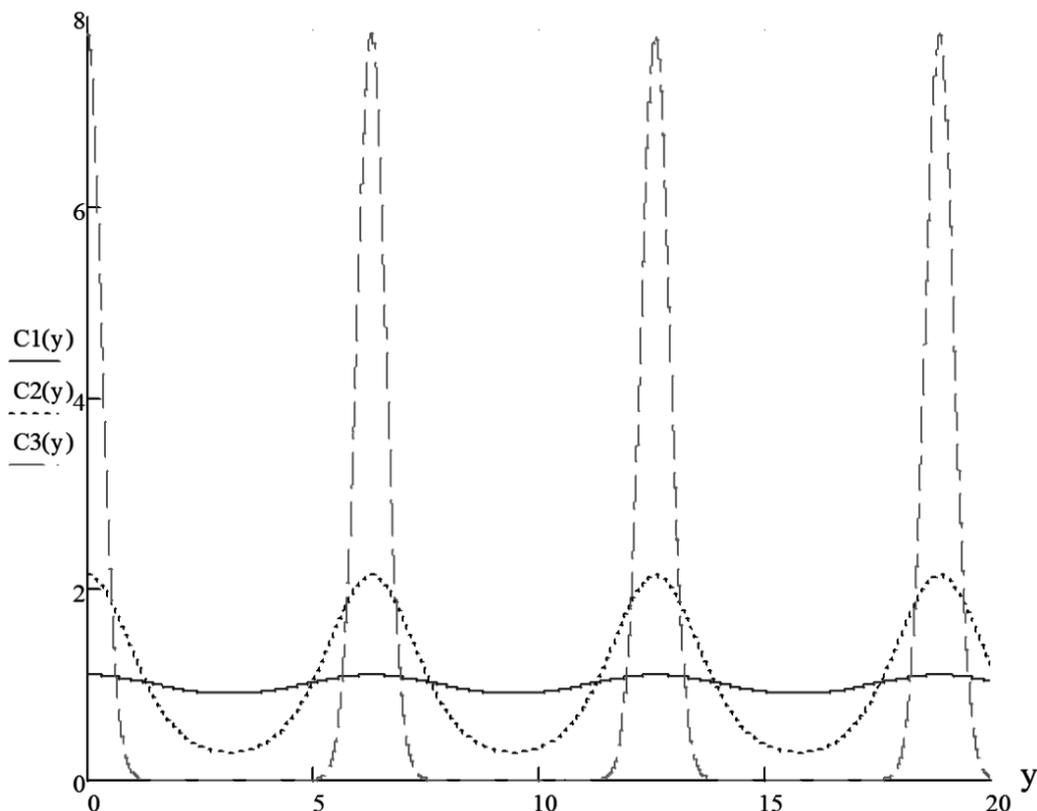


Рис. 1. Электрострикционные решетки для стационарного случая при разных интенсивностях излучения, где  $C1(y) = C/C_0$  при  $\alpha_1$ ,  $C2(y) = C/C_0$  при  $\alpha_2$ ,  $C3(y) = C/C_0$  при  $\alpha_3$ .

Таким образом, показано, что при больших интенсивностях излучения запись динамической голограммы происходит в существенно нелинейном режиме, когда фазовая решетка становится несинусоидальной. При этом амплитуды первых гармоник нелинейно зависят от интенсивности излучения. Полученные результаты актуальны для динамической голографии дисперсных жидкофазных сред, а также для оптической диагностики таких сред [7-12].

### Библиографический список:

1. **Иванов, В.И.** Термоиндуцированные механизмы записи динамических голограмм: монография / В.И. Иванов. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 142 с.

2. **Lee, W.M.** Nonlinear optical response of colloidal suspensions / W.M. Lee, R. El-Ganainy, D.N. Christodoulides, K. Dholakia, E.M. Wright // *Optics Express*. – 2009. – V. 17. – I. 12. – P. 10277-10289.
3. **Иванова, Г.Д.** Динамические голограммы в жидкофазной дисперсной среде / Г.Д. Иванова, С.И. Кирюшина, А.В. Мяготин // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 9 (Часть 10). – С. 2164-2168.
4. **El-Ganainy, R.** Soliton dynamics and self-induced transparency in nonlinear nanosuspensions / R. El-Ganainy, D. N. Christodoulides, C. Rotschild and M. Segev // *Optics Express*. – 2007. – V. 15. – I. 16. – P. 10207-10218.
5. **Иванов, В.И.** Динамические голограммы в микрогетерогенных жидкофазных средах / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили, А.И. Лобов, С.Р.Симаков // *Оптический журнал*. – 2004. – № 9. – С. 26-27.
6. **Иванов, В.И.** Электрострикционный механизм самовоздействия излучения в жидкости с наночастицами / А.И. Ливашвили, К.Н. Окишев // *Вестник Новосибирского государственного университета. Серия «Физика»*. – 2009. – Т. 4. – № 2. – С. 58-60.
7. **Gordon, R.** Particle-optical self-trapping / R. Gordon, J.T. Blakely, D. Sinton // *Physical Review A*. – 2007. – № 75(5). – P. 055801-055804.
8. **Иванов, В.И.** Самовоздействие гауссова пучка излучения в слое жидкофазной микрогетерогенной среды / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили // *Оптика атмосферы и океана*. – 2009. – Т. 22. – № 8. – С. 751-752.
9. **Иванов, В.И.** Термолинзовая спектроскопия двухкомпонентных жидкофазных сред / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, В.К. Хе // *Вестник Тихоокеанского государственного университета*. – 2011. – № 4. – С. 39-44.
10. **Иванова, Г.Д.** Исследование явлений массопереноса в бинарных средах термографическим методом / Г.Д. Иванова, С. И. Кирюшина, А.А. Кузин // *Современные проблемы науки и образования*. – 2014. – № 2. [www.science-education.ru/116-12579](http://www.science-education.ru/116-12579).
11. **Иванов, В.И.** Влияние термодиффузии на термолинзовый отклик жидкофазной дисперсной / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, В.К. Хе // *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, 2013. – Вып. 5. – С. 112-115.
12. **Иванов, В.И.** Суперлинза в дисперсной среде / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, С.И. Кирюшина // *Бюллетень научных сообщений №18: сб. науч. тр.* – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2013. – С. 127-129.

УДК 537.621

## СВОЙСТВА АМОРФНОГО НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ИСПАРЕНИЕМ

В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин, А.М. Мурзакаев  
Институт электрофизики УрО РАН  
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106  
ilves@iep.uran.ru

**Аннотация:** В данной работе получен аморфный нанопорошок  $SiO_2$  с удельной поверхностью  $154 \text{ м}^2/\text{г}$  с помощью испарения импульсным электронным пучком мишени из пирогенного аморфного НП Аэросил 90 ( $90 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Наночастицы НП  $SiO_2$  показали улучшенные магнитные и термические свойства по сравнению с НП Аэросил 90. Обсуждаются возможные причины возникновения  $d^0$  ферромагнетизма при комнатной температуре в аморфном НП  $SiO_2$ .

**Ключевые слова:** импульсный электронный пучок, нанопорошок  $SiO_2$ , Аэросил 90,  $d^0$  ферромагнетизм  $SiO_2$ .

На установке НАНОБИМ-2 [1] импульсным электронным испарением в вакууме (остаточное давление  $4 \text{ Па}$ ) получен аморфный нанопорошок (НП)  $SiO_2$ . НП осаждали на стеклянные неохлаждаемые подложки большой площади, размещенные вокруг мишени на расстоянии  $10\text{--}15 \text{ см}$ .

Мишень изготавливалась из НП Aerosil 90 (Degussa [2]), который предварительно отжигался в течении  $2 \text{ часов}$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$  с целью улучшения прессования мишени из отожженного порошка на ручном прессе.

Режим испарения мишени: ускоряющее напряжение –  $37 \text{ кВ}$ , ток пучка –  $0,5 \text{ А}$ , длительность импульса –  $100 \text{ мкс}$ , частота следования импульсов –  $100 \text{ Гц}$ , скорость вращения мишени –  $2,5 \text{ оборота}$ , время испарения –  $20 \text{ мин}$ . Сбор НП со стекол составил  $0,3 \text{ г}$ . Полученный НП сильно отличался от рыхлого и пушистого порошка Aerosil. При снятии с поверхности стекла с помощью титановой фольги порошок сворачивался в валки, причем отдельные части покрытия скатывались в валки самопроизвольно в процессе осаждения. Внешний вид НП указывал на его волокнистую структуру.

При анализе свойств НП использовались следующие диагностики: рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре XRD7000; удельная поверхность порошка определялась методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на установке Micrometrics TriStar 3000; магнитные характеристики определялись на вибрационном магнетометре Cryogenic

CFG-9TCVTI при 300K. Термограммы нагрева/охлаждения и масс-спектры записывались с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) на синхронном термоанализаторе STA-409-PC Luxx, совмещенном с масс-спектрометром QMS-403C фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 40–1400°C.

Морфология и размер частиц НП изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM2100. Концентрация примесного железа в  $SiO_2$  определялась методами рентгеновского энергодисперсионного анализа (РЭДА) на ПЭМ и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) на спектрометре ELAN9000. По данным БЭТ анализа удельная поверхность НП  $SiO_2$  составляла  $154 \text{ м}^2/\text{г}$  (удельная поверхность НП Aerosil равна  $90 \text{ м}^2/\text{г}$ , согласно данным производителя [2]). С целью сравнения производился микроскопический анализ НП Aerosil и  $SiO_2$ . ТЕМ снимки исследованных НП приведены на рис. 1.

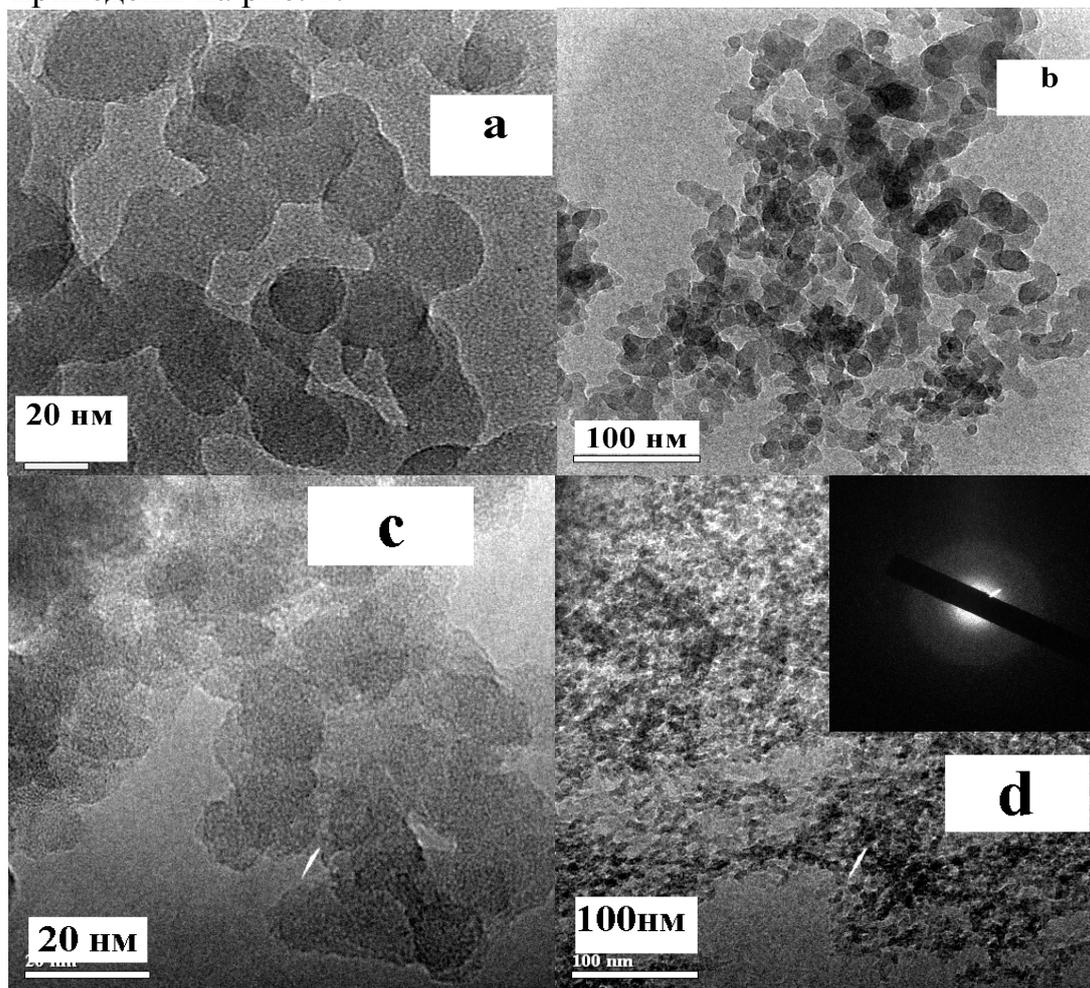


Рис. 1. (a, b) ТЕМ снимки НП Aerosil 90 и (c, d) полученных НП  $SiO_2$  с разным увеличением. На вставке (d) показана электронограмма с аморфного участка образца.

Из рис. 1 хорошо видно различие в пористости и спекаемости сравниваемых порошков. Межчастичные поры и размер частиц у агломератов НП Aerosil больше. Форма частиц Aerosil (см. рис. 1 а) близка к сферической; поверхность частиц гладкая, не содержит пор. Диаметр частиц  $SiO_2$  приблизительно в 2 раза меньше, чем у частиц Aerosil (20 нм). Форма полученных частиц  $SiO_2$  далека от сферической (рис. 1 б), поверхность частиц неровная.

Частицы НП  $SiO_2$  (см. рис. 1 d) спечены значительно сильнее частиц Aerosil (см. рис. 1 b), что является благоприятным фактором [3], способствующим возникновению ферромагнитных свойств (в частности,  $d^0$  ферромагнетизма [4]) в чистом диамагнетике, каковым является  $SiO_2$ ).

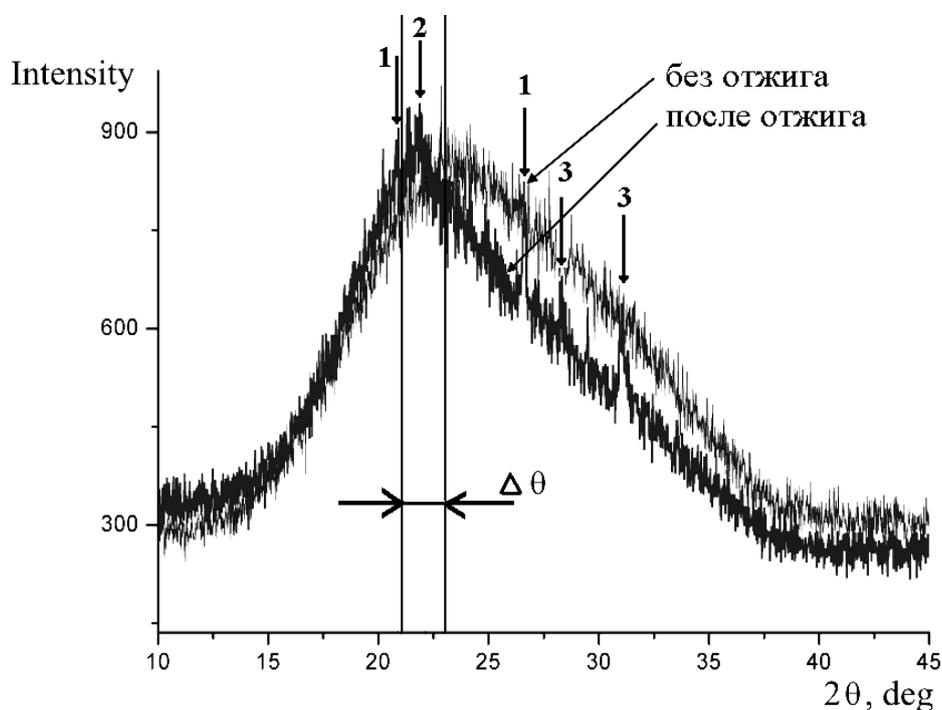


Рис. 2. Дифрактограммы НП  $SiO_2$  до и после отжига при температуре  $1000^{\circ}C$  в течении 24 часов. Стрелками обозначены пики: 1 – кварц, 2 – кристобалит, 3 – аморфная структура  $SiO_2$  [5].

Данные рентгенофазового анализа (рис. 2) и электронографии (вставка на рис. 1 d) подтвердили аморфное состояние НП  $SiO_2$  и отсутствие в нем вторичных магнитных фаз в форме чистого железа и его оксидов.

На рис. 2 приведены дифрактограммы образца НП  $SiO_2$  до и после отжига при температуре  $1000^{\circ}C$  в воздушной атмосфере. Образец до отжига полностью аморфный (нет брегговских пиков). В отожженном образце обнаружены кристаллические фазы  $SiO_2$  трёх структурных

модификаций: кварц (PDF 00–046–1045), кристобалит (PDF 00–039–1425) и «аморфный  $SiO_2$ , приготовленный золь-гель методом» (PDF 01–075–3159 [5]). Степень кристалличности отожжённого образца, рассчитанная в программе XRD Crystallinity, составила 17%.

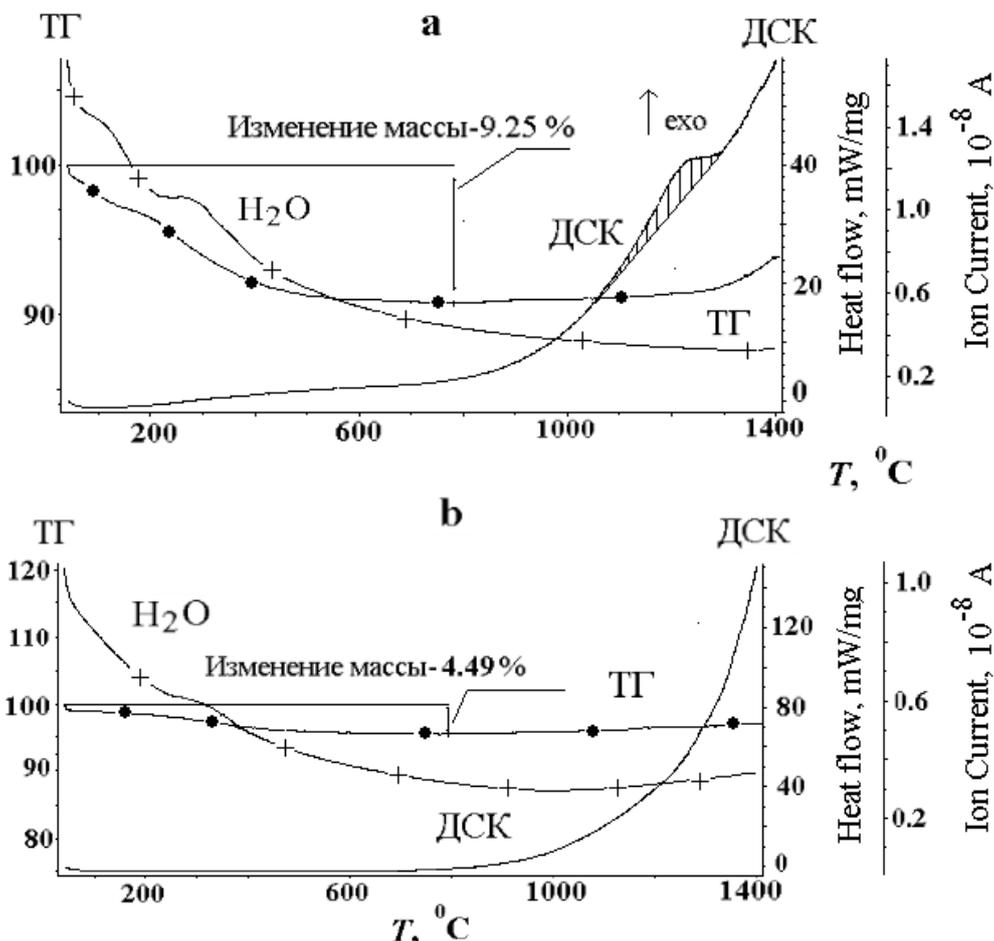


Рис. 3. Кривые нагрева ДСК-ТГ и масс-спектры  $H_2O$  в температурном интервале 40–1400 $^{\circ}C$  а) аморфный НП  $SiO_2$ , б) аморфный НП Aerosil 90.

Общим для обеих дифрактограмм, является наличие широкой полосы, локализованной в их левых частях. Однако, после отжига вершина полосы сдвигается ( $\Delta\theta$  – сдвиг вершины полосы) к более низким значениям дифракционных углов с  $24^{\circ}$  почти до  $22^{\circ}$  (см. рис. 3 с). Отметим, что кристобалит имеет свой основной пик дифракции при  $\approx 22^{\circ}$  и многие авторы отмечали корреляцию сдвига широкой полосы  $\Delta\theta$ , индуцированную термообработкой, со структурными конформационными изменениями в сетке кремнезема [5].

Термическим анализом установлено, что при динамическом нагреве образцов со скоростью  $10^{\circ}C/мин$  полученный НП  $SiO_2$  начинает кристаллизоваться с температуры около  $1050^{\circ}C$  (см. эндотермический пик

на рис. 4 а) и заканчивает кристаллизоваться при температуре около  $1280^{\circ}\text{C}$ . Отметим, что на термограмме Aerosil (рис. 3 б) соответствующий эндотермический пик от кристаллизации аморфной фазы едва заметен.

На частичную кристаллизацию аморфной фазы НП Aerosil при динамическом нагреве указывает незначительное отклонение базовой линии кривой ДСК при температуре около  $1250^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 3 б), при этом все параметры эндотермического пика (температуры начала/завершения кристаллизации аморфной фазы, максимум эндотермического пика) смещены в сторону высоких температур приблизительно на  $200^{\circ}\text{C}$ , по сравнению с соответствующими параметрами НП  $\text{SiO}_2$ .

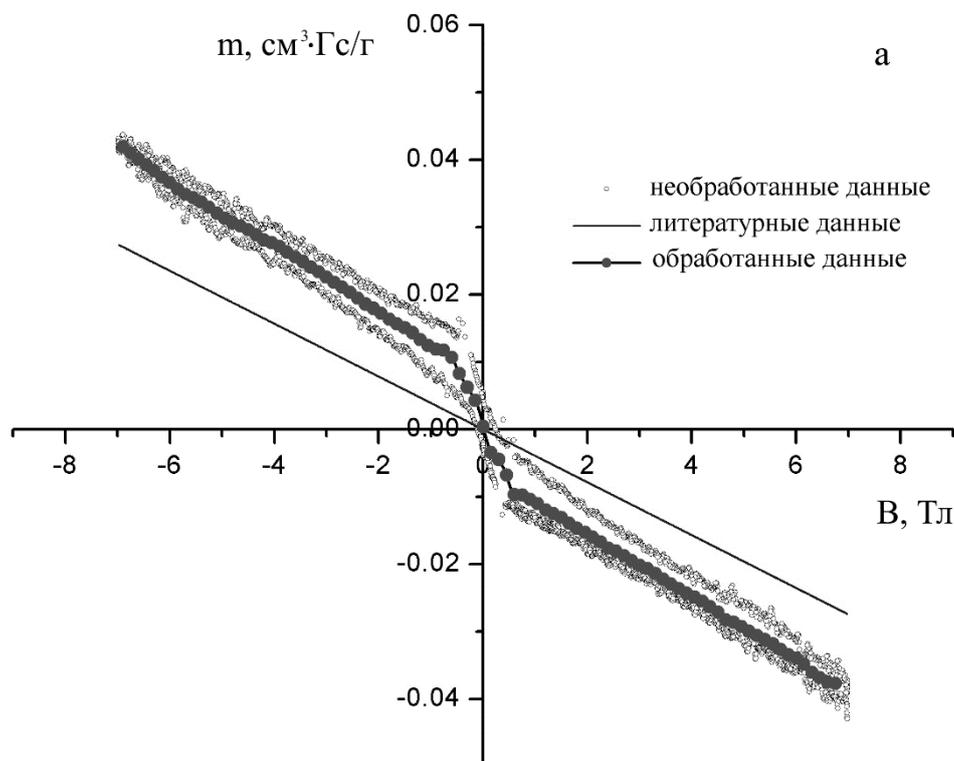


Рис. 4 а. Зависимость намагниченности НП Аэросил 90 в магнитном поле  $\pm 7$  Тл.

Следовательно, при динамическом нагревании со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  кристаллизация Aerosil не успевает развиваться. Причина различия в температурах начала кристаллизации исследуемых аморфных порошков связана с их морфологией. Частицы НП  $\text{SiO}_2$ , обладают более развитой, неровной поверхностью (см. рис. 1 с), по сравнению с гладкой поверхностью сферических частиц Aerosil (см. рис. 1 а), что способствует снижению их температуры кристаллизации аморфной фазы и, соответственно, температуры спекания. Большая удельная поверхность и низкая температура спекания НП  $\text{SiO}_2$  благоприятны для его использования в катализе, керамическом синтезе, стоматологии и других областях.

Убыль массы при нагреве НП  $SiO_2$  до  $800^\circ C$  (9,25 масс. %) почти в 2 раза превышает соответствующую потерю массы НП Aerosil (см. кривые ТГ и масс-спектры воды на рис. 3 а и 3 б), что указывает на повышенную гидрофильность полученного НП.

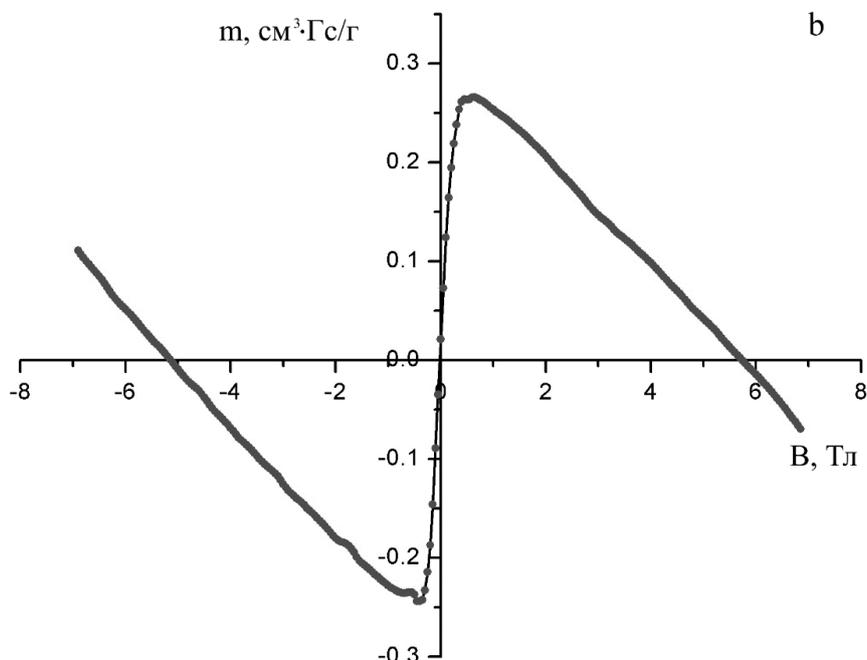


Рис. 4 б. Безгистерезисная кривая намагничивания недопированного НП  $SiO_2$  в магнитном поле  $\pm 7$  Тл.

По данным магнитных измерений установлено, что НП Аэросил показывает типичное диамагнитное поведение (см. рис. 4 а), в то время как, НП  $SiO_2$  показывает ферромагнитное поведение при комнатной температуре (см. рис. 4 б). Кривая намагничивания НП  $SiO_2$  безгистерезисная, что является характерной чертой  $d^0$  ферромагнетиков, как чистых, так и допированных немагнитными элементами [4, 6]. Намагниченность насыщения НП  $SiO_2$  составляла  $0,25 \text{ см}^3 \cdot \text{Гс}/\text{г}$ , коэрцитивная сила и остаточная намагниченность близки к нулю в пределах погрешности измерений. Изменение кривой намагниченности с ростом напряженности магнитного поля указывало на значительный вклад диамагнитной составляющей вносимый аморфной матрицей оксида кремния в магнитных полях больше 500 Э.

Химический анализ НП  $SiO_2$ , выполненный методами ИСП и РЭДА показал, что концентрация примесного железа не превышает  $(7,4) \cdot 10^{-2}$  и  $(1-3) \cdot 10^{-2}$  масс. %, соответственно.

Расчетный магнитный отклик от примесного железа ( $220 \text{ см}^3 \cdot \text{Гс}/\text{г}$ ) почти в 2 *раза* меньше измеренного, что исключает примесную природу наблюдаемого магнетизма.

Таким образом, полученный методом испарения импульсным электронным пучком аморфный НП  $\text{SiO}_2$  имеет следующие особенности:

- 1) порошок состоит из аморфных частиц размером менее 10 *нм*, форма частиц далека от сферической, поверхность частиц неровная. Только НП Aerosil 380 с высокой удельной поверхностью ( $380 \text{ м}^2/\text{г}$ ) имеет подобные частицы, неправильной формы и близкого размера, около 7 *нм* [2];
- 2) агломераты из полученных частиц спечены более сильно и имеют меньший размер межчастичных пор по сравнению с Aerosil;
- 3) кристаллизация аморфной фазы при динамическом нагреве начинается с более низкой температуры (почти на  $200^\circ\text{C}$ ), по сравнению с температурой начала кристаллизации аморфной фазы Aerosil 90;
- 4) порошок относится к мягким магнетикам и обладает характерной для  $d^0$  магнетиков [6] безгистерезисной кривой намагничивания, намагниченность насыщения достигает  $0,25 \text{ см}^3 \cdot \text{Гс}/\text{г}$ , коэрцитивная сила и остаточная намагниченность близки к нулю.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-31593-мол-а и № 13-03-00119-а) и частичной поддержке Президиума УрО РАН и Правительства Свердловской области (гранты 13-08-96056р\_урал\_а, № 12-М-23-2007 и 12-Т-3-1009).*

### Библиографический список:

1. **Sokovnin, S.Yu.** Production of nanopowders using pulsed electron beam / S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 436. – I. 1. – P. 101-107.
2. Technical Bulletin Fine Particles 11: Basic Characteristics of AEROSIL® fumed Silica. – 4th Edition, 2003. <https://www.aerosil.com/product/aerosil/Documents/TB-11-Basic-Characteristics-of-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf>
3. **Straumal, B.B.** Ferromagnetic behaviour of Fe-doped ZnO nanograined films / B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, T. Tietze, E. Goering, G. Schütz, P.B. Straumal, B. Baretzky // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2013. – V. 4. – I. 1. – P. 1386-1390.
4. **Coey, J.M.D.**  $d^0$  ferromagnetism / J.M.D. Coey // *Solid State Science*. – 2005. – V. 7. – I. 6. – P. 660-667.
5. **Martínez, J.R.** Rietveld refinement of amorphous  $\text{SiO}_2$  prepared via sol-gel method / J.R. Martínez, S. Palomares-Sánchez, G. Ortega-Zarzosa, F. Ruiz, Y. Chumakov // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – P. 3526-3529.
6. **Coey, J.M.D.** Magnetization process in dilute magnetic oxides / J.M.D. Coey, J.T. Mlack, M. Venkatesan, P. Stamenov // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 2010. – V. 46. – № 6. – P. 2501-2503.

УДК 541.64:543.422

**РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ,  
АДСОРБЦИЙ И ПОВЕРХНОСТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ  
КОМПОНЕНТОВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ЛИТИЙ-НАТРИЙ  
В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ**

З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Р.И. Хацукова, Э.Х. Шериева, Х.Х. Калажоков  
Кабардино-Балкарский государственный университет  
360004, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173  
z-kalazh@yandex.ru

**Аннотация:** Предлагается методика оценки величин термодинамических параметров: поверхностного натяжения, адсорбции и поверхностных концентраций компонентов сплавов в твердом состоянии через работу выхода электрона. На примере системы  $Li-Na$  показано, что в твердом состоянии натрия является поверхностно активным по отношению к литию. При этом величина адсорбции натрия в твердом состоянии в несколько раз превосходит соответствующую величину в системах щелочных металлов в жидком состоянии.

**Ключевые слова:** *поверхностное натяжение, адсорбция, работа выхода электрона, поверхностная активность.*

## 1. Введение.

Для определения величин многих термодинамических параметров поверхностей сплавов необходимо иметь изотерму поверхностного натяжения (ПН,  $\sigma(x)$ ). Однако для сплавов в твердом состоянии не представляется возможным построение изотермы  $\sigma(x)$ , так как существующие методы определения ПН сплавов в твердом состоянии не достаточно точные. В связи с этим в настоящей работе предлагается воспользоваться связью между работой выхода электрона (РВЭ,  $\varphi(x)$ ) и ПН (или  $\sigma(x)$ ), установленной в [1]. Ниже, на примере системы  $Li-Na$ , показано, что такая методика расчета дает возможность оценить величины некоторых параметров поверхностей бинарных сплавов в твердом состоянии.

## 2. Обработка результатов измерений РВЭ бинарных сплавов системы Li-Na

Изотерма РВЭ  $Li-Na$  построена в [2] при 300K. Экспериментальные данные по РВЭ работы [2] обрабатывались нами по методике [3], которая заключается в том, что строится график  $\varphi(x)$  на миллиметровой бумаге по данным эксперимента и через экспериментальные точки РВЭ проводят усредняющую кривую  $\varphi(x)$ . А затем, выбрав произвольно два состава с содержанием натрия  $x_1$  и  $x_2$ , находят по графику соответствующие им значения РВЭ –  $\varphi(x_1)$  и  $\varphi(x_2)$ . Найденные по такой методике значения  $\varphi(x_1)$

и  $\varphi(x_2)$  считаем более близкими к истинным значениям РВЭ сплавов с составами  $x_1$  и  $x_2$ .

В Таблице 1 приводятся значения ПН и РВЭ чистых металлов  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  – лития и натрия, концентраций  $x_1$  и  $x_2$  и соответствующие им РВЭ  $\varphi(x_1)$  и  $\varphi(x_2)$  сплавов, которые были использованы для расчетов параметров  $\alpha$  и  $F$  уравнения изотермы РВЭ (1).

Таблица 1. Входные данные по [2] при 300K для расчетов параметров  $\alpha$  и  $F$

| $\varphi_A$ | $\varphi_B$ | $\varphi(x_1)$ | $x_1$ | $\varphi(x_2)$ | $x_2$ | $\alpha$ | $F$  |
|-------------|-------------|----------------|-------|----------------|-------|----------|------|
| 2,64        | 2,35        | 2,44           | 0,049 | 2,38           | 0,21  | -0,27    | 50,2 |

С использованием данных Таблицы 1, по уравнению

$$\varphi(x) = \alpha \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \varphi_A(1-x) + \varphi_B x \quad (1)$$

нами построена изотерма РВЭ системы  $Li-Na$ , которая приводится на рис. 1.

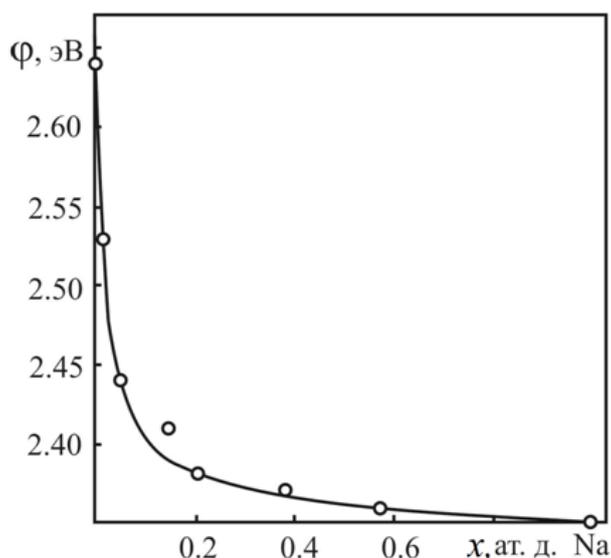


Рис. 1. Изотерма РВЭ бинарной системы  $Li-Na$  при 300K: точки – эксперимент [2], сплошная линия – расчет по (1).

Заметим, что по горизонтальным осям рисунков отложены относительные мольные доли натрия. Чтобы получить истинные значения составов нужно значения  $x$  умножить на 0,082.

### 3. Расчет изотермы ПН системы $Li-Na$ в твердом состоянии

Для расчета изотермы ПН системы  $Li-Na$  нами использовано выражение, связывающее ПН и РВЭ сплавов, предложенное в [1]

$$\sigma(x) = \sigma_A + \gamma(\varphi(x) - \varphi_A), \quad (2)$$

где  $\sigma(x)$  и  $\varphi(x)$  – ПН и РВЭ сплава с составом  $x$  натрия,

$$\gamma = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{\varphi_A - \varphi_B}. \quad (3)$$

Здесь  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  – ПН лития и натрия, соответственно. Изотерма ПН системы  $Li-Na$ , построенная по уравнениям (1) и (2), представлена на рис. 2.

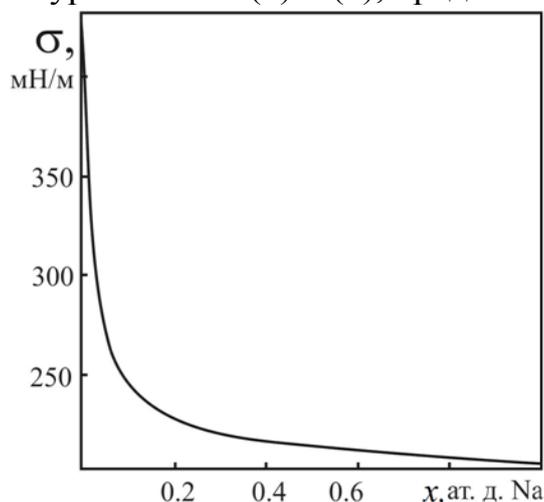


Рис. 2. Изотерма ПН бинарной системы  $Li-Na$  при  $300K$ , рассчитанная по формулам (1) - (3) в твердом состоянии.

#### 4. Расчет адсорбции Na в системе Li-Na

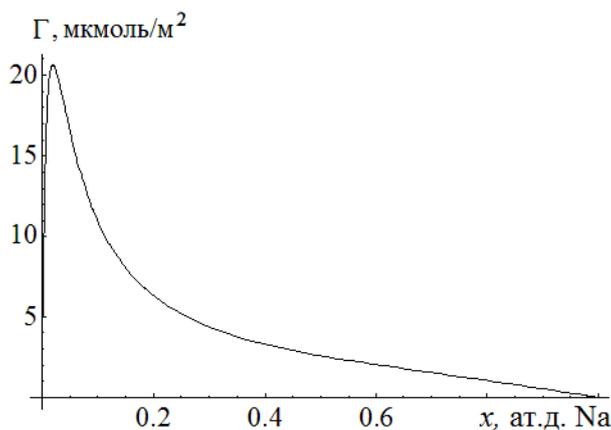


Рис. 3. Изотерма адсорбции натрия в бинарной системе  $Li-Na$  при  $300K$ , рассчитанная по формуле (4) в твердом состоянии.

Адсорбцию  $Na$  в системе  $Li-Na$  определяли с использованием уравнения [1]:

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \gamma \left[ \alpha \frac{(F-1)(1-2x-(F-1)x^2)}{[1+(F-1)x]^2} - (\varphi_A - \varphi_B) \right], \quad (4)$$

где  $\gamma$  определена по (3). Результаты расчетов адсорбции натрия по (4) представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что малейшие добавки натрия к литию приводят к резкому возрастанию адсорбции натрия на поверхности сплава. В области 0,05 ат.д. Na адсорбция натрия принимает максимальную величину, равную около 25 мкмоль/м<sup>2</sup>. Дальнейшая добавка натрия приводит к быстрому снижению адсорбции натрия. Адсорбция натрия в других системах щелочных металлов изучена в [4]. Сравнение этих результатов с значением адсорбции натрия в системе Li–Na, показывает, что в последней (Li–Na) натрий адсорбируется на поверхности сплава положительно и в несколько раз по абсолютной величине больше аналогичных значений для натрия в этой и других системах щелочных металлов в жидком состоянии.

## 5. Расчет поверхностных концентраций Na и Li

Расчеты поверхностных концентраций Na и Li нами проводились по известным формулам [1]:

$$x_B^\omega = \frac{F \cdot x}{1 + (F-1)x}, \quad (5)$$

$$x_A^\omega = \frac{1-x}{1 + (F-1)x}. \quad (6)$$

До сих пор не было возможности использования давно известных выражений (5) и (6) для расчетов поверхностных концентраций. Основная причина – отсутствие значений параметров  $F$  для рассматриваемых систем. Теперь, когда мы можем определить величину параметра  $F$ , воспользуемся формулами (5) и (6) для расчетов поверхностных концентраций компонентов сплава. Результаты расчетов  $x^\omega$  и  $x$  Na и Li по (5) и (6) представлены на рис. 4.

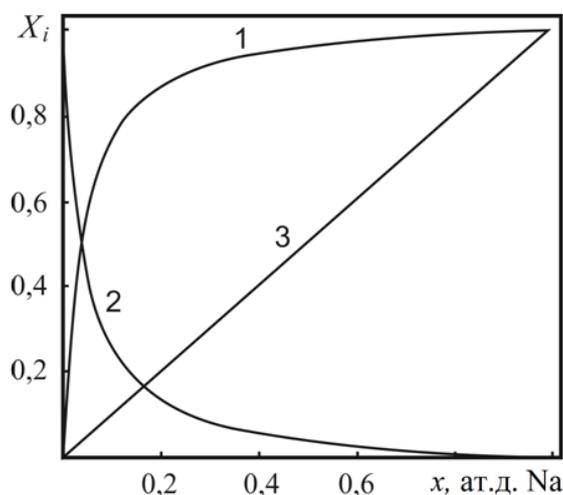


Рис. 4. Изотермы поверхностных концентраций при 300К: 1 –  $x^\omega$  Na, 2 –  $x^\omega$  Li, 3 –  $x^V$  – Na.

Из рис. 4 видно как быстро происходит насыщение поверхности сплава поверхностно активным компонентом натрия. При содержаниях натрия в объеме около 0,15 поверхность сплава на 85% покрыта натрием.

## **6. Расчет поверхностной активности натрия $a$ по Ребиндеру**

Коэффициент поверхностной активности компонента по Ребиндеру определяется как

$$a = -\lim \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{P,T}. \quad (7)$$

Тогда из (1) – (3) получим формулу для оценки величины  $a$ :

$$a = -\gamma (\alpha (F - 1) - (\varphi_A - \varphi_B)). \quad (8)$$

Подставляя значения  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $F$ ,  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  в (8), получим для натрия  $a = 10 \text{ Н/(м·моль } \delta)$ .

## **7. Выводы.**

1. Показана возможность построения изотерм поверхностного натяжения, адсорбций и поверхностных концентраций компонентов бинарных сплавов через экспериментальные данные по работе выхода электрона в твердом состоянии.
2. Адсорбция  $Na$  в системе  $Li-Na$  в твердом состоянии значительно больше адсорбции  $Na$  в этой и других системах щелочных металлов в жидком состоянии.

## **Библиографический список:**

1. **Калажиков, Заур Х.** Расчет адсорбции добавляемого компонента в бинарный сплав через работу выхода электрона / Заур Х. Калажиков, М.А. Дзакуреев, З.В. Карданова, Х.Х. Калажиков // Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» PSP & PT: труды симпозиума, Нальчик, п. Лоо (23-27 сентября 2012). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 59-61.
2. **Афаунова, Л.Х.** Прибор для изучения теплофизических свойств расплавов с участием лития / Л.Х. Афаунова, З.А. Кегадуева, Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов // Вестник АН Чеченской республики. – 2010. – № 2. – С. 11-13.
3. **Калажиков, З.Х.** К расчету концентрационной зависимости поверхностного натяжения сплавов металлических систем / З.Х. Калажиков, К.В. Барсокова, Заур Х. Калажиков, Х.Х. Калажиков, Т.М. Таова // Второй международный междисциплинарный симпозиум. «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» LSD-2: труды симпозиума, Ростов н/Д (3-8 сентября 2010). – Ростов н/Д: Изд-во: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2010. – С. 104-107.
4. **Калажиков, З.Х.** / З.Х. Калажиков, Заур Х. Калажиков, Карданова З.В и др. Расчет адсорбции компонентов бинарных сплавов систем щелочных металлов. // Вестник Тверского государственного ун-та. Серия «Физика». – 2013. – Вып. 21. – С. 49-52.

УДК 535:621

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С87-2

А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, О.О. Молоканова, З.В. Шомахов  
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
360004, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173  
shozamir@yandex.ru

**Аннотация:** Экспериментально исследованы температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2. Установлено влияние массопереноса под действием электрического поля на электропроводность. Проведена оценка зависимости размера нанокристаллов от времени изотермического отжига.

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

Электрофизические и эксплуатационные характеристики электронно-оптических преобразователей, в основном, определяется физико-химическими свойствами стекол, используемых в микроканальных пластинах (МКП). В связи с этим, знание закономерности изменения электрофизических характеристик в зависимости от термодинамических воздействий на свойства поверхности и объема стекол является важным для технологии производства МКП [1-4].

В настоящей работе исследованы закономерности фазовых превращений на поверхности и в объеме свинцово-силикатного стекла (ССС) С87-2 при различных термодинамических воздействиях и связанные с ними изменения электрофизических свойств.

Результаты элементного и рентгенофазового анализа стекол С87-2 показывают, что при температурах от 400 до 550 °С в стеклах образуются кристаллические фазы размеры и скорости роста которых зависят от температуры и времени изотермической выдержки образцов (см. рис. 1).

Анализ результатов свидетельствует о том, что в объеме стекол образуются в основном наноразмерные кристаллические фазы на основе  $SiO_2$  и в незначительных количествах  $Pb$  и  $Pb_2O$ , причем дифракционные максимумы соответствующие  $Pb$  и  $Pb_2O$  трудно разрешаются из-за совпадения в основном их параметров решетки. С повышением температуры отжига размеры кристаллофаз возрастают монотонно и насыщаются со временем. Кинетику роста новой кристаллической фазы в исследованных стеклах приближенно согласуется с классической теорией Зельдовича для жидкой и зародышей кристаллической фазы и позволяет оценить параметры роста.

Из сравнения результатов исследования стекол и МКП следует, что при термоводородном восстановлении поверхность обогащается  $Pb, Pb_2O$  и

$SiO_2$ . Их содержание на поверхности превосходит объемное в  $1,5 \div 2$  раза. В этом случае на поверхности фиксируются пики соответствующие нескольким кристаллографическим ориентациям свинца.

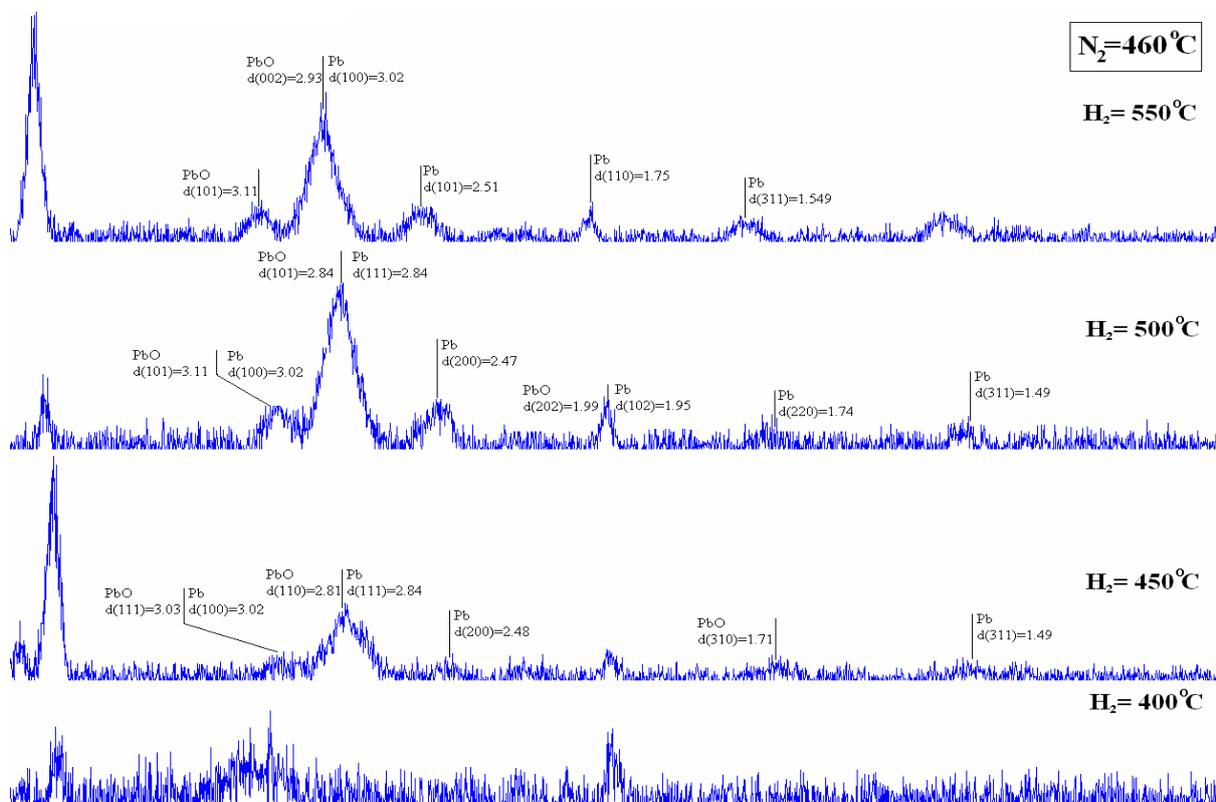


Рис. 1. Рентгенограммы ССС С87-2, отожженного при различных термодинамических условиях.

Фазовые изменения на поверхности и в объеме стекол оказывают существенное влияние на проводимость и диэлектрические свойства стекол. С повышением температуры, как и следует ожидать, возрастает, причем энергия активации проводимости имеет два значения в низкотемпературной и высокотемпературной областях зависимости. Очевидно, энергия активации в низкотемпературной области ответственен за стабильность работы стекла в составе изделия, т.е. чем меньше энергия активации проводимости, тем выше стабильность работы прибора.

Изотермический отжиг образцов приводит к изменению проводимости стекла. В свинцово-силикатных стеклах проводимость уменьшается со временем. По-видимому, это связано с образованием и ростом наноразмерных кристаллических фаз. Причем во время экспериментов через образец пропускался электрический заряд  $\sim 0,01 \div 1$  Кл, что усиливает массоперенос и стимулирует рост новых фаз, так как при высоких температурах в стеклах считается преобладание ионной

проводимости. Проводимость монотонно уменьшается со временем и через 4÷5 часов зависимость, практически, выполаживается [6-8].

Изменение размеров кристаллитов и проводимости стекла со временем согласуются между собой. Используя, модель проводимости предложенный Максвеллом для неоднородной среды, состоящей из матрицы и сферических частиц в нем и модель образования и роста новой кристаллической фазы Зельдовича, получено соотношение связывающая скорость роста новой фазы  $v = dr/dt$  и изменения проводимости в стеклах в виде:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2}{3} R \left( \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)(2\sigma_1 + \sigma)}{(\sigma - \sigma_1)(2\sigma_1 + \sigma_2)} \right)^{2/3} \frac{(2\sigma_1 + \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma)}{(\sigma_2 - \sigma_1)(2\sigma_1 - \sigma_2)} \frac{d\sigma}{dt} = K \frac{d\sigma}{dt},$$

где  $R$  – половина среднего расстояния между частицами новыми фазами, а  $\sigma, \sigma_1, \sigma_2$  – электропроводность среды, внешней (между частицами) и внутренней частей шара, соответственно,  $r$  – радиус частицы новой фазы. Используя последнее уравнение, экспериментально полученные кинетические кривые электропроводности и результаты рентгенофазового анализа стекол С87–2 построена зависимость скорости роста наночастиц от времени отжига и изменение размера частиц со временем отжига (рис. 2).

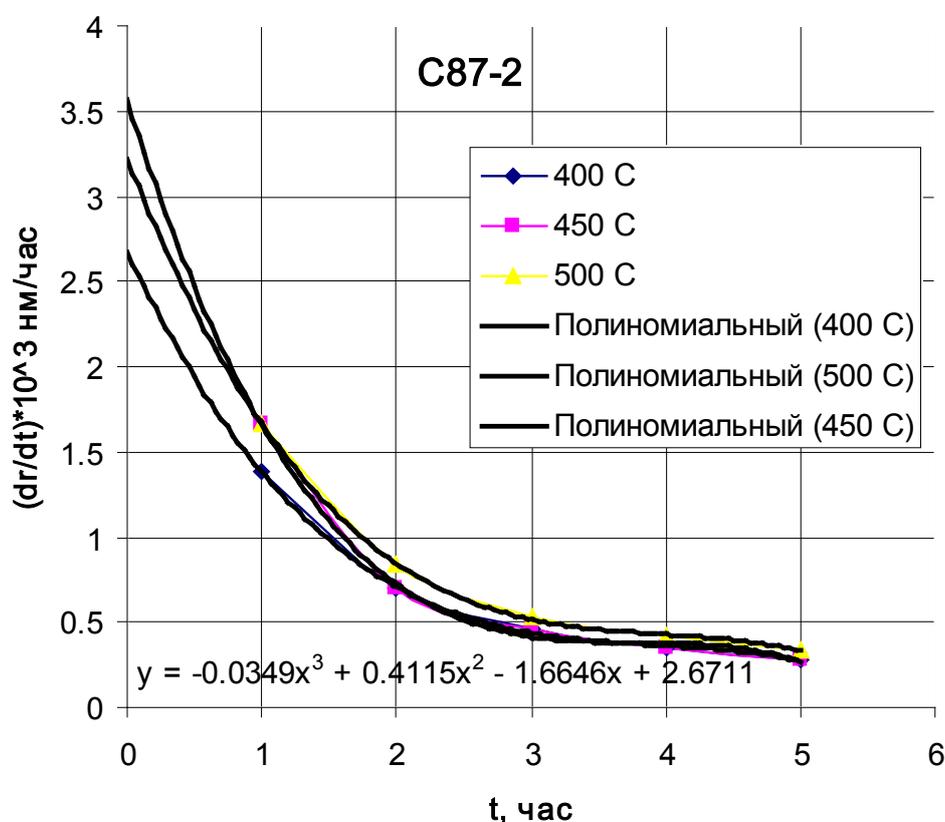


Рис. 2. Зависимость скорости роста нанокристаллов от времени при различных температурах для образца С87-2.

С увеличением времени отжига скорость роста нанокристаллов уменьшается по гиперболическому закону. Для всех трех стекол анализируя полученные кривые можно сказать, что все они аппроксимируются полиномом третьей степени, например для 400°C определяется уравнением

$$\frac{dr}{dt} = -0.035x^3 + 0.41x^2 - 1.66x + 2.67.$$

Интегрируя полученные зависимости для каждого стекла при температурах 400, 450 и 500°C, построены зависимости роста среднего радиуса нанокристаллов от времени отжига. Результаты расчета для исследованных стекол представлены на рис. 3, полученные зависимости аппроксимируются соотношением  $r = at^2 + bt = c$ .

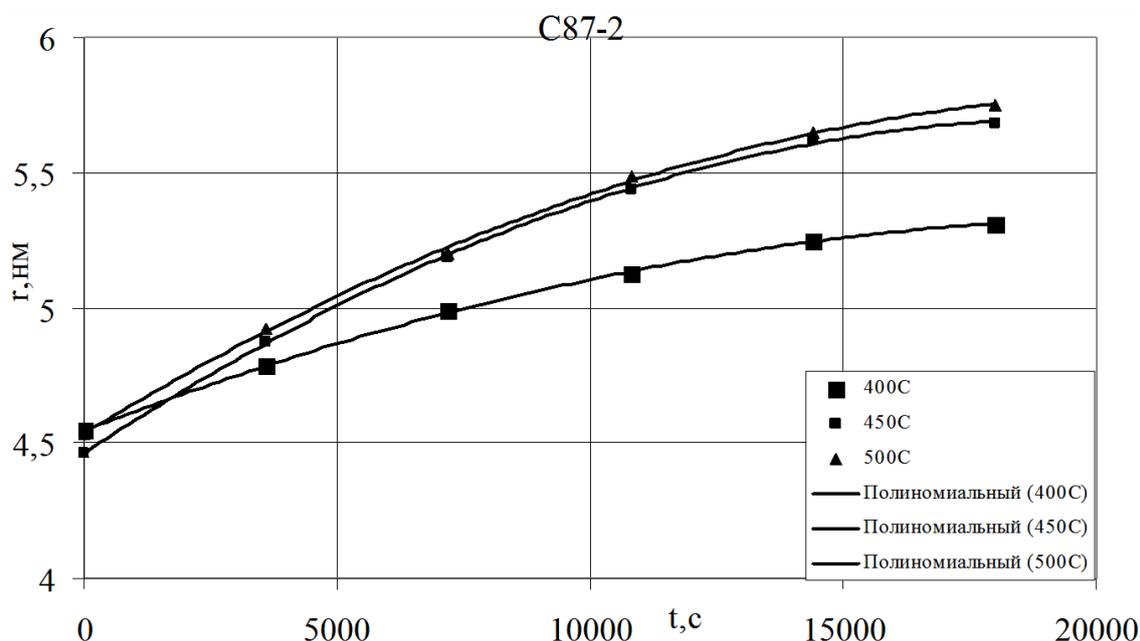


Рис. 3. Зависимость размера нанокристаллов от времени отжига при температурах 400, 450 и 500°C для свинцово-силикатного стекла С87-2.

Полученные зависимости показывает, что кристаллические частицы растут, и со временем их размеры монотонно стабилизируются.

Температурная зависимость проводимости для стекла С87-2 после трехкратного цикла нагрев – охлаждение представлена на рис. 4.

Как видно из рисунка, после второго нагрева при температурах ниже 200°C проводимость уменьшается приблизительно в 10 раз, а энергия активации проводимости снижается на ~30% по сравнению с первым нагревом (см. Таблицу). Третий нагрев заметных изменений в уровень проводимости и энергию активации не вносит.

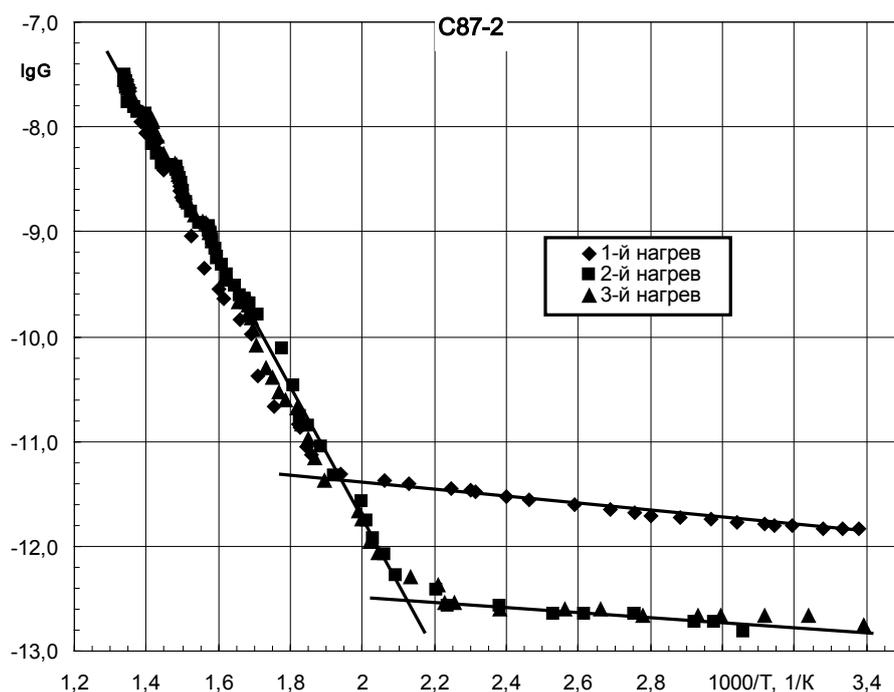


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости диска основного стекла С87-2, полученная в результате трех последовательных нагревов от комнатной температуры до 470°C.

Таблица. Энергии активации проводимости для стекла С87-2

| Образец | Интервал температур, °С | $E$ , эВ | Примечание       |
|---------|-------------------------|----------|------------------|
| С87-2   | 20...240                | 0,069    | 1-й нагрев       |
| С87-2   | 20...196                | 0,048    | 2-й нагрев       |
| С87-2   | 20...196                | 0,048    | 3-й нагрев       |
| С87-2   | 240 (196)...470         | 1,241    | 1-й и 2-й нагрев |

Таким образом, отжиг ССС С87-2 приводит к образованию наноразмерных кристаллов, что, по-видимому, стабилизирует структуру. Это, в свою очередь, приводит к снижению проводимости и энергии активации проводимости при температурах от комнатной до ~200°C, что, на наш взгляд, является важным для надежности работы МКП.

### Библиографический список:

1. **Кулов, С.К.** Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово силикатного стекла для МКП / С.К. Кулов, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73. – № 11. – С. 1649-1651.
2. **Кармоков, А.М.** Электропроводность и массоперенос в стеклах микроканальных пластин при различных условиях отжига / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов // X Юбилейная международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»: сборник материалов, Ставрополь (17-22 октября 2010 года). – Ставрополь: СевКавГТУ, – 2010. – С. 418-419.

3. **Шомахов, З.В.** Температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла / З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, С.К. Кулов, А.М. Кармоков // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2010. – № 1. – С. 102-108.
4. **Кармоков, А.М.** Электропроводность и электромассоперенос свинцово-силикатного стекла, применяемого в электронно-оптических преобразователях / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов // III Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнология в электронике»: материалы конференции, Нальчик (11-16 октября 2010 года). – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2010. – С. 296-301.
5. **Шомахов, З.В.** Электропроводность свинцово-силикатного стекла в процессах нагрева и изотермического отжига / З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 7. – С. 14-17.
6. **Шомахов, З.В.** Влияние температуры изотермического отжига на образование нанокристаллов в стекле С78-5 / З.В. Шомахов, В.И. Альмяшев, А.М. Кармоков, Р.Ш. Тешев, О.А. Молоканов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 4. – С. 5-7.
7. **Кармоков, А.М.** Изменение электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 в процессе изотермической выдержки / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, О.О. Молоканова, З.В. Шомахов // Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»: труды симпозиума, Нальчик (17-21 сентября 2013 года). – Нальчик–Ростов-на-Дону–Туапсе: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – С. 103-106.
8. **Кармоков, А.М.** Электропроводность боратно-бариевого стекла С78-5 в процессе образования и роста нанокристаллов / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, З.В. Шомахов // 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, 2013. – Вып. 5. – С. 120-123.

УДК 534.8

## ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
360004, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173  
karrit@mail.ru*

**Аннотация:** В данной работе проведено исследование перераспределения примесей алюминия после акустического воздействия частотой 5 и 15 кГц на его расплав.

**Ключевые слова:** алюминий, акустическое воздействие, кавитационные пузырьки, сегрегация.

В настоящее время в цветной металлургии, в частности металлургии алюминия, применяется флюсовая обработка жидких металлов. В целом флюсы, используемые для алюминия, можно разделить на основные группы: покровные и рафинирующие. Покровные флюсы предотвращают окисление алюминия и снижают его содержание в шлаке. Рафинирующие флюсы используются для очистки жидкого алюминия от различного рода примесей, в основном от неметаллических включений и щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2]. Дополнительное шлакообразование происходит также во время интенсивного перемешивания расплава с флюсом, т.к. жидкий алюминий активно вступает в химическое взаимодействие с элементами воздуха. Таким образом, разработка способов равномерного распределения флюса по объему расплава, а также способов очистки алюминия, являются актуальными.

Альтернативным может являться способ акустического воздействия на расплав, так как перемешивание жидкого алюминия с флюсом обеспечивается перемещением излучателя по всему его объему. Также при акустическом воздействии в расплаве образуются дополнительные центры адсорбции примеси – кавитационные пузырьки, эффективно захватывающие растворенные примеси [3].

В настоящей работе расплав алюминия подвергался акустическому воздействию частотой 5 и 15 кГц в течение 2 мин. В качестве флюса в алюминии добавлялся калий хлористый (KCl) марки ЧДА в количестве 2 мас.%. Температура эксперимента составляла 780–800°C. Полученные таким образом образцы подвергались шлифовке и полировке абразивами на основе оксида алюминия и окислов редкоземельных элементов и травлению в течение 2 мин в 2% водном растворе плавиковой кислоты.

Исследование микроструктуры полученных шлифов проводилось методами сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi S-570 (Япония). Элементный анализ локальных участков образца производился с помощью системы микрозондового

анализа Bruker Quantax 200 (Германия), обеспечивающего количественный анализ от бора до урана. Диаметр зондирующего пучка для микроскопа Hitachi S-570 составлял  $\sim 1$  мкм. В случае характерного размера фаз менее 5 мкм, точность определения состава фазы повышалась поиском наибольшего зерна по площади аншлифа, а также статистически (многократным измерением для одной и той же фазы).

Для каждого образца производилась съемка спектральной характеристики, по которой определялся его интегральный состав и состав каждой разделенной фазы. Количественный анализ производился методом фундаментальных параметров. Предел уверенного определения элемента зависит от его порядкового номера в периодической системе Менделеева, а также от чувствительности приставки и колеблется от 0,5 масс.% для легких элементов до 0,3 масс.% для тяжелых. Обнаружение меньших количеств элементов методом МРСА является ненадежным. Стандартное время накопления спектра составляло 60 с. Для определения малых количеств элементов время накопления увеличивалось до 300 с.

На рис. 1 представлена микрофотография образца после акустического воздействия с частотой 5 кГц. Темные участки на микрофотографиях соответствуют кавитационным пузырькам. Определение состава проводилось в отдельных отмеченных точках, т.е. непосредственно в области пузырьков, на их периферии и местах свободных от пузырьков. В Таблице 1 приведены результаты исследования элементного состава. Из нее видно, что в областях, соответствующих кавитационным пузырькам, содержание алюминия снижается и появляются элементы, такие как натрий, кремний, фосфор, сера, хлор, калий и кальций. Это можно объяснить тем, что примеси содержащиеся в алюминии под действием сил поверхностного натяжения сегрегируют на внутреннюю сферическую поверхность кавитационных пузырьков микронных размеров. Тем более величины этих сил под искривленной поверхностью с положительной кривизной должны увеличиваются.

В области соответствующей кавитационному пузырьку (1–1 Р4) наблюдается наибольшее скопление примесей *Na, Si, S, Cl, K, Ca*. Очевидно, что калий и хлор соответствуют добавленному флюсу, присутствие фтора и фосфора в результатах анализа связано с остатками следов травителя использованного при подготовке поверхности образцов к исследованиям, высокое содержание кислорода можно объяснить образованием окисла алюминия на поверхности шлифа, а другие примеси вытягиваются из расплава за счет сегрегации.

Аналогичная картина наблюдается и на поверхности алюминия с акустическим воздействием частотой 15 кГц (см. рис. 2). Как видно из

Таблицы 2 в точке 1-1P4, которая соответствует кавитационному пузырьку, также идет скапление примеси.

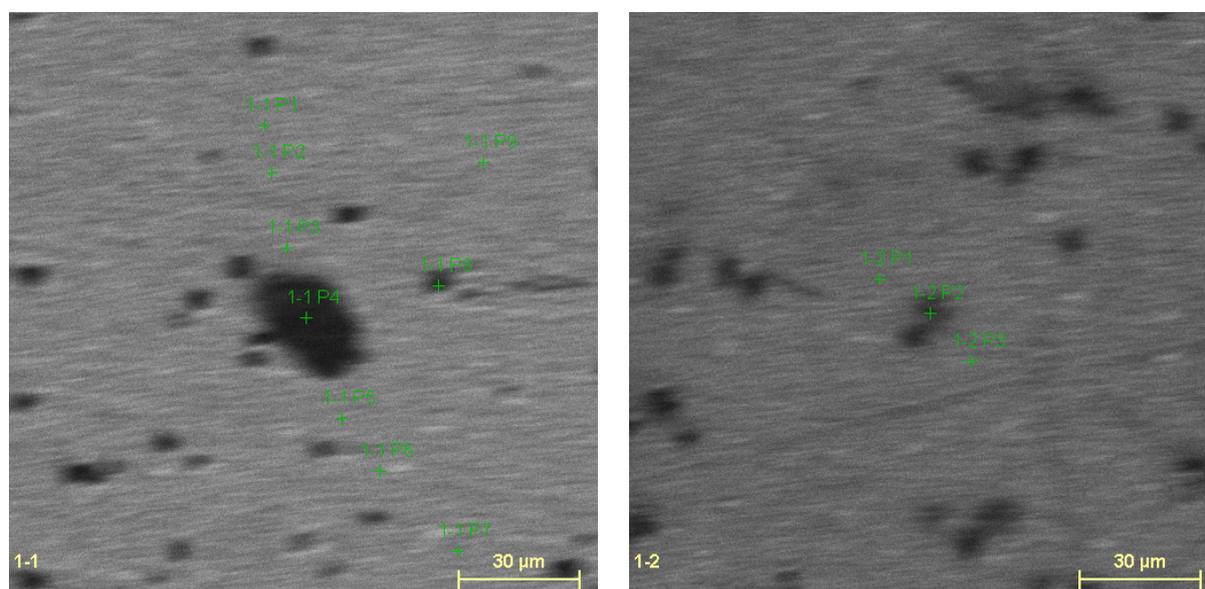


Рис. 1. Поверхность алюминия, после акустического воздействия на расплав частотой 5 кГц.

Таблица 1. Элементный состав образца алюминия с акустическим воздействием на расплав частотой 5 кГц (масс. %)

| Spectrum | O     | F     | Na   | Al    | Si   | P     | S     | Cl    | K    | Ca   |
|----------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
| 1-1 P1   | 17,57 | 8,53  | —    | 73,90 | —    | —     | —     | —     | —    | —    |
| 1-1 P2   | 19,50 | 12,10 | —    | 68,40 | —    | —     | —     | —     | —    | —    |
| 1-1 P3   | 18,53 | 10,15 | —    | 71,32 | —    | —     | —     | —     | —    | —    |
| 1-1 P4   | 10,59 | 0,00  | 0,02 | 41,00 | 4,51 | —     | 17,82 | 10,05 | 7,59 | 8,43 |
| 1-1 P5   | 16,79 | 9,52  | —    | 73,70 | —    | —     | —     | —     | —    | —    |
| 1-1 P6   | 16,87 | 8,30  | —    | 74,83 | —    | —     | —     | —     | —    | —    |
| 1-1 P7   | 15,86 | 7,91  | —    | 76,23 | —    | —     | —     | —     | —    | —    |
| 1-1 P8   | 17,02 | 8,20  | —    | 74,78 | —    | —     | —     | —     | —    | —    |
| 1-1 P9   | 19,75 | 10,94 | —    | 69,31 | —    | —     | —     | —     | —    | —    |
| 1-2 P1   | 29,01 | 6,18  | 0,71 | 58,45 | —    | 5,64  | —     | —     | —    | —    |
| 1-2 P2   | 45,46 | 6,46  | 1,60 | 32,69 | —    | 12,88 | —     | —     | 0,90 | —    |
| 1-2 P3   | 35,29 | 8,74  | 1,19 | 47,47 | —    | 6,91  | —     | —     | 0,40 | —    |

Как и в предыдущем случае из Таблицы 2 видно, что наибольшее скопление примеси происходят в области кавитационного пузырька. Если не учитывать содержание на поверхности кислорода, фтора и фосфора, то в результате акустических воздействий, алюминий очищается до предела чувствительности прибора.

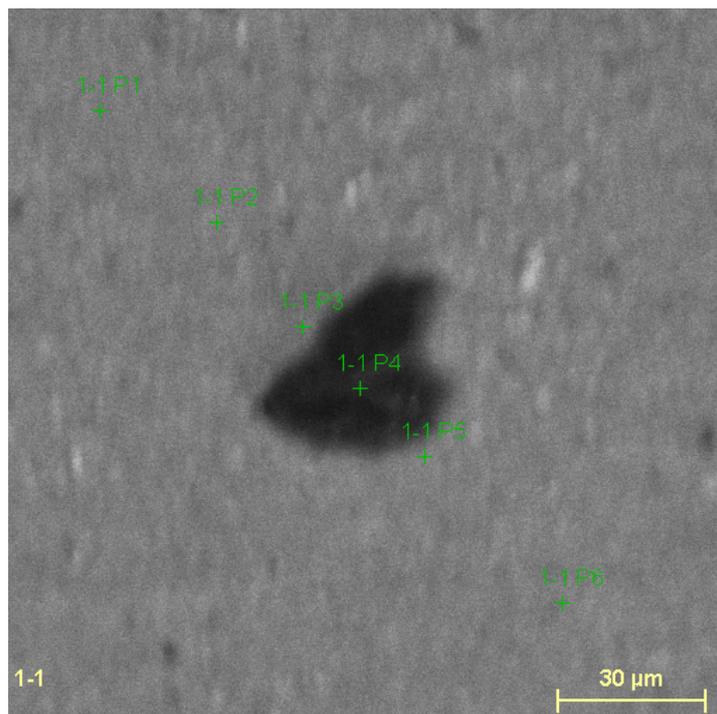


Рис. 2. Поверхность образца алюминия, после акустического воздействия на расплав частотой 15 кГц.

Таблица 2. Элементный состав образца алюминия с акустическим воздействием на расплав частотой 15 кГц (масс. %)

| Spectrum | O     | F     | Na    | Al    | Si    | P    | S    | Cl   | K    | Ca   |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| 1-1 P1   | 15,84 | 8,76  | –     | 75,40 | –     | –    | –    | –    | –    | –    |
| 1-1 P2   | 10,22 | 3,81  | –     | 85,57 | –     | 0,39 | –    | –    | –    | –    |
| 1-1 P3   | 21,50 | 10,58 | –     | 66,72 | –     | 1,21 | –    | –    | –    | –    |
| 1-1 P4   | 63,00 | –     | 19,35 | 4,48  | 1,598 | –    | 2,97 | 3,75 | 2,59 | 2,27 |
| 1-1 P5   | 1,18  | 0,03  | –     | 95,47 | –     | 3,32 | –    | –    | –    | –    |
| 1-1 P6   | 16,57 | 7,78  | –     | 75,65 | –     | –    | –    | –    | –    | –    |

В последующем образовавшиеся твердые частицы в области кавитационных пузырьков легко удаляются центрифугированием или снятием сплывающихся на поверхность расплава частиц или другими методами.

Таким образом, последующие физико-химические процессы происходящие в области кавитационных пузырьков получаемых в результате акустических воздействий на расплав алюминия способствуют очистке металла, в частности, от трудно выводимого из расплава кремния.

*Анализ образцов проводился на кафедре физической химии в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» (Санкт-Петербург) в рамках ФЦП «Мобильность молодых ученых». Авторы искренне признательны профессору В.А. Мошникову и сотруднику кафедры физической химии В.И. Альмяшеву за содействие в проведении исследований.*

**Библиографический список:**

1. **Патент 2041292 Российская Федерация, МКП<sup>7</sup> С 25 С 3/06, С 22 В 21/06.** Способ получения алюминия особой чистоты / Сабиров Х.Х. Ларионов А.А. Черепанов С.Я.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Красалькор». – № 4938927/02; заявл. 15.04.91; опубл. 09.08.95, Бюл. №24. – 7 с.
2. **Авторское свидетельство 1688595 СССР, МКП<sup>6</sup> С 22 В 21/06, С22 В 009/10.** Способ рафинирования алюминия и его сплавов / Сабиров Х.Х., Ларионов А.А., Черепанов С.Я., Савинов В.И., Мурашкин А.И., Колпаков Ю.И., Макашев Г.Н.; заявитель и патентообладатель Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт алюминиевой, магниевой и электродной промышленности. Красноярский алюминиевый завод. – № 4761043/02; заявл. 21.11.89; опубл. 20.08.96, Бюл. №16. – 7 с.
3. **Кармокова, Р.Ю.** Влияние акустического воздействия на расплав алюминия / Р.Ю. Кармокова, С.Ш. Рехвиашвили, А.М. Кармоков // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 5. – С. 20-26.

УДК 621.791.3

## ПОЛИТЕРМЫ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ РАСПЛАВАМИ ОЛОВО- БАРИЙ И ИНДИЙ-НАТРИЙ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ

А.З. Кашежев<sup>1</sup>, Р.А. Кутуев<sup>2</sup>, А.Р. Манукянц<sup>3</sup>, М.Х. Понежев<sup>1</sup>, В.А. Созаев<sup>1,2</sup>,  
А.Х. Шерметов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет  
360004, Россия, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

<sup>2</sup>Чеченский государственный университет  
364093, Россия, Грозный, ул. А. Шерипова, 32

<sup>3</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
362021, Россия, Владикавказ, ул. Николаева, 44  
sozaeff@mail.ru

**Аннотация:** В работе впервые изучены политермы углов смачивания расплавами олово-барий и индий-натрий пористого карбонильного никеля (пористостью 30%). Установлены температурные режимы, при которых начинается смачивание: для расплавов олово-барий при  $T > 475^\circ\text{C}$ , а для расплава индий-натрий при  $T > 250^\circ\text{C}$ . Методом растровой электронной микроскопии на поверхности образцов обнаружены кустообразные структуры интерметаллидов, размером 7–9 мкм при смачивании пористого никеля расплавом  $\text{In} - 0,5 \text{ мас. \% Na}$ .

**Ключевые слова:** углы смачивания, политермы, расплавы олово - барий, индий-натрий, пористый никель, морфология поверхности.

Данных по политермам углов смачивания металлическими расплавами пористых металлов в литературе недостаточно. Известные результаты исследований углов смачивания связаны с конструированием композиционных припоев и, как правило, содержали свинецсодержащий легкоплавкий компонент.

Технология пайки труднопаяемых изделий с использованием капиллярно-пористых сред в основном развивалась в СССР [1-9] и получила название дисперсионной [1] или композиционной пайки [7, 8]. Наибольшее распространение получили при этом технологии пайки, в которых использовались пористые металлы ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ) с размерами пор  $1 \div 10$  мкм, пропитанные свинцом, сплавами  $\text{Pb} - \text{Sn}$ ,  $\text{Pb} - \text{Sn} - \text{Ag}$ ,  $\text{Pb} - \text{Ag}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Pb} - \text{In}$ ,  $\text{Sn} - \text{In}$  и др., или же припой армировались порошками микронных размеров. Дисперсионная или композиционная пайка позволила сэкономить драгметаллы, получать паяные соединения с улучшенными характеристиками, расширить круг паяемых соединений.

Уменьшение размера пор менее 1 мкм приводило к закупорке пор в пористых лентах, а увеличение более 10 мкм уменьшало капиллярные силы. Применение вместо пористых лент порошков субмикронного и нанометрового размера приводит к увеличению капиллярных сил, интенсификации массопереноса на межфазной границе припой – твердое тело, усилению эффектов смачивания, растворимости и т.д.

Однако, физико-химические свойства подобных припоев изучены недостаточно. Ранее установленные закономерности (размерные эффекты температуры плавления, растворимости, смачивания и т.д.) касались, как правило, дисперсных систем микронных размеров.

Следует отметить также, что в литературе отсутствуют данные по смачиванию пористого никеля расплавами, содержащими добавки щелочных и щелочноземельных элементов. Наличие подобных высокоактивных добавок открывает путь не только к созданию новых композиционных припоев, но и катодных материалов вакуумной электроники.

В настоящей работе методом лежащей капли изучаются политермы углов смачивания пористого никеля расплавами олово-барий и индий-натрий. Исследования проводились на высокотемпературной вакуумной установке. В качестве подложки использовался карбонильный никель, пористостью 30%. Сплавы  $Sn-Ba$  и  $In-Na$  готовили в физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины. Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2.

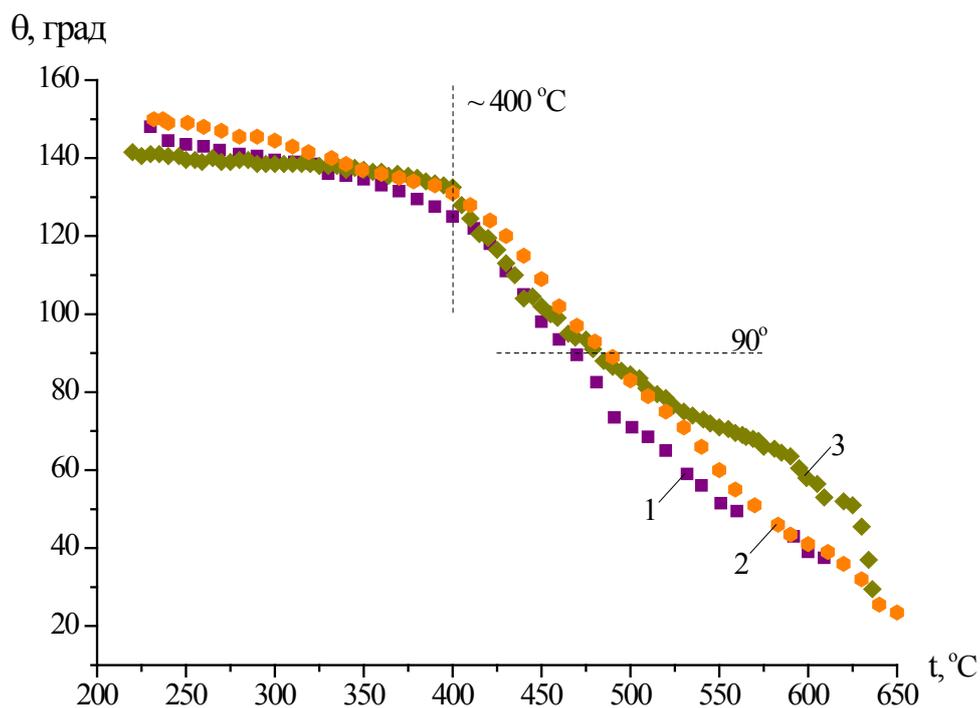


Рис. 1. Политермы углов смачивания пористого никеля расплавами  $Sn-Ba$ : 1 – чистое олово; 2 –  $Sn-0,152 \text{ ат. \%Ba}$ ; 3 –  $Sn-0,396 \text{ ат. \%Ba}$ .

Из рис. 1 видно, что с увеличением температуры угол смачивания пористого никеля расплавами  $Sn-Ba$  понижается и при температуре  $475^\circ\text{C}$  расплавы  $Sn-0,152 \text{ ат. \%Ba}$  и  $Sn-0,396 \text{ ат. \%Ba}$ , а также чистым оловом

начинают смачивать пористый никель.

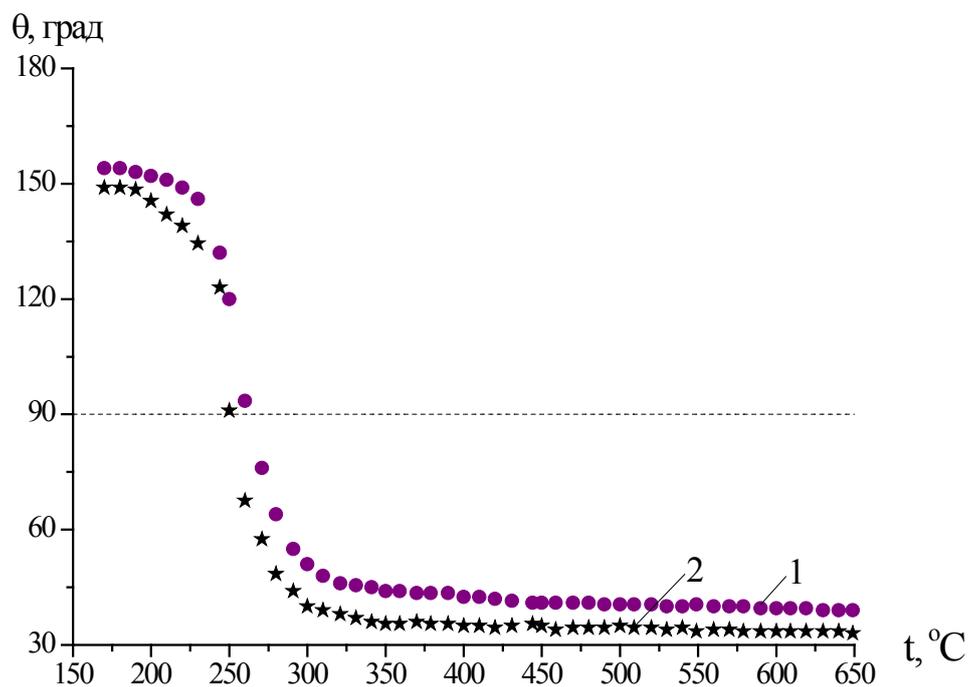


Рис. 2. Политермы углов смачивания пористого никеля расплавами  $In-Na$  :  
1 –  $In-0,3 \text{ мас. \%Na}$ ; 2 –  $In-0,5 \text{ мас. \%Na}$ .

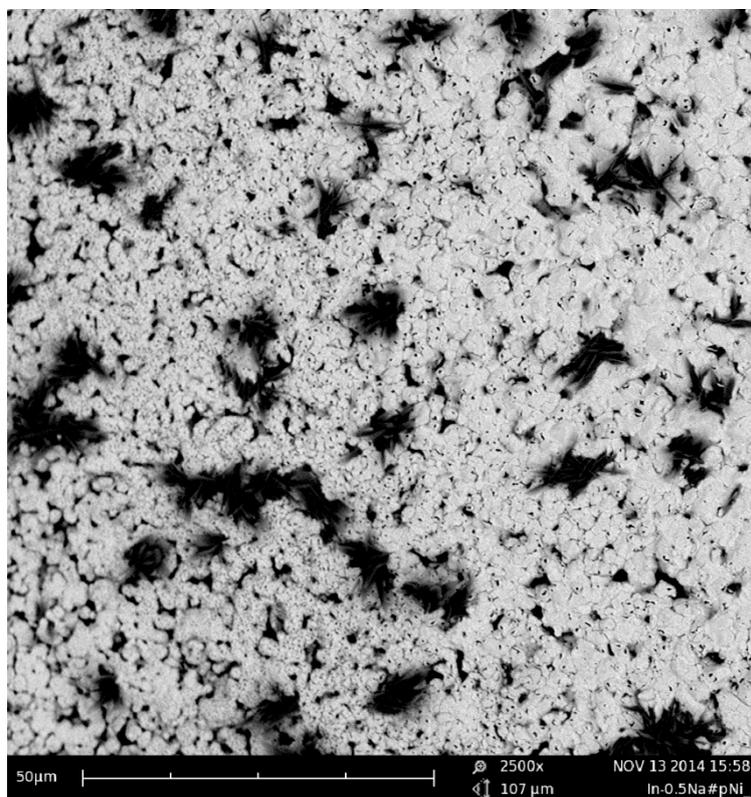


Рис. 3. Морфология поверхности пористого никеля с закристаллизовавшейся пленкой  $In-0,5 \text{ ат. \%Na}$ .  $\times 2500$ .

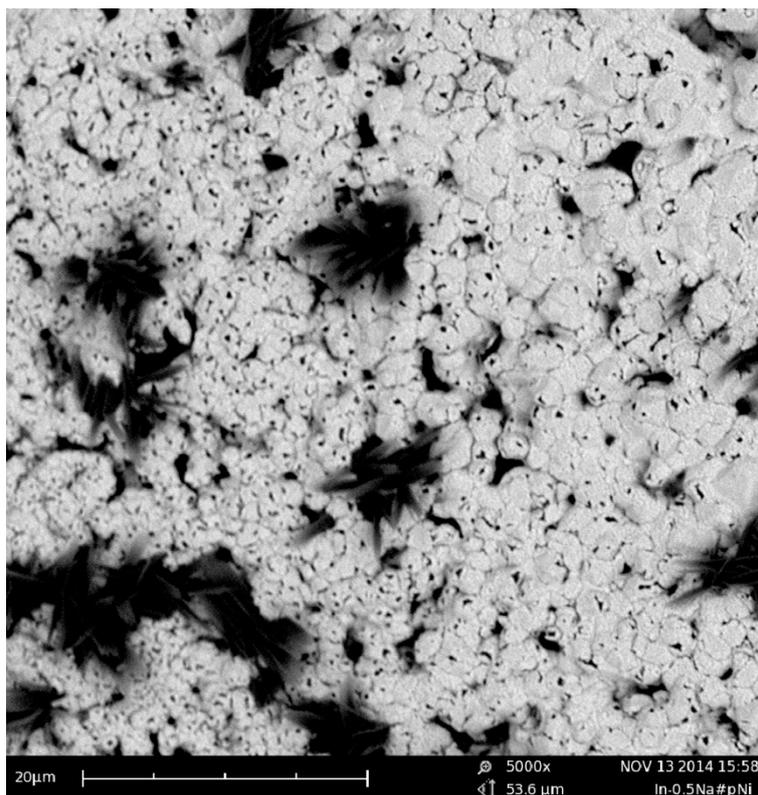


Рис. 4. Морфология поверхности пористого никеля с закристаллизовавшейся пленкой  $In - 0,5 \text{ ат. } \% Na$ .  $\times 5000$ .

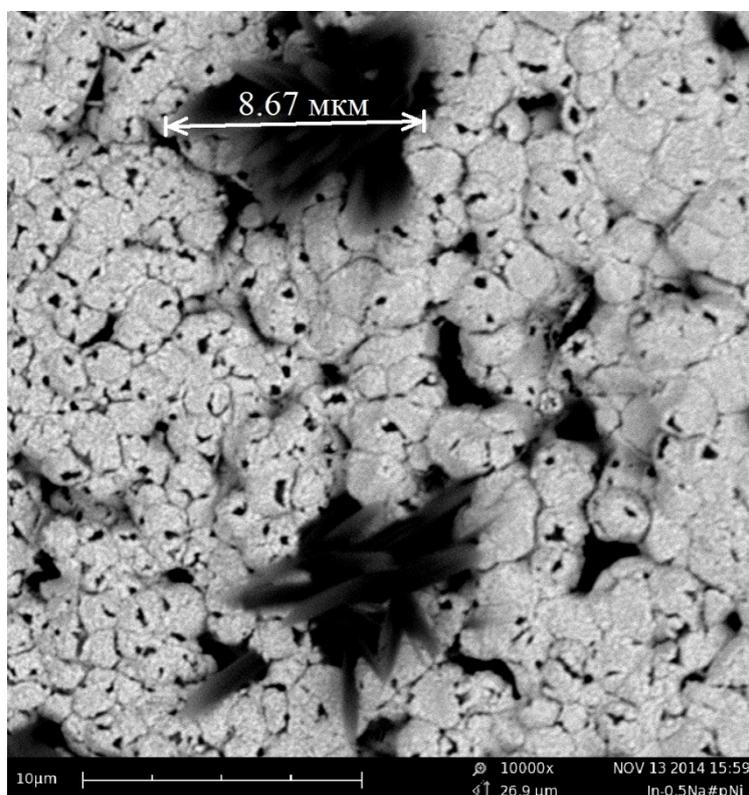


Рис. 5. Морфология поверхности пористого никеля с закристаллизовавшейся пленкой  $In - 0,5 \text{ ат. } \% Na$ .  $\times 10000$ .

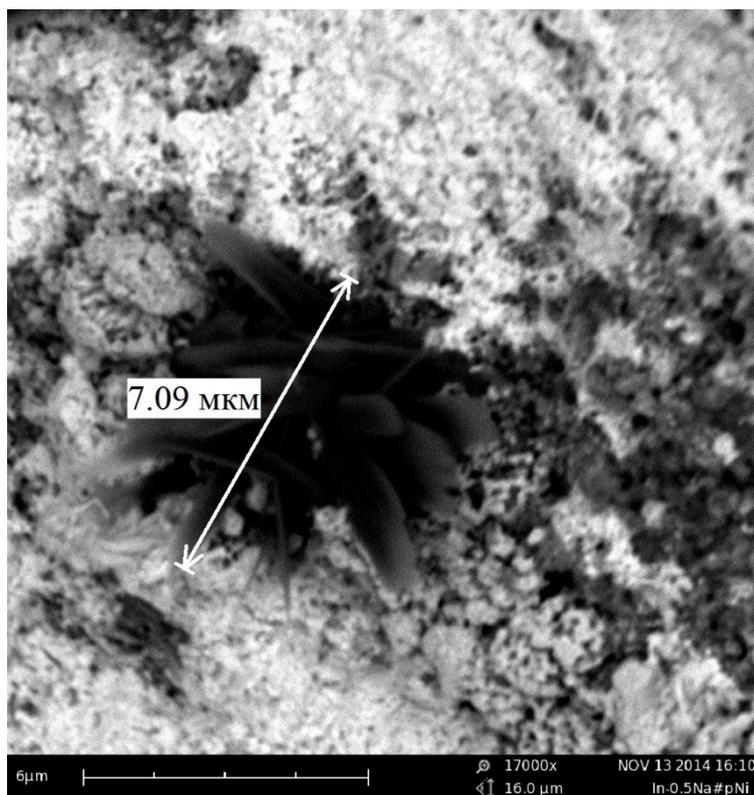


Рис. 6. Морфология поверхности пористого никеля с закристаллизовавшейся пленкой  $In-0,5 \text{ ат. \% Na}$ .  $\times 17000$ .

На рис. 2 приведены политермы углов смачивания пористого никеля расплавами  $In-0,3 \text{ мас. \% Na}$  (кривая 1) и  $In-0,5 \text{ мас. \% Na}$  (кривая 2). Из рис. 2 видно, что смачивание пористого никеля начинается при температуре  $250^\circ\text{C}$ . При этом чем больше содержание  $Na$  в расплаве, тем ниже углы смачивания. При смачивании пористого никеля расплавом  $In-0,5 \text{ ат. \% Na}$  после кристаллизации, с помощью растровой электронной микроскопии обнаруживаются кустообразные соединения (см. рис. 3-6).

На рис. 4-6 эти соединения показаны в более увеличенном масштабе. Размер данных образований составляет  $7-9 \text{ мкм}$  (см. рис. 6). Лепестки образований в ширине  $500-800 \text{ нм}$ .

Интересно отметить, что интерметаллические соединения образуются и на тыльной стороне подложки из пористого никеля, куда по порам вышел расплав  $In-0,5 \text{ ат. \% Na}$ .

#### Выводы:

1. Впервые изучены политермы углов смачивания расплавами  $Sn-Ba$  и  $In-Na$  пористого никеля. При температурах более  $475^\circ\text{C}$  расплавы  $Sn-0,152 \text{ ат. \% Ba}$  и  $Sn-0,396 \text{ ат. \% Ba}$  начинают смачивать пористый

никель, а при температурах более 250°C пористый никель начинают смачивать расплавы  $In - 0,3 \text{ мас. \%Na}$  и  $In - 0,5 \text{ мас. \%Na}$ .

2. На поверхности пленки  $In - 0,5 \text{ мас. \%Na}$  на пористом никеле методом растровой электронной микроскопии обнаруживаются кустообразные структуры интерметаллидов размером 7–9 мкм.

*Результаты работы получены при поддержке проекта № 423 «Термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение поверхностных свойств, кинетики и температуры контактного плавления металлов с целью создания новых микро и наноматериалов», выполняемого в рамках государственного задания № 3.423.2014/К.*

### Библиографический список:

1. **Морохов, И.Д.** Дисперсионные методы соединения материалов / И.Д. Морохов, С.П. Чижик, В.А. Пушков, Х.Б. Хоконов, Л.К. Григорьева. – М.: ЦНИИ «Электроника». – 1977.– Вып. 3.– 142 с.
2. **Чижик, С.П.** К исследованию кинетики физико-химических процессов при пайке через пористые среды / С.П. Чижик, Л.К. Григорьева, Р.Н. Куклин // Металлы. – 1984. – № 3.– С. 181–185.
3. Способ спаивания деталей из оптического кварцевого стекла с деталями из меди: а.с. 219770 СССР: МПК С 03 с Кл. 32b 27/02 / Ю.В. Найдич (СССР). № 896524/29-14; заявл. 10.04.1964; опубл. 14.06.1968, Бюл. № 19. – 3 с.
4. **Гусев, О.В.** Бесфлюсовая композиционная пайка кремния с металлами / О.В. Гусев, О.Д. Чистяков, Г.А. Яковлев // Электронная промышленность. – 1980.– Вып. 5. – С. 20–25.
5. **Яковлев, Г.А.** Исследования физико – механических свойств припоев свинец – никелевая губка и паяных ими соединений / Г.А. Яковлев // Электронная техника. – Серия Электроника СВЧ. – 1978. – Вып.8. – С. 84–89.
6. **Яковлев, Г.А.** Применение композиционных припоев  $Pb - Ni$  для сборки мощных полупроводниковых приборов / Г.А. Яковлев, В.Г. Яковлев // Электронная техника. Серия Полупроводниковые приборы. – 1979. – Вып. 1 (127). – С. 80–88.
7. **Гусев, О.В.** Физико-химические аспекты, технология и перспективы применения композиционной пайки полупроводников и металлов припоями на основе свинца / О.В. Гусев, Г.А. Яковлев, Ю.Д. Чистяков // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова Думка. – 1982. – № 9. – С. 64–77.
8. **Патент 2236331 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> В23К 1/00.** Способ композиционной пайки / Ахкубеков А.А., Канчукоев В.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., Унежев М.Л.; заявитель и патентообладатель КБГУ им. Х.М. Бербекова. №; заявл. 09.09.2002; опубл. 20.09.2004, Бюл. № 26. – 3 с.
9. **Елекоева, К.М.** Капиллярные свойства бессвинцовых припоев для электроники / К.М. Елекоева, Ю.Н. Касумов, А.З. Кашежев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – 2007. – № 11. – С. 31–37.

УДК 548.51 + 536.425

## **МЕХАНИЗМ НАНО-СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

Б.И. Кидяров

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН  
630090, Россия, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13  
kidyarov@isp.nsc.ru*

**Аннотация:** Рассмотрены экспериментальные данные, подтверждающие механизм зарождения кристаллов из жидкой фазы через стадии образования иных метастабильных фаз и их последующих фазовых превращений в стабильную фазу. Указаны последствия такого механизма в кинетике кристаллогенезиса, и в условиях образования совершенных, и несовершенных кристаллов.

**Ключевые слова:** *механизм нано-стадии нуклеации, метастабильные и стабильные фазы, размерная зависимость температур «плавления-кристаллизации».*

Классическая капиллярная теория нуклеации рассматривает образование кристаллов как процесс преодоления параболического энергетического барьера нуклеации  $\Delta G(r)$  с поштучным «отрывом – присоединением» «строительных» атомов маточной среды на поверхности до-зародыша, изначально имеющему определенное гранно-секториальное строение [1-4]. При этом была пропущена исходная физическая стадия формирования кристаллической структуры до-зародыша из начальных кластеров-ассоциатов жидкой фазы, имеющих разнообразное внутреннее строение, и поверхность [5]. Эта стадия была еще ранее вполне осознана кристаллографами, однако долго выпадала из теоретического анализа проблемы [6-7]. Поэтому, особый интерес имеют экспериментальные данные, указывающие на возможность различных механизмов, и нескольких нано-стадий процесса нуклеации, в том числе требующие дальнейшего теоретического анализа [8-19]. В данной работе перечислена сводка таких работ, прямо или косвенно подтверждающих протекание фазовых превращений как в жидкой фазе, так и в образующихся суб-, нано- или микрочастицах [8-9].

Впервые при анализе статистики образования кристаллических зародышей из расплавов и растворов нами выявлено разбиение функции распределения моментов их появления на отдельные прямые отрезки (см. рис. 1) [20]. Вначале это было объяснено статистическим законом «неоднородной партии». Однако позднее были выявлены и другие типы функций распределения, указывающие на нестандартный период нестационарности процесса, включающего экстремальную временную зависимость скорости нуклеации (см. рис. 2) [1, 9, 10, 21]. Эти данные статистики зародышеобразования удалось объяснить только нашей гипотезой двух-, трех- и много- барьерной формы работы образования

кристаллических зародышей [1]. Однако физические причины этого явления, объясняемого фазовыми превращениями нано-зародышей, были установлены позднее [8-19]. Нами теоретически показано, что в этом случае неизбежно возникает двух-барьерный барьер нуклеации [22].

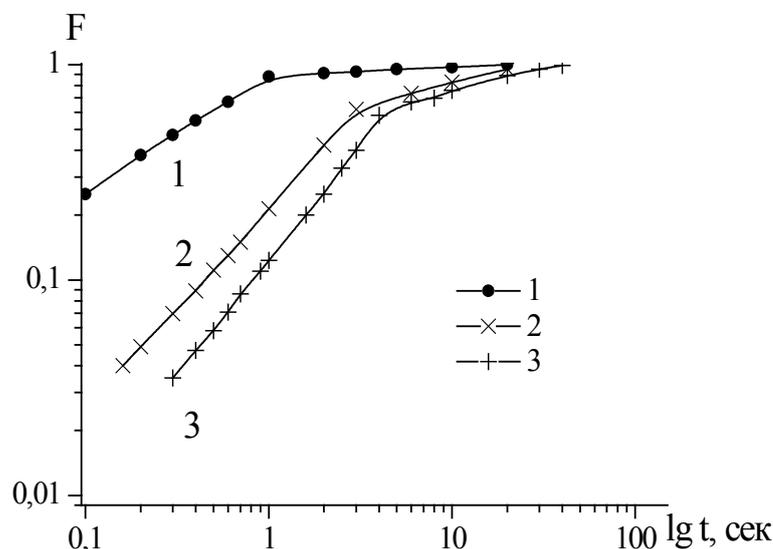


Рис. 1. Функция распределения времени появления первого зародыша  $F(t)$  в расплавах олова (закон Вейбулла-Гнеденко),  $\Delta T^- = 5,5^\circ\text{C}$ : 1)  $\Delta T^+ = 70^\circ\text{C}$ , 2)  $\Delta T^+ = 100^\circ\text{C}$ , 3)  $\Delta T^+ = 300^\circ\text{C}$  [20].

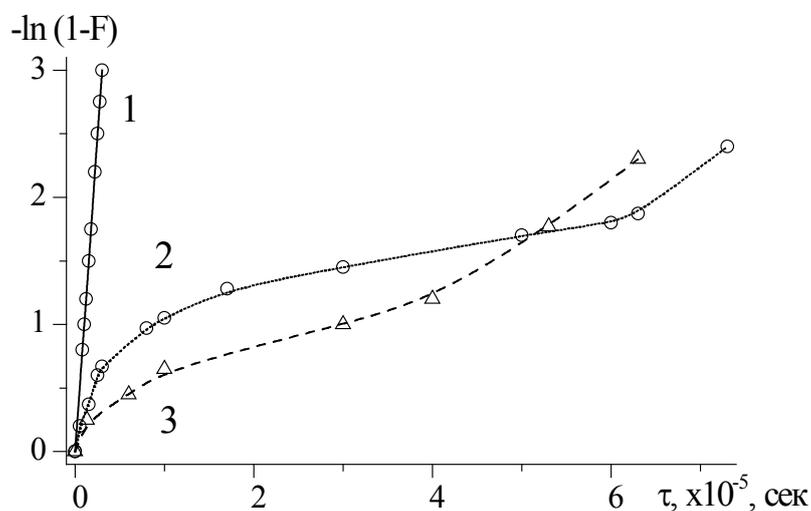


Рис. 2. Функция распределения времени появления первого зародыша  $F(t)$  в расплавах  $PbTe$  (экспоненциальный закон). Кривые: 1 – переохлаждение, 2 –  $\Delta T = 21\text{K}$ , 3 –  $\Delta T = 18\text{K}$  [21].

Однако, ожидание всеобщности много-барьерной формы работы образования при послойном гранно-секториальном построении зародыша весьма проблематично [3-4]. В этом случае работа образования зародыша зависит от множества путей его построения [3-4]. Неясно также, какова

структура исходного кластера, с которого начинается зарождение, учитывая большое число 230 пространственных симметрий кристаллов [5]. Известно, что исходные микро-зародыши не всегда являются идеальными многогранниками, а имеют прогибы по центру граней [23]. Кроме того их форма роста зависит от критерия Джексона, и условий кристаллизации [9, 10, 23]. Предполагается также, что форма границы «зародыш-среда» непрерывно флуктуирует, как и размер зародыша [24]. Поскольку в работе [4] причина многобарьерности  $\Delta G(r)$  объясняется периодическим полным завершением очередного кристаллического слоя, то эти процессы должны были бы наблюдаться во всех случаях кристаллогенезиса. Однако, анализ функций распределения моментов зарождения, полученных многими авторами, подтверждает существование именно всех трех вариантов  $\Delta G(r)$ : с одно-, двух-, и трех- барьерной формой [1, 9, 10]. В этой связи предложенные ранее гипотезы об исходном образовании в жидкой фазе жидко- кристаллического нано- зародыша также должны рассматриваться в совокупности с другими гипотезами кристаллогенезиса [25].

Впервые таксономия водных растворов солей по структуре, химическому классу, а также по достигаемому переохлаждению растворов была проведена в наших работах [26]. Было выяснено, что переохлаждения растворов с  $\Delta T \approx 5-6^\circ\text{C}$  наблюдаются только при образовании безводных центросимметричных (ЦС) кубических, ромбических, или гексагональных кристаллов [9, 10, 26]. При этом достигаемые  $\Delta T_m$  не зависят от перегрева раствора, т.е. отсутствует эффект «памяти» [9, 10]. Предполагается, что именно в этом случае наблюдается одно-стадийный (одно-барьерный) процесс нуклеации. Для выращивания совершенных кристаллов этих солей необходима прецизионная стабилизация и управление температурой кристаллизатора с точностью до  $\pm 0,001^\circ\text{C}$  [26]. Наибольшие  $\Delta T_m \approx 90-100^\circ\text{C}$  наблюдаются при образовании нецентросимметричных (НЦС), пьезоэлектрических, и сегнетоэлектрических кристаллов, или ЦС кристаллов потенциальных сегнетоэластиков, а при их образовании хорошо выявляется эффект «памяти» [26]. Отметим, что такая большая разница в величинах переохлаждаемости растворов не может быть объяснена только разной высотой энергетического барьера нуклеации [9, 10]. Основной причиной этого является по нашему мнению одно-стадийность (одно- барьерность) процесса нуклеации ЦС кубических кристаллов в растворах иодидов калия, рубидия, нитрата таллия, и двух-, трех- барьерность процесса при зародышеобразовании НЦС тетрагональных кристаллов в растворах группы КДР ( $KH_2PO_4$ ), и в

растворах других ацентричных фаз [9-10]. Такие кристаллы можно выращивать из водных растворов даже ускоренным методом [26].

Наличие фазовых переходов в ансамбле жидких и твердых нановключений хлорида одновалентной меди в силикатном стекле наиболее четко показано в экспериментальной работе при исследовании их «плавкости,  $T_m$  – кристаллизации,  $T_c$ » ( $Cu_2Cl_2$ ,  $F-43m$ ) [19]. На рис. 3 а, 3 б представлена построенная нами ломанная размерная зависимость критерия Тарнбалла  $K_T = \Delta T/T = F(r)$  по данным этой работы. Температуры  $T_m$  и  $T_c$  объемных образцов наночастиц  $CuCl$  равны 703K и 633K.  $T_m$  скачком уменьшается от 525K до  $\sim 500K$ , когда радиус наночастицы  $r = 2$  нм, что можно объяснить изменением структуры нанорасплава (линия II). При  $r = 1,8$  нм  $T_c$  скачком уменьшается от 442K до 425K (линия III), и от 547K до 473K (линия I), что обусловлено изменением структуры зарождающихся кристаллов (наша интерпретация, см. рис. 3 а, 3 б). При  $r$  менее 1,34 нм величины  $T_m$  и  $T_c$  в пределах погрешности экспериментальных измерений совпадают ( $K_T = 0$ , линия 1, см. рис. 3 а), то есть такие наночастицы по-видимому находятся в особом нано- или в жидко- кристаллическом состоянии [25]. Для объемных образцов такое совпадение, или близость,  $T_m$  и  $T_c$  известны для элементарного цинка и кадмия, некоторых органических веществ (парафины, гидрохинон) [27-29], и объясняются сохранением структуры твердой фазы при плавлении и образовании их кластеров [27]. Наблюдаемые при кристаллизации расплавов  $CuCl$  величины  $K_T$  близки к значениям  $K_T$ , полученных ранее для 3-5 мкм капель расплавов хлоридов  $MeCl$  (см. рис. 3 а, 3 б) [2, 30].

Большое разнообразие элементарных, неорганических и органических веществ и режимов, при которых проводятся процессы кристаллизации, неизбежно предполагает те или иные особенности протекания в них процессов нуклеации. В частности от этого также зависит число и характер возможных стадий процесса. Типичным вариантом процесса является образование на первом этапе нано- зародыша с метастабильной в обычных условиях кристаллической структурой, а на втором этапе, наблюдается его фазовое превращение в стабильную кристаллическую фазу [12]. Такое превращение является сегнетоэлектрическим, и сегнетоэластичным, и входит в число всех табулированных Кентимио Аизу более 80 таких вариантов [10-11]. Обнаруженные экспериментально ядерным гамма резонансным методом в этой работе два случая таких фазовых переходов при зародышеобразовании кристаллов солей из растворов в микро-ампулах четко находятся в этом списке [13].

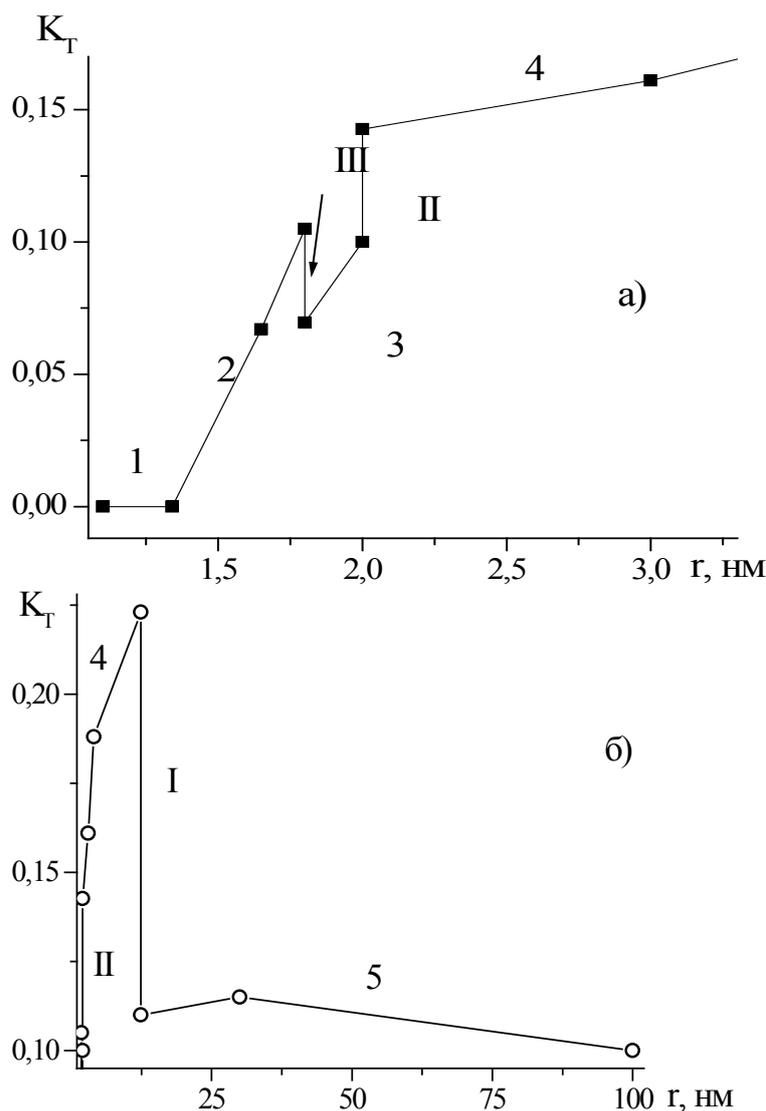


Рис. 3. Размерная зависимость критерия Тарнбалла: а) для ацентричных наночастиц  $CuCl$  в области II и III фазовых переходов, б) в области I и II фазового перехода [19]. Здесь на отрезке 1:  $K_T = 0$ ; на отрезках 2-4:  $K_T$  возрастает; на отрезке 5:  $K_T$  убывает. Линии I-III – фазовые превращения в образующейся твердой или в жидкой фазе.

Итак, изучение всех механизмов постадийного образования кристаллов из жидкой фазы крайне необходимо как для фундаментального понимания закономерностей фазового перехода от структуры ближнего порядка в жидкости и в стеклах к структуре дальнего порядка в кристаллах, и в квазикристаллах, так и для оптимизации многих кристаллизационных технологий, включая нанотехнологии [8-19, 25, 26]. Кроме того это понимание также является одним из ключевых концептов в дальнейшем развитии современных представлений об эволюции живой и неживой природы из природных водных растворов в истории Земли и Вселенной, поскольку образование энантиоморфных фаз аминокислот и других органических соединений имеет определенную специфику [30, 31].

### Библиографический список:

1. **Кидяров, Б.И.** Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров; под ред. Л.Н. Александрова. – Новосибирск: Наука, 1979. – 135 с.
2. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
3. **Ray, V.G.** Модели роста наноразмерных зародышей кристаллических структур / В.Г. Ray, А.А. Пугаев, Е.Ф. Ray, А.В. Малеев // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. Приложение. – S. 12-17.
4. **Bazarov, L.Sh.** Character of change in the work of nucleation of beta-quartz, diamond, and aluminium hydride ( $\alpha$ - $AlH_3$ ) crystals in homogeneous media / L.Sh. Bazarov, T.N. Drebushchak, V.I. Gordeeva, F.Kh. Urakaev // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 206. – № 1-2. – P. 75-80.
5. **Шевченко, В.Я.** Геометрия, информация, строение нано – мира / В.Я. Шевченко, М.И. Самойлович // Нано - и микро- системная техника. – 2006. – № 11. – С.2-7.
6. **Борисов, С.В.** О реконструкции механизма кристаллизации по дифракционным данным / С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина // Вестник Нижегородского университета. – 2009. – № 5. – С.55-61.
7. **Асланов, А.** Структуры веществ / А. Асланов. – М.: МГУ, 1989. – 161 с.
8. **Кидяров, Б.И.** Механизм и кинетика нано-размерных стадий образования кристаллов из жидкой фазы // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 314-318.
9. **Кидяров, Б.И.** Механизм и кинетика постадийного образования зародышей кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров // 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. 58-64.
10. **Кидяров, Б.И.** Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники: автореферат дисс...докт. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Кидяров Борис Иванович. – Новосибирск, 2011. – 40 с.
11. **Кидяров, Б.И.** Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники / Б.И. Кидяров // 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. 57-86.
12. **Петров, Ю.И.** Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
13. **Астахов, М.В.,** Ядерная гамма резонансное исследование процессов кристаллизации ферроцианида калия и железоаммонийных квасцов из водных растворов в микрокапсулах / М.В. Астахов, И.В. Стельмух, М.Г. Капустин // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 10. – С. 1250-1254.
14. **Vekilov, P.G.** The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution / P.G. Vekilov // Nanoscale. – 2010. – V. 2. – I. 11. – P. 2346-2357.
15. **Vekilov, P.G.** Crystal nucleation: Nucleus in a Droplet / P.G. Vekilov // Nature Materials. – 2012. – V. 11. – P. 838- 840.
16. **Петросян, В.И.** Особенности динамики фазовых превращений в условиях быстрой конденсации тонких пленок / В.И. Петросян, С.И. Стенин, П.А. Скрипкина, О.И. Васин // Микроэлектроника. – 1973. – Т. 2. – № 3. – С. 1003-1008.

17. **Кидяров, Б.И.** Исследование кристаллизации расплава теллура методом радиационного и термического анализа / Б.И. Кидяров, И.В. Николаев, А.П. Кожаро // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – Т. 2. – № 2. – С. 70-73.
18. **Ясников, И.С.** Структурообразование в малых частицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электро-кристаллизации металлов: автореферат дисс...докт. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Ясников Игорь Станиславович. – Барнаул, АлтГТУ. 2007. – 35 с.
19. **Лейман, В.И.** Образование нанофазы и размерные эффекты в свойствах наночастиц в стекле: автореферат дисс...докт. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Лейман Валерий Иванович. – Санкт-Петербург, 2006. – 33 с.
20. **Кидяров, Б.И.** О некоторых стохастических процессах в теории кристаллизации / Б.И. Кидяров, Э.А. Демьянов, Ю.Б. Болховитянов // Процессы роста кристаллов и пленок полупроводников: труды симпозиума; отв. ред. Л.Н. Александров, Л.А. Борисова. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР. – 1970. – С. 445-454.
21. **Кантер, Ю.О.** Зародышеобразование в расплавах *PbTe* / Ю.О. Кантер, Ю.Г. Сидоров // Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17. – № 8. – С. 1373-1377.
22. **Kidyarov, V.I.** Thermodynamics of crystalline nano- nucleus formation from liquid phase // Journal of Structural Chemistry. – 2004. – V. 45. – Suppl. 1. – S. 31- 35.
23. **Алфинцев, Г.А.** Кинетика, механизм и формы роста кристаллов из расплава: автореферат дисс...докт. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Алфинцев Геннадий Алексеевич. – Киев, Институт металлофизики. 1981. – 40 с.
24. **O'Malley, V.** Crystal nucleation in hard sphere system / V. O'Malley, I. Snook // Physical Review Letter. – 2003. – V. 90. – I. 8. – P. 085702-1-085702-4.
25. **Цветков, Е.Г.** Наноразмерные стадии кристаллогенезиса из жидкой фазы / Е.Г. Цветков, Б.И. Кидяров // Записки Российского минералогического общества. – 2007. – Ч. 136, специальный выпуск. – С. 66-71.
26. **Kidyarov, V.I.** Structural and physical regularity in the mechanism and kinetics of piezoelectric and ferroelectric crystal formation from liquid phase / V.I. Kidyarov // Physics of the Solid State. – 2009. – V. 51. – I. 7. – P. 1435-1439.
27. **Александров, В.Д.** Исследование влияния термической предыстории расплавов цинка и кадмия на их кристаллизацию / В.Д. Александров, А.А. Баранников // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 24. – № 14. – С. 73-78.
28. **Авалиани М.И.** Вязкость жидких висмута, кадмия и меди / М.И. Авалиани, А.Б. Каплун // Известия СО АН СССР, серия технических наук. – 1973. – Вып. 1. – С. 139-142.
29. **Кидяров Б.И.** Предельная область метастабильности при кристаллизации расплавов неорганических веществ // Первый Международный междисциплинарный симпозиум «Плавление, кристаллизация и свойства оксидов» (МСМО-2007): Труды симпозиума, Ростов н/Д (26 сентября -1 октября 2007).: – Ростов н/Д: ИПО ПИ ЮФУ, 2007. – Р. 94-97.
30. **Константинова, А.Ф.** Проявление оптической активности в различных веществах. / А.Ф. Константинова, Т.Г. Головина, К.К. Константинов // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 4. – С. 509-528.
31. **Шварцев, С.Л.** Как образуются сложности / С.Л. Шварцев // Вестник РАН. – 2014. – Т. 84. – № 7. – С. 618-628.

УДК 533.9:539.4.015.2

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СПЛАВА Al-Si ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО- ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

А.А. Клопотов<sup>1,2</sup>, Ю.Ф. Иванов<sup>1,3</sup>, Е.А. Петрикова<sup>3</sup>, А.Д. Тересов<sup>3</sup>, В.Е. Громов<sup>4</sup>,  
Е.А. Будовских<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Томск, пр. Ленина, 36

<sup>2</sup>Томский государственно архитектурно-строительный университет  
634003, Томск, пл. Соляная, 2

<sup>3</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН  
634055, Томск, проспект Академический, 2/3

<sup>4</sup>Сибирский государственный индустриальный университет  
654007, Новокузнецк, ул. Кирова, 42  
klopotovaa@tsuab.ru

**Аннотация:** Представлены результаты модифицирования поверхности силумина комбинированным методом, сочетающим облучение плазмой, формирующейся при электрическом взрыве токопроводящего материала с последующей обработкой импульсным электронным пучком. Выявлено формирование многослойной многофазной субмикро- и наноразмерной структуры, обладающей высокими механическими и трибологическими свойствами. Полученные результаты обсуждены с позиций термодинамики.

**Ключевые слова:** силумин, электровзрывное легирование, высокоинтенсивный импульсный электронный пучок, структура, свойства, диаграмма состояния.

### 1. Введение

Импульсное оплавление с одновременным насыщением поверхностных слоев материала легирующими элементами с последующей кристаллизацией и образованием упрочняющих фаз, осуществляемое плазмой, формирующейся при электрическом взрыве токопроводящего материала (электровзрывное легирование, ЭВЛ), является одним из перспективных методов модификации структуры и свойств металлов и сплавов [1]. Целью настоящей работы являлся анализ структурно-фазового состояния поверхностного слоя силумина, подвергнутого ЭВЛ и последующему облучению импульсным электронным пучком.

### 2. Материал и методика эксперимента

В качестве материала исследования выбран силумин состава 12,49%Si, 2,36%Mg, 0,6%Cu, 0,35%Ni, 0,3%Fe, ост. Al (в ат.%). ЭВЛ (время воздействия ~100 мкс, поглощаемая плотность мощности на оси струи 7,6 ГВт/м<sup>2</sup>, давление в ударно-сжатом слое вблизи поверхности ~17,5 МПа, толщина взрывающей фольги титана ~20 мкм, масса порошка бора 50 мг) силумина титаном с навеской порошка бора осуществляли на

установке лабораторного типа ЭВУ 60/10. Облучение модифицированного слоя электронным импульсным пучком проводили на установке СОЛО. Параметры электронно-пучковой обработки: длительность импульса воздействия пучка электронов  $\tau = 150$  мкс, число и частота следования импульсов облучения  $N = 5$  имп. и  $f = 0,3$  с<sup>-1</sup>, плотность энергии пучка электронов  $E_s = 15, 20, 25, 30$  Дж/см<sup>2</sup>. Облучение проводили в среде аргона. Исследование структуры модифицированного слоя осуществляли методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа.

### 3. Результаты эксперимента

Выполненные методами электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей исследования показали, что при ЭВЛ и последующем облучении высокоинтенсивным электронным пучком в поверхностном слое силумина формируется многофазная структура состава  $Al$ ,  $Ti$ ,  $TiAl$ ,  $Al_2Ti$ ,  $AlTi_3$ ,  $Al_3Ti$ ,  $TiB$ ,  $Ti_3Si_4$ ,  $Ti_7Al_5Si_{12}$ .

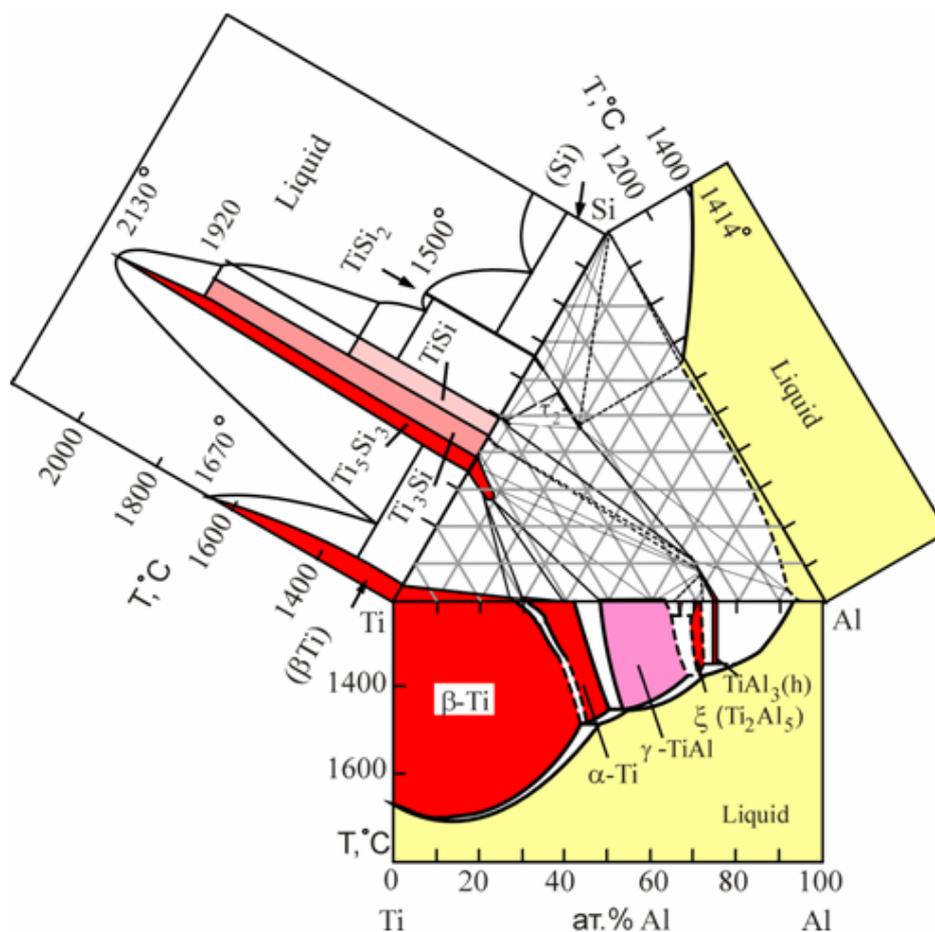


Рис. 1. Фазовые диаграммы бинарных систем  $Ti-Si$ ,  $Ti-Al$ ,  $Al-Si$  [7] и изотермическое сечение тройной системы  $Ti-Al-Si$  [3].

На рис. 1, 2 и 3 представлены изотермические сечения тройных систем  $Al-Si-B$  [2],  $Al-Ti-Si$  [3] и  $Al-Ti-B$  [4], демонстрирующие большое число фаз, имеющих возможность образоваться в рассматриваемом сплаве при равновесных условиях.

Отметим, что бориды и силициды переходных металлов, с одной стороны, по комплексу физико-механических свойств относят к металлическим соединениям с высокой электропроводностью, имеющих температурные зависимости термо-ЭДС в парах с металлами, подобные для пар металлов [5]. С другой стороны, силициды и бориды титана нельзя относить к соединениям типа фаз внедрения, поскольку они не удовлетворяют условию Хэгга и значительно превышают хегговское критическое отношение 0,59. Это, к примеру, приводит к тому, что в бинарных системах  $Ti-Si$  замещение титана атомами кремния сопровождается образованием металлических структур при отношении  $(R_{Si} / R_{Me}) > 0,9$ . Содержание кремния в силицидах может достигать значений порядка 50 ат %. При более высоких содержаниях кремния, замещение металлических атомов кремнием приводит к образованию сложных кристаллических структур и увеличению роли ковалентной связи между атомами кремния [6] (см. рис. 1).

#### Система $Ti-Si$ .

В системе  $Ti-Si$  существует пять соединений:  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_3Si_4$ ,  $TiSi$  (см. рис. 1) [7]. Изотермическое сечение системы  $Ti-Si-B$  при  $900^\circ C$  приведено в [8]. В [9] установлено только одно тройное соединение  $Ti_6Si_2B$ , которое образуется из жидкой фазы в результате перитектической реакции  $Ж + TiB + Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$ .

#### Система $B-Si$ .

Бинарная фазовая диаграмма состояния  $B-Si$  приведена в [7]. Показано, что соединение  $SiB_6$  кристаллизуется по перитектической реакции  $(Ж + SiB_n \leftrightarrow SiB_6)$  при температуре  $1850^\circ C$ . Область гомогенности фазы  $SiB_n$  не установлена, она образуется по перитектической реакции  $(Ж + B \leftrightarrow SiB_n)$  при температуре  $2020^\circ C$ . Соединение  $SiB_3$  образуется по перитектоидной реакции  $(Si + SiB_6 \leftrightarrow SiB_3)$ . Согласно данным [7] полагают, что причиной образования фазы  $SiB_6$  является углерод, и ее состав следует описывать формулой  $Si_3B_{20}C_2$  (пространственная группа  $Pn\bar{3}m$ ,  $a=1,4346$  нм,  $b=1,8226$  нм,  $c=0,9848$  нм). С высоким содержанием бора фаза ( $SiB_{14}$  или  $SiB_n$ ) в действительности является твердым раствором  $Si$  в  $(B)$  с составом  $SiB_{-36}$  параметры решетки  $a=1,101$  нм,  $c=2,390$  нм. Соединение  $Ti_6Si_2B$

образуется из жидкой фазы в результате перитектической реакции  $Ж + TiB + Ti_5Si_3 \leftrightarrow Ti_6Si_2B$  [9]. С большим содержанием бора фаза ( $SiB_{14}$  или  $SiB_n$ ) в действительности является твердым раствором  $Si$  в  $(B)$  и ее состав  $SiB_{n-36}$  [8].

### Система $Ti - B$

В системе  $Ti - B$  при кристаллизации формируются три промежуточных фазы со стороны  $B$ :  $TiB$ ,  $Ti_3B_4$ ,  $TiB_2$  [7] (см. рис. 2). Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии практически отсутствует. При температуре  $1540 \pm 10^\circ C$  кристаллизуется эвтектика  $(\beta Ti) + TiB$ . Соединение  $TiB_2$  плавится конгруэнтно при  $3225 \pm 25^\circ C$ , имеет небольшую область гомогенности. Соединения  $Ti_3B_4$  и  $TiB$  образуются по перитектическим реакциям при температурах  $2200^\circ C$  и  $2180^\circ C$ , соответственно [7].

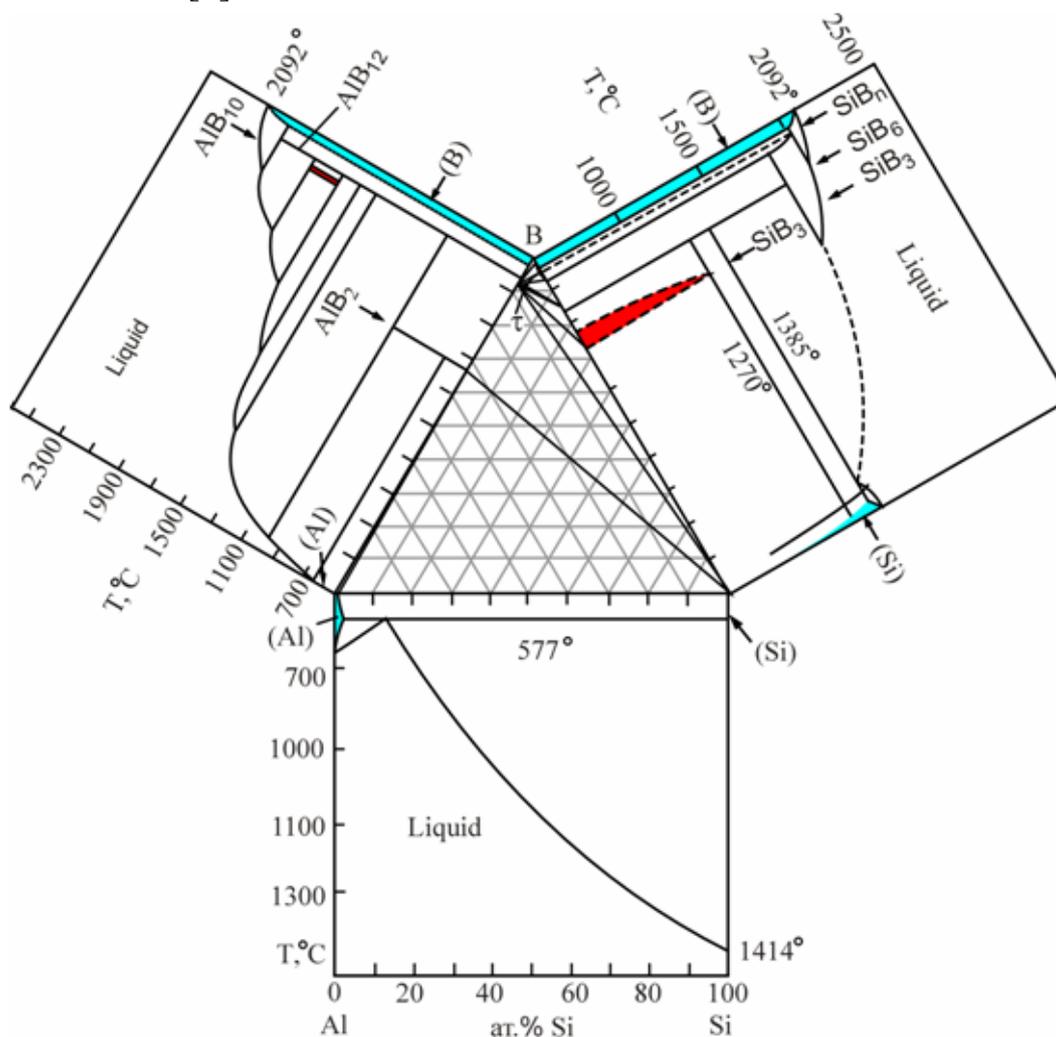


Рис. 2. Фазовые диаграммы бинарных систем  $Al - Si$ ,  $Al - B$ ,  $B - Si$  [7] и изотермическое сечение тройной системы  $Al - B - Si$  при  $500^\circ C$  [2].

### Система $Al-B$ .

В системе  $Al-B$  образуются два соединения [7]. Соединение  $AlB_2$  образуется по перитектической реакции  $Ж + AlB_{12} \Rightarrow AlB_2$ . Со стороны  $Al$  имеет место эвтектическое превращение при температуре  $659^\circ C$ . Положение эвтектической точки смещено в сторону, богатую  $Al$ , и соответствует  $0,055\%$  (*ам.*)

### Система $Al-Si$ .

Диаграмма состояния системы  $Al-Si$  относится к простому эвтектическому типу с небольшой растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии (см. рис. 2) [7]. Максимальная растворимость  $Si$  в твердом ( $Al$ ) составляет  $1,5 \pm 0,1\%$  (*ам.*) при эвтектической температуре  $577^\circ C$ . Растворимость  $Al$  в ( $Si$ ) носит ретроградный характер, максимальное ее значение равно  $0,016 \pm 0,003\%$  (*ам.*) при температуре  $1190^\circ C$ . Эвтектическая точка расположена при содержании  $12,2 \pm 0,1\%$  (*ам.*)  $Si$ .

### Система $Ti-Al$ .

В системе  $Al-Ti$  образуется целый спектр интерметаллических соединений [7]: два интерметаллических соединения с широкими областями гомогенности ( $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ); два – с узкими областями гомогенности ( $TiAl_2$  и  $TiAl_3$ ); метастабильные соединения в области составов  $Ti_5Al_3$ ,  $Ti_9Al_{23}$  и  $Ti_5Al_{11}$  (см. рис. 3) [7, 11-17].

Такое многообразие фаз в системе  $Al-Ti$  значительно усложняет определение кристаллических структур фаз. Это хорошо видно на примере образования метастабильного соединения  $Ti_5Al_{11}$  и проявляется в затруднении определения положения границ фазовой области этого соединения [11-17]. Важным моментом является следующее обстоятельство, связанное с электронным фактором. В системе  $Al-Ti$  сплавообразующие элементы обладают кардинальным отличием электронных конфигураций:  $Al-[Ne]3s^23p^1$  и  $Ti-[Ar]4s^23d^2$ . Это отражает важную роль электронных факторов в проблеме стабильности и образования интерметаллических соединений. Действительно, даже простая диаграмма показывает сложную эволюцию кристаллических структур и величину их областей гомогенности в системе  $Ti-Al$  в зависимости от числа  $(s+d)$  электронов на атом. Установлено, что при электронной концентрации меньше  $3,5$  эл./*ам* в системе  $Ti-Al$  существуют соединения с узкими областями гомогенности и обладающие длиннопериодическими кристаллическими структурами. При достижении

электронной концентрация значений порядка  $3,5 \text{ эл./ат.}$  области гомогенности соединений в системе  $Ti-Al$  становятся широкими и кристаллические структуры этих соединений обладают гексагональной сингонией. Такие изменения в ширине области гомогенности и структуре металлических фаз в системе  $Ti-Al$  наглядно отражают две специфические особенности металлических соединений:

- (1) координационное число ближайших соседей в структуре больше числа валентных электронов на элементарную ячейку;
  - (2) атомы различных компонент по узлам кристаллической решетки могут быть расположены упорядоченным, либо статистическим образом [18].
- Оба аспекта свидетельствуют о том, что с ростом электронной концентрации происходит процесс делокализации межатомных связей.

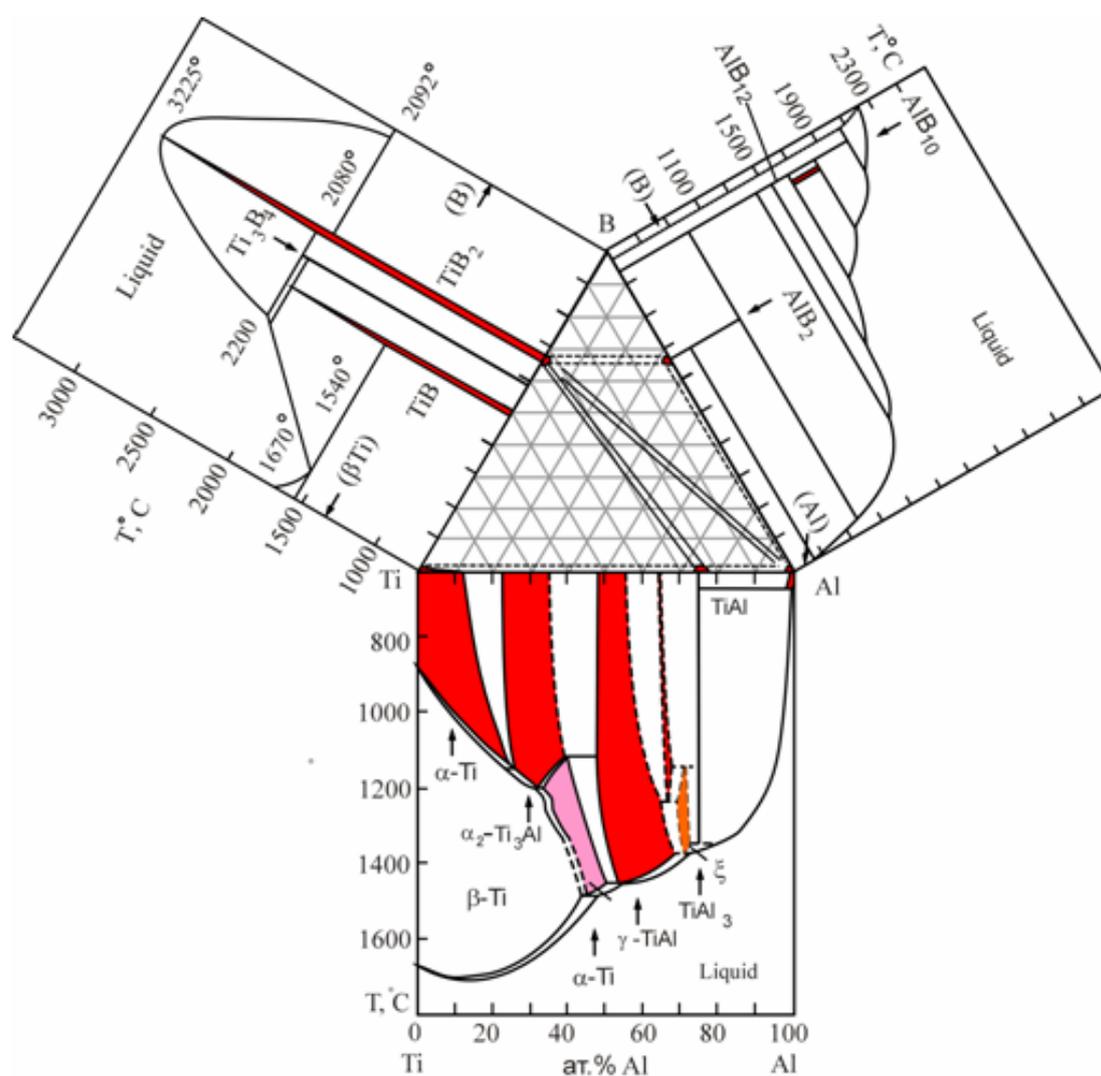


Рис. 3. Фазовые диаграммы бинарных систем  $Ti-Al$ ,  $Ti-B$ ,  $Al-B$  [7] и изотермическое сечение тройной системы  $Al-B-Ti$  при  $500^\circ C$  [4].

Приведенные двойные бинарные системы на основе  $B-Ti$ ,  $B-Si$ ,  $B-Al$ ,  $Al-Si$ ,  $Al-Ti$  и  $Ti-Si$  и тройные диаграммы систем  $Ti-B-Si$ ,  $Al-B-Si$  и  $Al-Si-Ti$  (см. рис. 1-3) фазовых состояний показывают, что согласно стабильным равновесным тройным диаграммам не существует тройных соединений с широкими областями гомогенности. Из анализа двойных систем следует, что наиболее низкие температуры образования в результате эвтектических реакций соединений наблюдаются при образовании соединений  $TiB_2$ ,  $SiB_6$ ,  $Ti_3Si_3$  и  $TiSi_2$  ( $Ж \rightarrow (\beta Ti) + TiB_2$ ,  $Ж \rightarrow (Si) + SiB_6$ ,  $Ж \rightarrow (\beta Ti) + Ti_3Si_3$  и  $Ж \rightarrow (Si) + TiSi_2$ ).

Согласно литературным данным по энтальпии образования соединений в системах  $Ti-B$  [19],  $Ti-Al$  [20],  $Al-B$  [21] и  $Si-B$  [22] при 298K наибольшими значениями обладают соединения с бором (см. рис. 4).

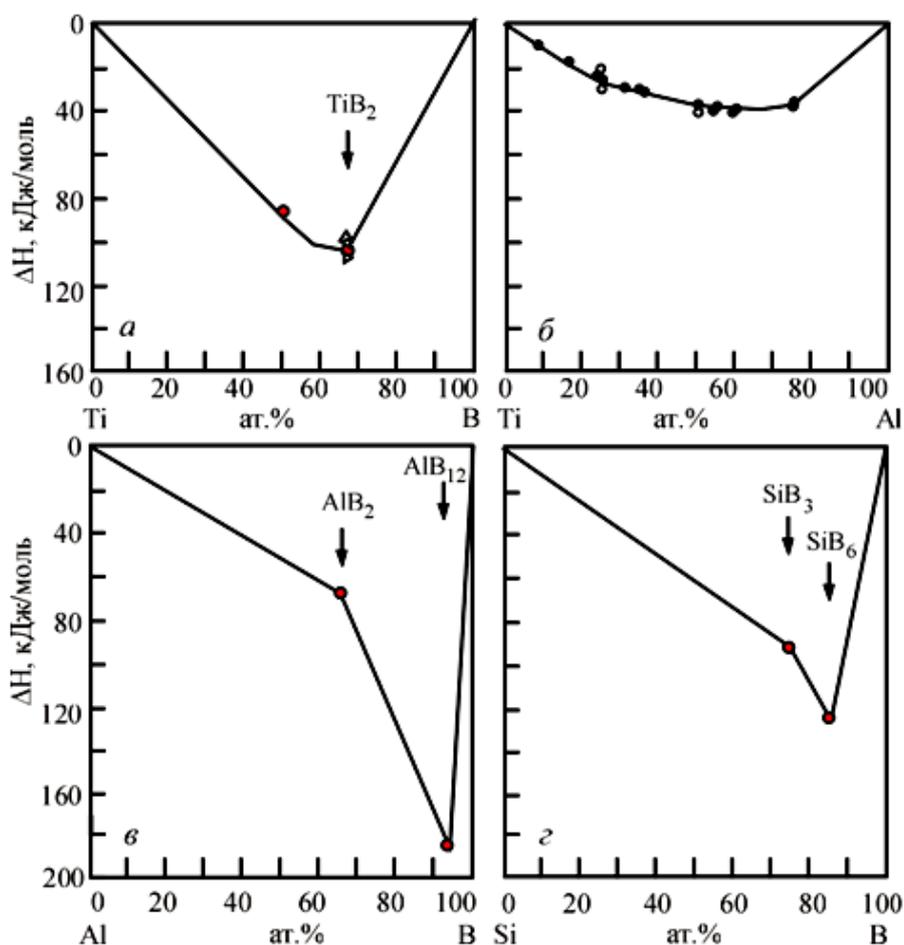


Рис. 4. Энтальпия образования соединений в системах  $Ti-B$  [20],  $Ti-Al$  [21],  $Al-B$ .

Значительно меньшее значение энтальпии образования соединений наблюдается в системе  $Ti-Al$  [20]. Это находит отражение в том, что возможно образование ряда соединений на основе тройных соединений

*Al-Si-Ti*. Действительно в работе [23] на основании обзора показано, что в тройной системе *Al-Si-Ti* существует ряд промежуточных фаз:  $Ti_7Al_5Si_{12}$ ,  $Ti_2AlSi_3$ ,  $Ti_2Al_3Si_2$ ,  $Ti_3Al_2Si_5$  и  $Ti_3AlSi_5$ . Имеющие место большие значения энтальпии образования соединений свидетельствуют о высокой стабильности соединений  $TiB_2$ ,  $SiB_6$  и  $AlB_{12}$ .

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №13-08-00416-а и № 13-08-98084-р\_сибирь\_а), при частичной финансовой поддержке «Программы повышения конкурентоспособности ТГУ» и по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации.*

### **Библиографический список:**

1. **Багаутдинов, А.Я.** Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. – Новокузнецк: СибГИУ, 2007. – 301 с.
2. **Yoshikawa, T.** Thermodynamic properties of *B* in molten *Si* and phase relations in the Si-Al-B system / T. Yoshikawa, K. Morita // Materials Transaction. – 2005. – V. 46. – № 6. – P. 1335-1340.
3. **Brukl, C.** The crystal structure of  $TiSi$ ,  $Ti(Al, Si)_2$  and  $Mo(Al, Si)_2$  / C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob, F. Benesovsky // Monatshefte fuer Chemik. – 1961. – V. 92. – P. 781-788.
4. **Fjellstedt, J.** Experimental and theoretical study of the *Al*-rich corner in the ternary *Al-Ti-B* system and reassessment of the *Al*-rich side of the binary *Al-B* phase diagram / J.Fjellstedt, A.E.W. Jarfors // Zeitschrift fur Metallkunde. – 2001. – Bd. 92. – № 6. – S. 563-571.
5. **Самсонов, Г.В.** Силициды и их использование в технике / Г.В. Самсонов. – Киев: АН УССР, 1959. – 204 с.
6. **Серебрякова, Т.И.** Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – М: Металлургия, 1991. – 368 с.
7. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.; 1997. – Т. 2. – 1024 с.; 2000. – Т. 3. – 448 с.
8. **Candioto, K.C.** Rapid solidification and phase stability evaluation of *Ti-Si-B* alloys / K.C.Candioto, C.A. Nunes, G.C. Coelho // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – I. 17. – P. 5263-5268.
9. **Alfeu, S.R.**  $Ti_6Si_2B$ , a new ternary phase in the *Ti-Si-B* system / S.R. Alfeu, C.A. Nunes, R. Geovani, P.A. Suzuki, C. Gilberto // Intermetallics. – 2004. – V. 12. – I. 5. – P. 487-491.
10. **Корнилов И.И.** Металлиды и взаимодействие между ними / И.И. Корнилов. – М.: Наука, 1964. – 180 с.
11. **Xie, Y.Q.** Atomic states, potential energies, volumes, stability and brittleness of ordered FCC *Ti-Al*-type alloys / Y.Q. Xie, H.J. Peng, X.B. Liu, K. Peng // Physica B: Condensed Matter. – 2005. – V. 362. – I. 1-4. – P. 1-17.

12. **Kainuma, R.** Phase stability and interdiffusivity of the  $L1_0$  – based ordered phases in  $Al$  – rich portion of the  $Ti – Al$  binary system / R. Kainuma, J. Sato, I. Ohnuma, K. Ishida. // *Intermetallics*. – 2005. – V. 13. – I. 7. – P. 784-791.
13. **Sahu, P.** Lattice imperfections in intermetallic  $Ti – Al$  alloys: an X-ray diffraction study of the microstructure by the Rietveld method / P. Sahu // *Intermetallics*. – 2006. – V. 14. – I. 2. – P. 180-188.
14. **Hayashi, K.** Metastable region of  $Al_5Ti_3$  single-phase in time-temperature transformation (TTT) diagram of  $Ti – 62.5$  at.%  $Al$  single crystal / K. Hayashi, T. Nakano, Y. Umakoshi // *Intermetallics*. – 2002. – V. 10. – I. 8. – P. 771-781.
15. **Барабаш, О.М.** Кристаллическая структура металлов и сплавов / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. – Киев: Наукова думка, 1986. – 598 с.
16. **Stein, F.** Tem and DTA study on the stability of  $Al_5Ti_3$  – and  $h – Al_2Ti$  – superstructures in aluminium-rich  $TiAl$  alloys / F. Stein, L. C. Zhang, G. Sauthoff, M. Palm // *Acta Materialia*. – 2001. – V. 49. – I. 15. – P. 2919–2932.
17. **Смитлз, К.Дж.** Металлы / К.Дж. Смитлз. – М.: Metallurgy, 1980. – 447 с.
18. **Маделунг, О.** Физика твердого тела. Локализованные состояния / О. Маделунг. – М.: Мир, 1985. – 320 с.
19. **Ma, X.** Thermodynamic assessment of the  $Ti – B$  system / X. Ma, C. Li, Z. Du, W. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 370. – I. 1-2. – P. 149-158.
20. **Witusiewicz, V.T.** The  $Al – B – Nb – Ti$  system III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system  $Al – Ti$  / V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T. Ya. Velikanova // *Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 465. – I. 1-2. – P. 64-77.
21. **Моисеев, Г.К.** Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл – бор/ Г.К. Моисеев, А.Л. Ивановский // *Известия Челябинского научного центра*. – 2005. – Вып. 3 (29). – С. 5-9.
22. **Chen, H.M.** Thermodynamic assessment of the  $B – C – Si$  system / H.M. Chen, H.Y. Qi, F. Zheng, L.B. Liu, Z.P. Jin. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 481. – I. 1-2. – P. 182-189.
23. **Luo, Q.** Experimental investigation and thermodynamic calculation of the  $Al – Si – Ti$  system in Al-rich corner / Q. Luo, Q. Li, J.-Y. Zhang, S.-L. Chen, K.-C. Chou // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 602. – P. 58-65.

УДК 538.971+535.215

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ФОТОЭМИССИЯ СИСТЕМЫ К/W(100) В АТМОСФЕРЕ O<sub>2</sub>

М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
Lapushkin@ms.ioffe.rssi.ru*

**Аннотация:** Приведены результаты исследований совместной адсорбции калия и кислорода на W(100) методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии. Показано, что в процессе адсорбции калия и кислорода на W(100) формируется диэлектрический слой с возможной стехиометрией K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** пороговая фотоэмиссионная спектроскопия, адсорбция, поверхностные состояния, оксиды металлов.

Совместная адсорбция атомов щелочных металлов и кислорода на поверхности металлов и полупроводников является предметом многочисленных исследований, т.к. эмиттеры с поверхностным покрытием, содержащим окислы щелочных металлов, находят применение в различных технологических процессах при создании фотокатодов, в гетерогенном катализе и т.д. Это связано с тем, что взаимодействие атомов кислорода с адсорбированными на поверхности щелочными металлами приводит к изменению электронной структуры поверхности и определяет каталитические и электронные свойства поверхности.

Настоящая работа является продолжением цикла работ по исследованию ультратонких пленок щелочных металлов, адсорбированных на металлических подложках [1-5], а именно посвящена исследованию окисления калия на поверхности W(100) при совместной адсорбции K и O<sub>2</sub>.

Ранее были проведены исследования окисления пленок калия, предварительно адсорбированных на Ru(001) [6]. Исследования показали, что экспозиция в кислороде калиевых пленок в диапазоне 1÷5 монослоев приводит к изменению работы выхода системы. На первой стадии окисления при экспозиции кислорода ~0,6 монослоя работа выхода понижается на величину ~0,25 эВ, достигая своего минимума. Большие экспозиции в кислороде приводит к увеличению работы выхода на величину порядка ~1 эВ. Исследования окисления калиевой пленки методами термодесорбционной спектроскопии, ультрафиолетовой спектроскопии, околопороговой тонкой структуре рентгеновского спектра поглощения показали, что на поверхности подложки образуется термически устойчивый комплекс близкий по стехиометрии к K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При этом на первом этапе окисления образуются приповерхностные ионы

кислорода  $O^{2-}$ , которые легко диффундируют в слой калия. После насыщения слоя ионами  $O^{2-}$  происходит образование ионов  $O_2^-$  и  $O_2^{2-}$ . При этом обе фазы сосуществуют.

Взаимодействие кислорода с пленками щелочных металлов изучают, в основном, двумя способами: либо окисляют предварительно адсорбированные пленки щелочного металла [6-9], либо на хемосорбированный монослой кислорода наносят пленки щелочного металла [10]. В этих случаях, также как и для вышеприведенного исследования, процесс образования окисной структуры в пленке щелочного металла в значительной мере определяют диффузионные процессы и образование двойного заряженного слоя, влияющего на работу выхода. Для устранения этого возможного влияния исследование окисления пленки калия на  $W(100)$  проводилось в условиях коадсорбции кислорода.

Для исследования электронной структуры окисной пленки калия на  $W(100)$  использована методика пороговой фотоэмиссионной спектроскопии (ПФС) при возбуждении фотоэмиссии  $s$ - и  $p$ -поляризованным светом оптического диапазона. ПФС была ранее успешно применена при исследовании адсорбции щелочных металлов на различных металлических и полупроводниковых подложках [1-5, 11-13], что позволило найти индуцированные адсорбцией поверхностные состояния [1, 4, 11-13], найти матричные элементы возбуждения фотоэмиссии поверхностных состояний и их модификация в процессе адсорбции щелочных металлов [1, 3, 11], исследовать формирование поверхностных интерметаллидов золота со щелочными металлами и исследовать адсорбцию цезия на предварительно хемосорбированном монослое кислорода [10]. Использование света оптического диапазона для возбуждения фотоэмиссии позволяет исследовать процессы изменения электронной структуры вблизи уровня Ферми на поверхности и нескольких приповерхностных слоях [1-3]. ПФС обладает высокой чувствительностью к поверхностной фотоэмиссии, которую может вызывает как  $p$ -поляризованный, так и  $s$ -поляризованный свет, причем параллельная к поверхности компонента электрического вектора  $s$ - и  $p$ -света вызывает только поверхностную фотоэмиссию из поверхностных состояний, имеющих выделенное направление параллельно поверхности, а нормальная к поверхности компонента электрического вектора  $p$ -света вызывает эмиссию из поверхностных состояний, имеющих выделенное направление перпендикулярно поверхности поверхностного слоя. Метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии был применен к исследованию совместной адсорбции  $O_2$  и  $K$  на  $W(100)$ .

Исследования проводились в сверхвысоковакуумной установке при дозированном напуске кислорода, которая позволяла поддерживать давления  $P = 5 \cdot 10^{-8}$  Torr, давление остаточных газов было не хуже, чем  $P = 1 \cdot 10^{-10}$  Torr. В качестве подложки использовали монокристалл  $W(100)$ . При комнатной температуре на подложку напылялись пленки калия толщиной до 3 монослоев из атомарно-чистого источника. При этом поток молекул  $O_2$  был в несколько раз больше, чем поток атомов  $K$  на поверхность, что позволяет утверждать, что все атомы  $K$  прореагируют с кислородом. Регистрировали спектральные зависимости интегральных фотоэмиссионных токов  $I_p(h\nu)$  и  $I_s(h\nu)$  при возбуждении, соответственно,  $p$ - и  $s$ - поляризованным светом в диапазоне энергий  $1,5 \div 3,6$  эВ для различных калиевых покрытий. Угол падения света на образец  $\gamma = 45^\circ$ . В указанных экспериментальных условиях не наблюдается никаких временных изменений в спектрах фототока после прекращения напыления  $K$ , что указывает на стабильность полученного адсорбционного покрытия.

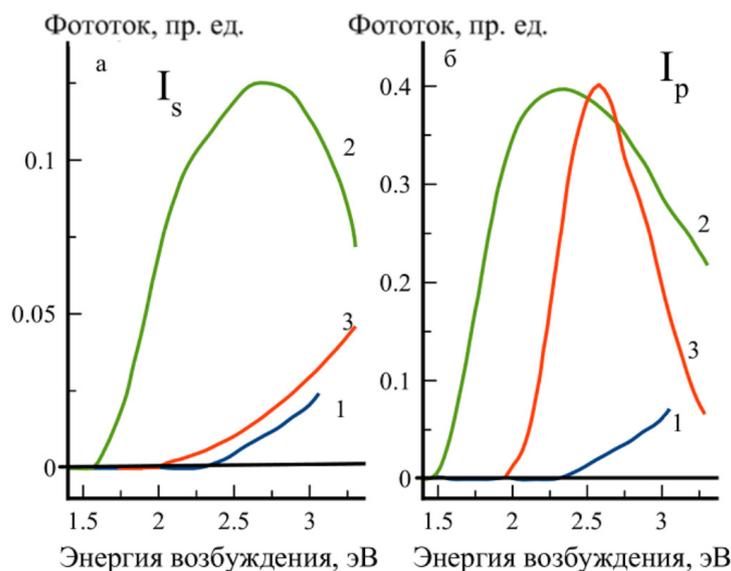


Рис. 1. Зависимости фотоэмиссионных токов  $I_s(h\nu)$  (а) и  $I_p(h\nu)$  (б) при возбуждении  $p$ -поляризованным светом при различных покрытиях 1 –  $0,5\Theta_{\min}$ , 2 –  $\Theta_{\min}$ , 3 –  $3\Theta_{\min}$ .

На рис. 1 приведены спектральные зависимости фототоков  $I_p(h\nu)$  и  $I_s(h\nu)$  для различных времен напыления  $K$ . Зависимости фототоков  $I_p(h\nu)$  и  $I_s(h\nu)$  отличаются по интенсивности и форме, что совпадает с полученными ранее результатами для систем  $Cs/W(100)$ ,  $Cs/W(111)$ ,  $Cs/W(110)$  [4, 11],  $Cs/Ag$  [12],  $Cs/Au$  [2-3] и  $K/W(100)$  [1]. Как указано выше поток атомов калия на поверхность был в 10 раз меньше, чем число молекул кислорода падающих на поверхность в единицу времени, поэтому можно утверждать, что все адсорбированные атомы калия прореагируют с

кислородом. Изменения фототоков  $I_p(h\nu)$  и  $I_s(h\nu)$  при увеличении  $\Theta$  происходят по-разному. Так при малых покрытиях калия  $\Theta < 0,5\Theta_{\min}$  фототоки  $I_p(h\nu)$  и  $I_s(h\nu)$  не имеют никаких особенностей, и фототок монотонно возрастает с увеличением энергии возбуждения и. Дальнейшее увеличение покрытия приводит как к увеличению интенсивности фототока, так и к резким изменениям в форме спектров. Зависимости  $I_p(h\nu)$  и  $I_s(h\nu)$  приобретают выпуклую форму с максимумом в районе 2,5 эВ. При больших покрытиях  $\Theta > \Theta_{\min}$  приводит к уменьшению интенсивности фототока  $I_s(h\nu)$  и изменению его формы зависимости  $I_s(h\nu)$ , а при  $\Theta > 2,5\Theta_{\min}$  спектр  $I_s(h\nu)$  становится похожим на спектр  $I_s(h\nu)$  при малых покрытиях. Интенсивность и форма зависимости фототока  $I_p(h\nu)$  при этих покрытиях практически не изменяется: происходит только сдвиг максимума фототока в сторону больших  $h\nu$  при увеличении калиевого покрытия.

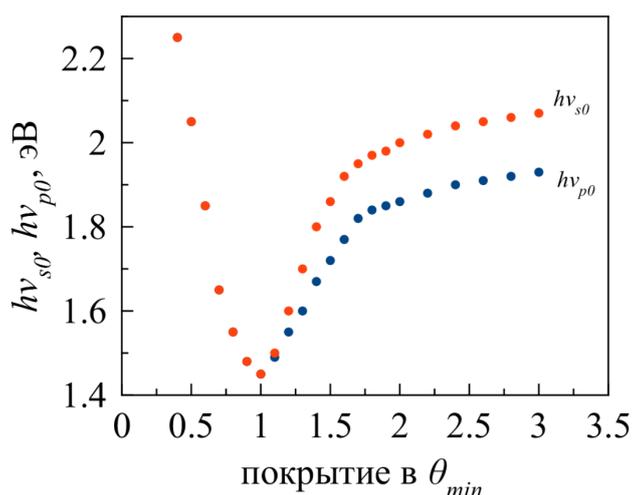


Рис. 2. Кривая зависимости изменения фотоэмиссионных порогов  $h\nu_{p0}$  (2) и  $h\nu_{s0}$  (1) от степени покрытия.

На рис. 2 приведена зависимость пороговых частот  $h\nu_{p0}$  и  $h\nu_{s0}$  от времени напыления калия. До начала напыления калия, соответствующие минимуму пороговой частоты  $\Theta_{\min}$ , зависимости  $h\nu_{p0}$  и  $h\nu_{s0}$  совпадают друг с другом, причем показатели степени  $n_p = n_s = 2$ . Такой показатель степени характерен для металлов. При временах напыления калия больших, чем  $\Theta_{\min}$ , зависимости  $h\nu_{p0}$  и  $h\nu_{s0}$  расходятся. Это связано с тем, что изменился показатель степени  $n_p$ , который увеличился до значения, равного 3. Такой показатель степени характерен для полупроводников. Также для полупроводников характерно наличие двух фотоэмиссионных порогов, причем  $h\nu_{p0}$  соответствует значению положения уровня Ферми

относительно уровня вакуума, а  $h\nu_{s0}$  значению положению максимума валентной зоны относительно уровня вакуума. Следовательно, у нас при покрытиях больших  $\Theta_{\min}$  вблизи поверхности начинает формироваться диэлектрическое (полупроводниковое) покрытие. Это коррелирует с данными работы [7] по формированию на поверхности *Ru* комплекса кислорода с калием со стехиометрией близкой к  $K_2O_2$ . При времени напыления большего, чем  $2\Theta_{\min}$  значение фотоэмиссионного порога слабо изменяется.

В теории пороговой фотоэмиссии, разработанной в [15], для фототоков  $I_p(h\nu)$  и  $I_s(h\nu)$  получены следующие выражения:

$$I_s = |K|^2 (v - v_0)^{n_s} \Theta(v - v_0) \frac{|E_s|^2 (\cos \gamma)^2}{|\cos \gamma + \sqrt{\varepsilon - (\sin \gamma)^2}|^2} |M_3|^2, \quad (1)$$

$$I_p = |K|^2 (v - v_0)^{n_p} \Theta(v - v_0) \frac{|E_p|^2 (\cos \gamma)^2}{|\cos \gamma + \sqrt{\varepsilon - (\sin \gamma)^2}|^2} \times \left\{ |M_1|^2 \varepsilon^2 (\sin \gamma)^2 + |M_2|^2 |\varepsilon - (\sin \gamma)^2| + 2 \sin \gamma \operatorname{Re} \left[ M_1^* M_2 \varepsilon^* \sqrt{\varepsilon - (\sin \gamma)^2} \right] \right\}, \quad (2)$$

где  $v_0$  – пороговая частота,  $\Theta(v - v_0)$  – функция Хэвисайда,  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная подложки,  $E_{s,p}$  – амплитуды падающих на поверхность световых волн,  $n_p$  и  $n_s$  – показатели степени, величина которых зависит от механизма фотовозбуждения [14],  $M_1, M_2, M_3$  – матричные элементы переходов под действием параллельных компонент  $E_i$  ( $i = 2, 3$ ) и перпендикулярной компоненты  $E_i$  ( $i = 1$ ) электрического вектора световой волны относительно поверхности,  $K$  – постоянная, в которую входят особенности плотности состояний вблизи уровня Ферми  $E_F$  и особенности перехода электронов на границе металл/вакуум. Для изотропных материалов справедливо равенство  $M_2 = M_3$  [14].

Следует отметить, что диапазон, в котором наблюдается квадратичная ( $I_s(h\nu) \sim (h\nu - h\nu_0)^2$ ) или кубическая ( $I_p(h\nu) \sim (h\nu - h\nu_0)^3$ ) зависимость фототока изменяется с покрытием. Он уменьшается от первоначальных значений  $\sim 1,5$  эВ до  $0,5$  эВ при  $\Theta_{\min}$ , что указывает на уменьшение зоны возбуждаемых состояний в три раза согласно результатам работ [1, 2, 11, 13].

Дальнейший рост пленки приводит к увеличению диапазона, в котором наблюдается квадратичная  $I_s(h\nu) \sim (h\nu - h\nu_0)^2$  зависимость до первоначальных значений, а диапазон, в котором наблюдается кубическая  $I_p(h\nu) \sim (h\nu - h\nu_0)^3$  зависимость фототока остается неизменной.

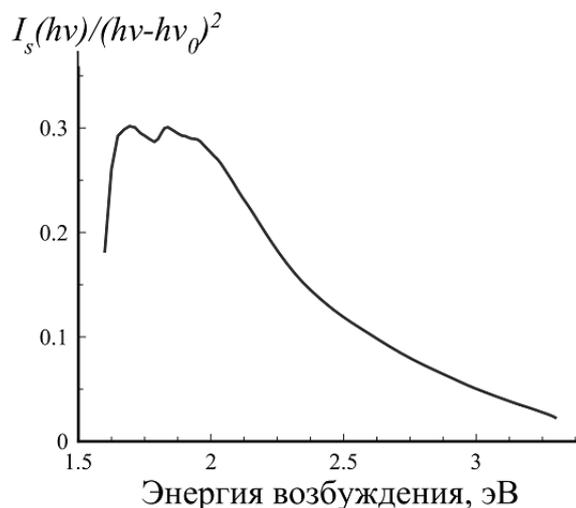


Рис. 3. Кривая зависимости отношения для  $I_s(hv) \sim (hv - hv_0)^2$  для покрытия  $1,2\Theta_{\min}$ .

На рис. 3 представлено отношение  $I_s(hv) \sim (hv - hv_0)^2$  для покрытия  $1,2\Theta_{\min}$ , которое характеризуется платом для  $hv < 2,0$  эВ и резким спадом при  $hv > 2,0$  эВ. Зависимость  $I_s(hv)/(hv - hv_0)^2$ , как видно из формулы (1), прямо пропорционально величине матричного элемента  $M_3^2$ . Как было показано в [1, 2, 11, 13] такие зависимости свидетельствуют об узкой зоне возбуждаемых состояний шириной порядка 0,5 эВ. Аналогичные результаты были получены для матричного элемента  $M_1^2$  при возбуждении фотоэмиссии перпендикулярной компоненты  $E_1$  электрического вектора световой волны  $p$ -света, который определяет возбуждение поверхностных состояний, локализованных перпендикулярно к поверхности. Узкий матричный элемент  $M_1^2$  указывает на формирование зоны поверхностных состояний порядка 0,5 эВ, локализованных вблизи уровня Ферми. На это также указывает форма зависимости фототоков  $I_p(hv)$  при больших покрытиях (см. рис. 1 б, кривая 2 и 3).

Исследована пороговая фотоэмиссия калия на вольфраме в присутствии кислорода в широком диапазоне калиевых покрытий. Полученные пленки стабильны во времени. Найдена зависимость фотоэмиссионных порогов при возбуждении  $s$ - и  $p$ -поляризованным светом от времени напыления калия. Показано, что результаты можно объяснить формированием на поверхности вольфрама диэлектрической пленки с возможной стехиометрией  $K_2O_2$  и ее рост при увеличении покрытия калия. Также обнаружено, что данная пленка характеризуется узкой зоной ( $\sim 0,5$  эВ) поверхностных состояний с преимущественной локализацией перпендикулярно поверхности, т.е. в области связи  $K-O$ .

### Библиографический список:

1. **Кнат'ко, М.В.** Поверхностная фотоэмиссия ультратонких пленок калия, адсорбированных на вольфраме / М.В. Кнат'ко, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев // Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71. – Вып. 9. – С. 105-111.
2. **Кнат'ко, М.В.** Adsorption of cesium atoms on gold: Threshold photoemission spectroscopy studies / M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev // Physics of Low-Dimensional Structures. – 2001. – V. 9-10. – P. 57-66.
3. **Кнат'ко, М.В.** Начальные стадии формирования поверхностного сплава *CsAu* / М.В. Кнат'ко, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев // Письма в журнал технической физики. – 1998. – Т. 24. – Вып. 10. – С. 48-54.
4. **Benemanskaya, G.V.** Electronic surface-states of submonolayer *Cs* and *Ba* films on (100), (110), (111)*W* / G.V. Benemanskaya, O.P. Burmistrova, M.N. Lapushkin // Physics Letters A. – 1989. – V. 137. – I. 3. – P. 139-143.
5. **Benemanskaya, G.V.** Near-Fermi level surface states induced by *Cs* adsorption on the *Si*(111)7×7 surface / G.V. Benemanskaya, O.G.E. Frank-Kamenetskaya, M.N. Lapushkin // Surface Science. – 1995. – V. 331-333. – Part A. – P. 552-556.
6. **Hrbek, J.** Oxidation of cesium multilayers / J. Hrbek, Y.W. Yang, J.A. Rodriguez // Surface Science. – 1993. – V. 296. – I. 2. – С. 164-170
7. **Hrbek, J.** Potassium-oxygen interactions on a ruthenium (001) surface / J. Hrbek, T.K. Sham, M.L. Shek, G.Q. Xu // Langmuir. – 1992. – V. 8. – № 10. – P. 2461-2472.
8. **Rodriguez, J.A.** Interaction of oxygen with lithium-gold and cesium-gold films: a photoemission and thermal desorption study / J.A. Rodriguez, J. Hrbek, M. Kuhn and T.K. Sham // The Journal of Physical Chemistry. – 1993. – V. 97. – № 18. – P. 4737- 4744.
9. **Ayyoob, M.** An XPS study of the adsorption of oxygen on silver and platinum surfaces covered with potassium or cesium / M. Ayyoob, M.S. Hegde // Surface Science. – 1983. – V. 133. – I. 2-3. – P. 516-532.
10. **Андронов, А.Н.** Электронная структура и адсорбционные свойства системы *Cs/O/W*(110) / А.Н. Андронов, Г.В. Бенеманская, Д.В. Дайнека, Г.Э. Франк-Каменецкая // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – Вып. 9. – С. 1683-1686.
11. **Бенеманская, Г.В.** Возможности пороговой фотоэмиссии для изучения поверхностных состояний субмонослойных металлических пленок / Г.В. Бенеманская, М.Н. Лапушкин, М.И. Урбах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1992. – Т. 102. – Вып. 5 (11). – С. 1664-1673.
12. **Liebsch, A.** Near-threshold enhancement in photoemission from alkali-metal overlayers/ A. Liebsch, G.V. Benemanskaya, M.N. Lapushkin // Surface Science. – 1994. – V. 302. – I. 3. – P. 303-313.
13. **Benemanaskaja, G.V.** Surface states of submonolayer metal films studied by polarized light: Photoyield spectroscopy / G.V. Benemanskaya, M.N. Lapushkin, M.I. Urbakh // Physics of Low- Dimensional Structures. – 1994. – V. 4-5. – P. 13-18.
14. **Бродский, А.М.** Электродинамика границ раздела металл-электролит / А. Бродский, М.И. Урбах. – М.: Наука, 1989. – 296 с.

УДК 552.08 : 66.084.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ

С.В. Ковалевский<sup>1</sup>, И.Е. Калашников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Шунгитон», 185035, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 49

<sup>1</sup>semen\_tlg@bk.ru, <sup>2</sup>kalash2605@mail.ru

**Аннотация:** Исследованы процессы диспергирования наноструктурированной шунгитовой породы в различных средах. Показано, что диспергирование может быть использовано для разделения наноструктурированных шунгитовых пород на заданные компоненты и рекомендовано в качестве предварительной технологической операции их подготовки для применения в качестве наполнителей и модификаторов структуры металломатричных композиционных материалов.

**Ключевые слова:** *шунгитовая порода, наноструктурирование, металломатричные композиты, диспергирование, рентгеноструктурный анализ, рамановская спектроскопия, электронная микроскопия.*

Возрастающие требования к удельным нагрузкам, температурным условиям эксплуатации, надежности, стабильности и функциональным свойствам требуют новых все более совершенных материалов. Поэтому на сегодняшний день все чаще применяются материалы с гетерогенной и метастабильной структурой. К перспективным гетерогенным материалам относятся и литые дискретно армированные композиционные материалы (КМ). Высокая удельная прочность и модуль упругости, а также износостойкость в широком температурном интервале эксплуатации, небольшая чувствительность к тепловым ударам и поверхностным дефектам, хорошая теплопроводность и электропроводность, относительная простота технологии получения изделий обуславливает перспективность применения литых КМ с металлической матрицей. Дальнейшее совершенствование свойств дисперсно наполненных КМ возможно за счет реализации идеи многоуровневого упрочнения, при котором комплекс физико-механических и повышение служебных свойств обеспечивается не только армированием матриц микронными высокопрочными наполнителями и синтезированием новых термодинамически стабильных упрочняющих фаз, но и наноструктурированием – при введении в матрицу наноразмерных тугоплавких модификаторов и осуществлении режимов самосмазывания в процессах трения скольжения при содержании в матрице углеродных наноструктур [1].

Ранее изучено модифицирующее влияние шунгитовых пород на структуру и свойства литых алюмоматричных КМ [2]. Показано, что применение наноструктурированных шунгитовых пород, являющихся

доступным и дешевым сырьем, представляет значительный научный и практический интерес для изготовления конструкционных материалов нового поколения. В частности, введение в алюминиевый сплав 2 масс. % модифицированной шунгитовой породы, позволяет в исследованном диапазоне трибонагружения уменьшить интенсивность изнашивания на 30 – 40% и практически исключить износ контртела. Вместе с тем, одной из основных проблем наноструктурированных продуктов, является их агрегирование в процессе получения и последующей выдержки на воздухе, что характерно как для углеродной, так и карбид-кремниевой компонент [3]. При этом агрегирование наполнителя наблюдается и в полученных композиционных материалах, что не позволяет в полной мере реализовать потенциальные преимущества наноструктурированных шунгитовых наполнителей.

Шунгитовые породы – углеродсодержащие породы Карелии (Россия) с прогнозными ресурсами около  $25 \times 10^{10}$  тонн, являющиеся природными композиционными материалами, содержащими шунгит – углеродистое вещество и минеральные компоненты разнообразного состава. Шунгит является специфичной формой углерода, представляющей собой неграфитируемый фуллереноподобный углерод, отличающийся от графитового на уровне надмолекулярной, атомной и зонной (электронной) структуры. Структура шунгитовых пород также своеобразна. Она подобна структуре стеклокристаллических материалов – высокодисперсные кристаллы распределены в некристаллической матрице. В шунгитовых породах роль некристаллической матрицы выполняет шунгит, в котором минеральные компоненты присутствуют в виде микрокристаллов, размерами в среднем около 1 мкм, нанокристаллов (до 10 и менее нм), а также, слоев и кластеров, интеркалирующих углерод.

В настоящее время экспериментальные партии наноструктурированных шунгитовых наполнителей производятся в ООО «Шунгитон» [4]. Основная цель данной работы изучение возможности получения не агрегированных нанодисперсных шунгитовых наполнителей для применения в металломатричных композиционных материалах.

Структуру, количественный и фазовый состав исходных и полученных образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе ЭМ-125, рентгенографии на дифрактометре ARL\_XTRA, рамановской спектроскопии на спектрометре комбинационного рассеяния Nicolet Almega XR. Для диспергирования применялся прибор УЗДН-2Т при частотах 22 кГц и 44 кГц. Исследование порошков, полученных при ультразвуковом диспергировании на

микронном уровне было проведено с помощью лазерного 3D микроскопа Keyence VK-9710K и дериватографа Q-1500.

В качестве исходной породы использовалась порода, добываемая ООО НПК «Карбон-шунгит» и соответствующая ТУ 88-003-90 (массовая доля углерода не менее 20%; масс. доля двуокиси кремния не более 70%; массовая доля общей серы не более 1,5%;  $pH$  водной суспензии – 4,5–7,0; масс. доля влаги не более 2%). Модифицирующая обработка шунгитовой породы проводилась в инертной атмосфере (азот) при температуре порядка 1600°C в течение 10 мин на порошках в навесках по 3–10 гр. Процесс обработки определялся осуществлением твердофазных реакций, в том числе каталитически инициированных, между микро- и нано-размерными пороодообразующими минералами (кварц, слюда) и некристаллическим углеродом (шунгитом). Процесс роста волокнистых карбидов кремния, сопровождающийся разрушением монолита отдельных частиц порошка, обуславливал наноструктурирование шунгитовых пород. При этом процессы наноструктурирования оказались весьма критичными к повторению условий эксперимента, что приводило к некоторому изменению состава модифицированных пород в навесках, контроль за которыми осуществлялся с помощью дериватографии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. При исследовании модифицированных шунгитовых пород с помощью просвечивающей электронной микроскопии выявлено присутствие углерода в форме гиперфуллереновых (полых сферических или эллипсоидных частиц, образованных плавно изогнутыми пакетами углеродных слоев) структур, а также наноразмерных волокон и частиц  $SiC$ , следов кристаллов кварца, не прореагировавших с углеродом, и наноразмерных частиц силицидов железа. Количество некристаллических гиперфуллереновых или графеновых структур определялось с учетом электронномикроскопических данных по термовесовым характеристикам окисления углерода с помощью дериватографии. Состав кристаллических компонент определялся с помощью рентгенофазового анализа с учетом дериватографических данных по содержанию углерода. В целом, состав основных компонент наноструктурированной шунгитовой породы в отдельных навесках изменялся в следующих пределах: углерода – не менее 50–60 масс. %,  $SiC$  – 10–25%, силицидов железа – 10–15,  $SiO_2$  – 5–15. В некоторых навесках выявлялись частицы кристобаллита (до 10%) и неидентифицированные фазы (до 5%).

Процессы диспергирования в различных жидкостях определяются двумя основными эффектами: 1 – деагрегацией фазово- и размерно-различающихся компонент наноструктурированной шунгитовой породы; 2 – фазовым разделением (обогащением отдельных компонент),

обусловленным плотностью частиц, их размерами, свойствами поверхности и пр.

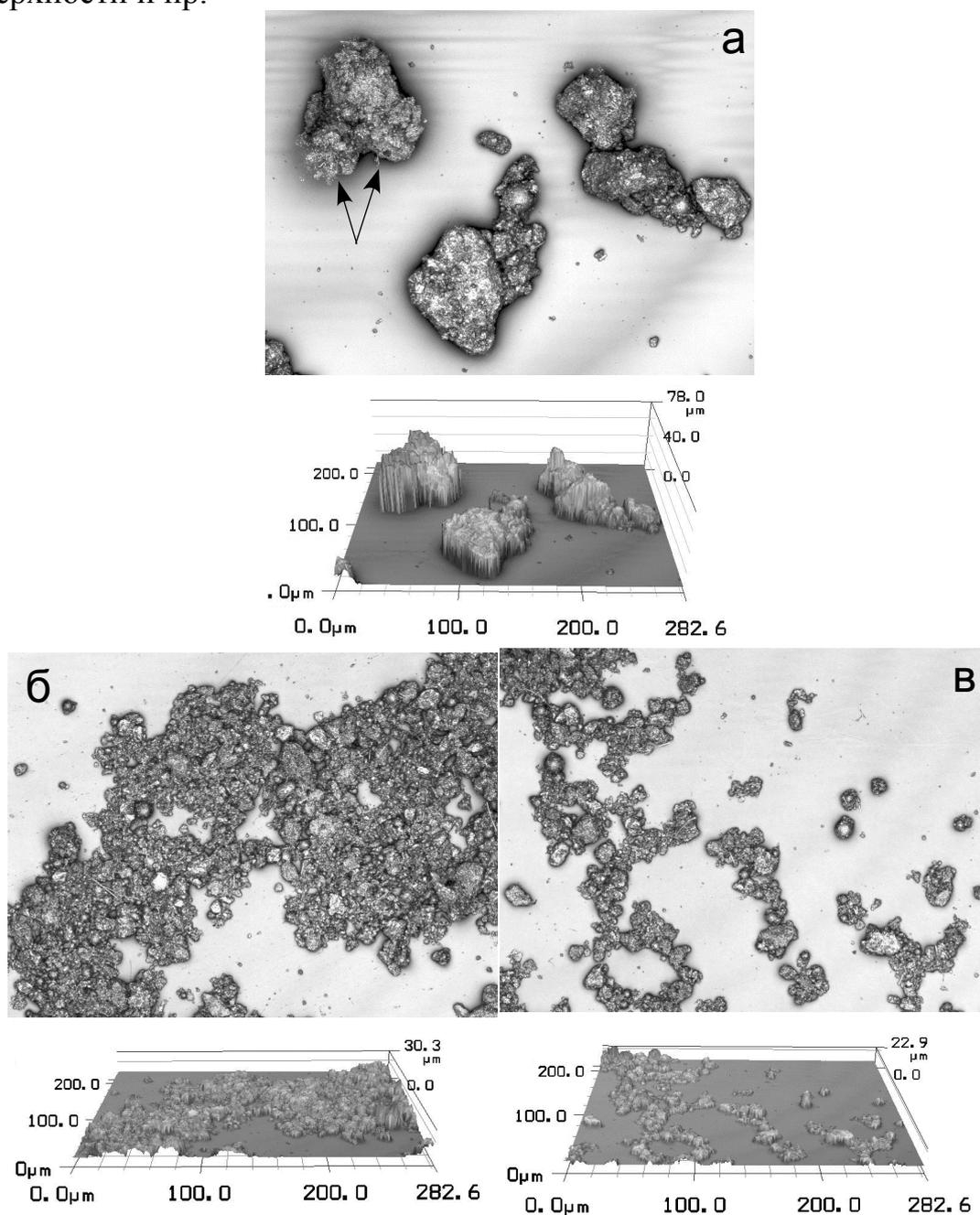


Рис. 1. Оптические лазерные изображения и их 3D картины наноструктурированной шунгитовой породы: (а) перед диспергированием, (б) после диспергирования в спирте, и (в) после диспергирования в воде.

Исследование результатов диспергации на микронном уровне с помощью лазерного 3D микроскопа проводилось на порошках, высушенных на поверхности стекол из соответствующих рабочих жидкостей. Осаждение наноструктурированной шунгитовой породы из

воды перед диспергированием показало, что она состоит из довольно крупных частиц размерами до 80 мкм, иногда собранных в скопления (см. рис. 1 а). Отдельные частицы представляют собой конгломерат различных компонент, агрегированных при высокотемпературной обработке, таких как, микронные области углерода, SiC в виде наноразмерных волокон (отмечены стрелками на рис. 1 а), частицы кварца, силицидов железа и др. 3D изображение свидетельствует и о довольно больших вертикальных размерах отдельных конгломератов и скоплений (более 40 мкм). Для наноструктурированной породы, диспергированной в спирте, произошла заметная деагрегация исходных частиц и уменьшилась способность компонент к последующей агрегации при повторном осаждении (до 20 мкм и менее). При этом стали заметно меньше и вертикальные размеры вторичных агрегатов до менее 30 мкм (см. рис. 1 б). Диспергирование наноструктурированной породы в воде также привело к уменьшению размеров отдельных частиц – конгломератов до менее 20 мкм, а по результатам 3D микроскопии, и их вертикальных размеров до менее 25 мкм (см. рис. 1 в).

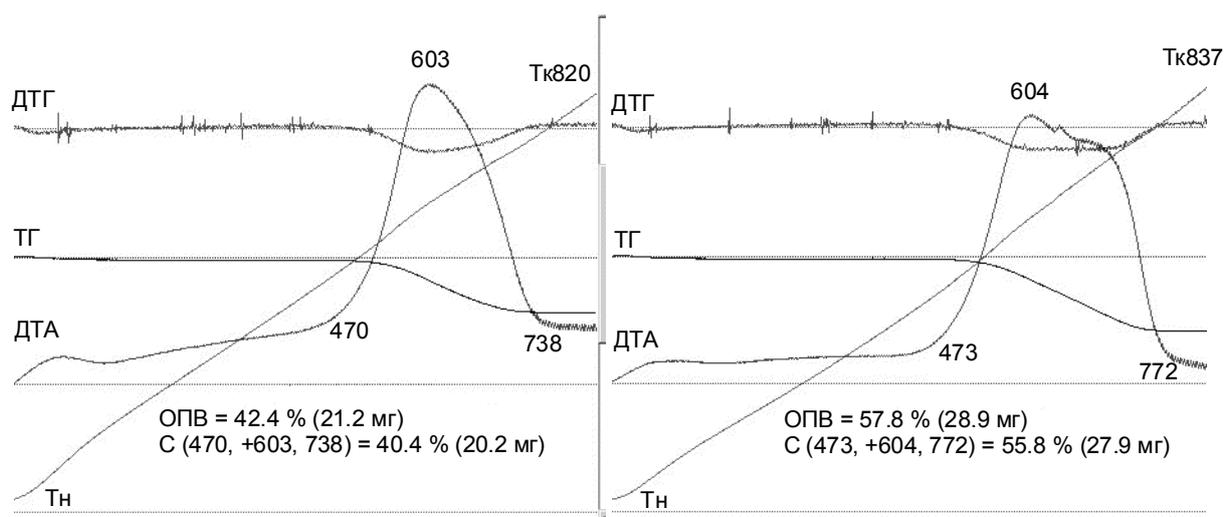


Рис. 2. Дериватографические кривые тяжелой (а) и легкой (б) фракций, разделенных при диспергировании в тяжелой жидкости.

В спирте и воде после диспергирования основная часть порошка оседает на дно. На поверхность всплывает незначительная часть продукта (для воды большая, чем для спирта). При этом как в спирте, так и в воде образуется взвесь. Электронномикроскопическое исследование показало, что взвесь обеднена углеродом и содержит мелкие волокна карбида кремния и частицы силицидов железа, кварца и пр. неуглеродных компонент. Всплывшая часть продукта содержит углеродные наночастицы и их скопления, и тяжелые частицы, инкапсулированные в оболочке

углерода. В целом, довольно сложный состав всплывших компонент свидетельствует о том, что задача диспергирования оказалась не тривиальной – разделение определяется в существенной мере свойствами поверхности, поскольку вместе выделяются различные по плотности наноразмерные частицы и волокна – карбида кремния, силицидов железа в углеродной оболочке и полые углеродные оболочки. Процессы разделения наноструктурированной шунгитовой породы в трибромметане более существенны. Из образца массой 30 г были выделены 2 основные фазы – условно «тяжелая» (порядка 20 г) и «легкая» (10 г). По данным рентгеновского анализа, легкая фракция характеризуется повышенным содержанием некристаллического углерода и уменьшенным – карбида кремния и кварца.

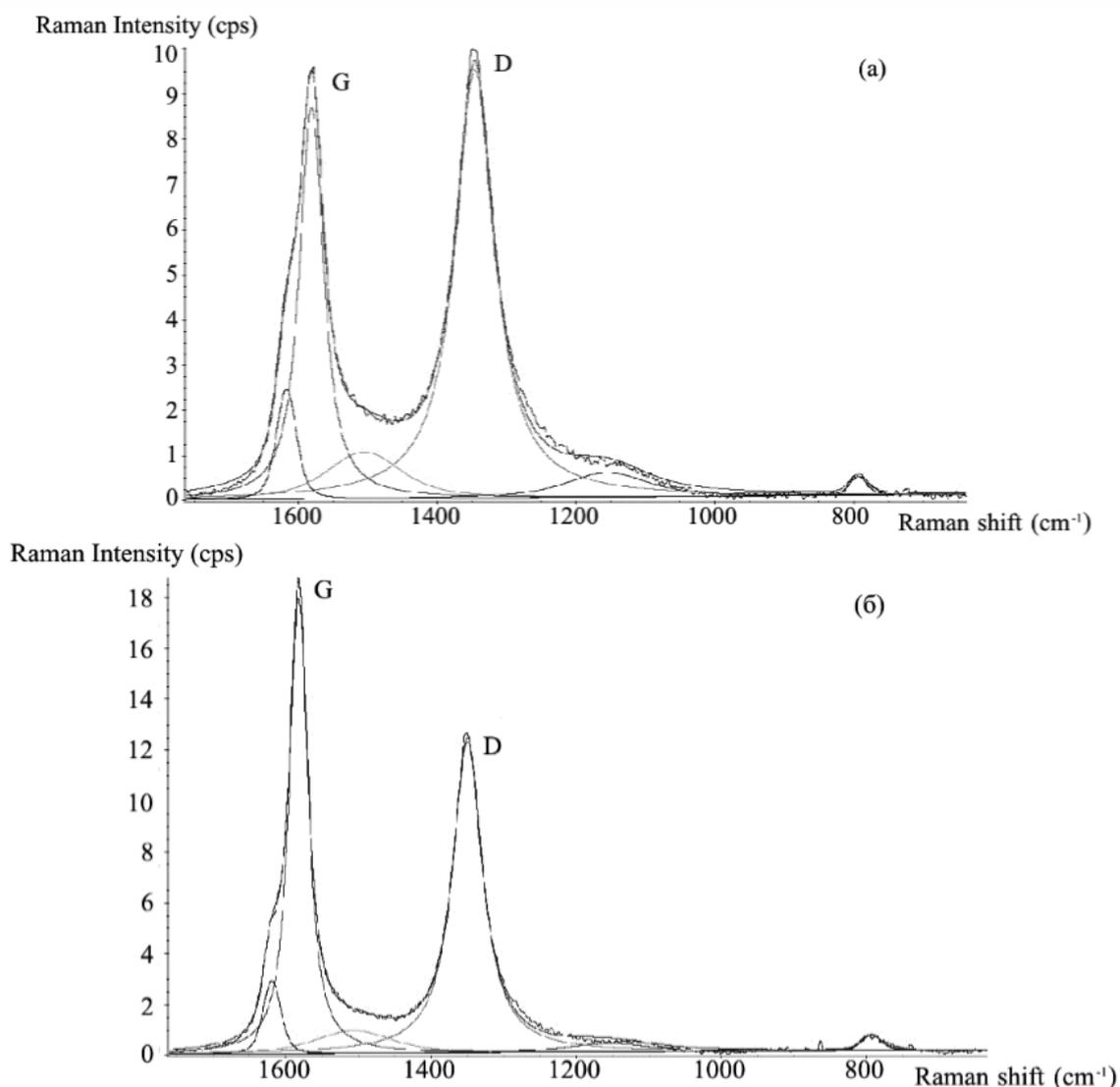


Рис. 3. Рамановские спектры углерода, преобладающего в тяжелой (а) и легкой (б) фракциях, разделенных при диспергировании наноструктурированной шунгитовой породы в тяжелой жидкости.

Использование дериватографического анализа (см. рис. 2) позволило получить весьма интересные результаты. Оказалось, что присутствующий в образце углерод является структурно неоднородным и при диспергировании в тяжелой жидкости разделяется на две основные фазы. Рамановская спектроскопия подтвердила различие углерода в тяжелой и легкой фракциях (см. рис. 3). Более того, по соотношению G (graphite) и D (disorder) пиков были оценены размеры графеновых слоев, которые составили 4,0 и 6,4 нм для углерода соответственно в тяжелой и легкой фракциях, свидетельствующие о существенно большей упорядоченности последнего.

Согласно электронномикроскопическому исследованию (см. рис. 4) более упорядоченный углерод в легкой фракции, в отличие от углерода на рис 4 а, обогащен полыми сферами. При этом значительно уменьшено количество волокон и неуглеродных частиц в образце легкой фракции.

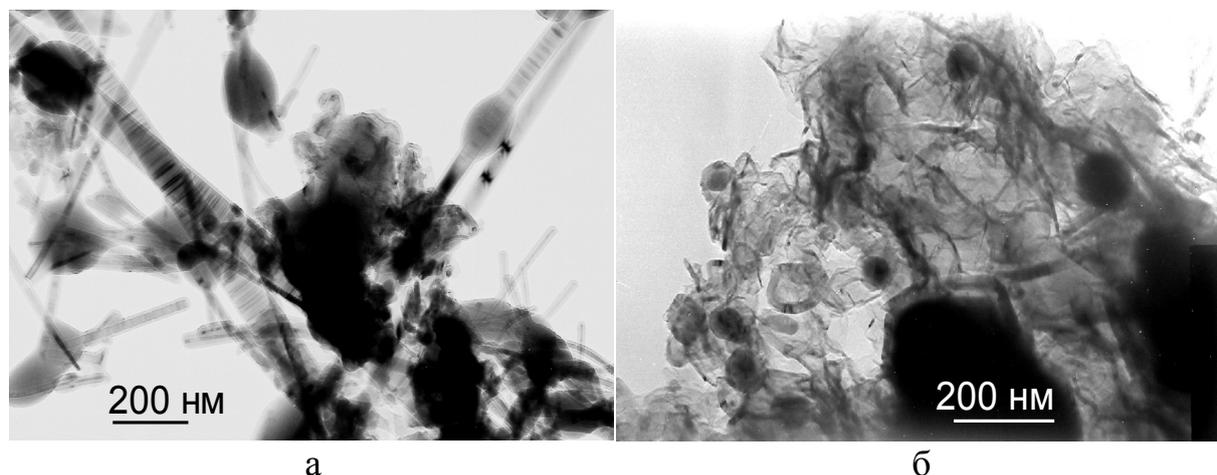


Рис. 4. Электронномикроскопические изображения тяжелой (а) и легкой (б) фракций, разделенных при диспергировании наноструктурированной шунгитовой породы в тяжелой жидкости.

Вместе с тем следует отметить, что, несмотря на проведенное диспергирование, оказалось невозможным получить узкие фракции присутствующих в наноструктурированной шунгитовой породе компонент. Данное обстоятельство вызвано как сложным составом образцов, так и критичностью процессов диспергирования, что, в целом, требует дальнейшего исследования по подбору режимов и схем обработки.

## Выводы

Диспергирование позволяет существенно уменьшить размеры конгломератов наноразмерных частиц, входящих в состав

наноструктурированных шунгитовых пород, а также способность компонент образовывать вторичные скопления.

Диспергирование в жидкостях различной плотности (спирте, воде, трибромметане) приводит к фазовому расслоению углеродной и минеральной составляющих и может быть использовано для обогащения наноструктурированных шунгитовых пород заданными компонентами для применения в качестве наполнителя и модификатора металломатричных композитов.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-33-50338 мол\_нр).*

### **Библиографический список:**

1. **Чернышова, Т.А.** Влияние тугоплавких наночастиц на модификацию структуры металломатричных композитов / Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, П.А. Быков // *Металлы*. – 2007. – № 3. – С. 79-84.
2. **Калашников, И.Е.** Алюмоматричные композиционные материалы с наполнителями из шунгитовых пород / И.Е. Калашников, В.В. Ковалевский, Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова // *Металлы*. – 2010. – № 6. – С. 85-95.
3. **Зырянов, В.В.** Наноразмерные материалы из шунгитовых пород / В.В. Зырянов, В.В. Ковалевский, С.А. Петров, А.А. Матвиенко // *Неорганические материалы*. – 2012. – Т. 48. – № 11. – С. 1234-1242.
4. **Патент 2328444 Российская Федерация, МПК С01В 31/36.** Способ получения нановолокнистого карбида кремния / Ковалевский В.В., Сафронов А.Н.; заявитель и патентообладатель: ООО «Шунгитон». – № 2006117961/15; опубл. 10.07.2008, Бюл. № 16. – 5 с.

УДК 535.35

## ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА

К.В. Козадаев, В.К. Гончаров, Е.П. Микитчук, М.А. Прохорович  
*Белорусский государственный университет*  
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4  
*kozadaeff@mail.ru*

**Аннотация:** В данной работе описан метод формирования поверхностных наноструктур серебра при лазерной эрозии металлической мишени при атмосферном давлении. Полученные монослои серебряных наночастиц исследованы методами РЭМ, АСМ, спектрального анализа.

**Ключевые слова:** *лазерный синтез, монослой серебряных наночастиц, поверхностный плазмонный резонанс.*

### 1. Введение

В последнее время поверхностные монослои серебряных наноструктур характеризуются повышенным практическим интересом в связи с расширяющейся областью их применений для производства метаматериалов с улучшенными физико-химическими свойствами. На основе таких монослоев можно получать эффективные среды для гетерогенного катализа химических реакций, подложки для анализа сверхмалых количеств вещества с использованием эффекта гигантского комбинационного рассеяния, рабочие поверхности сенсорных и фотовольтаических систем и т.д. [1]. При этом существующие технологические процессы формирования монослоев поверхностных серебряных наноструктур, как правило, протекают в условиях вакуума и характеризуются высокой сложностью и ресурсоемкостью [2]. В связи с этим чрезвычайно многообещающей видится разработка альтернативных методов синтеза поверхностных серебряных наноструктур при атмосферном давлении. В качестве возможного решения такой задачи может рассматриваться метод лазерного синтеза серебряных наночастиц при воздействии интенсивных наносекундных лазерных импульсов на монометаллические мишени при атмосферном давлении [3-7].

Другой нетривиальной практической задачей является исследование спектрально-морфологических свойств поверхностных наноструктур серебра. Традиционно используемые для этих целей электронная и зондирующая микроскопии характеризуются высокими требованиями к подготовке образцов, а также сложностью и продолжительностью процесса исследования. Однако при производстве таких структур, как правило, возникает необходимость в экспресс-анализе таких параметров поверхностно наноструктурированных образцов, как форма и средний

размер наночастиц серебра, а также степень заполнения ими поверхности. Для этих целей можно применять метод сравнения модельной полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наноструктур серебра с экспериментально определенной спектральной формой коэффициента экстинкции образца (либо его оптической плотностью). Такой метод разработан и успешно применяется для оптически прозрачных образцов, объемно модифицированных серебряными наночастицами [8, 9]. Использование этого метода для диагностики поверхностных монослоев наночастиц серебра требует адаптации применяемых математических моделей к новым условиям.

Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию режимов лазерного осаждения на стеклянные подложки серебряных наночастиц, формирующихся при воздействии интенсивных наносекундных лазерных импульсов на монометаллические мишени при атмосферном давлении, а также разработке метода экспресс-диагностики таких параметров, как средний размер наночастиц серебра и степень заполнения ими поверхности.

## **2. Лазерный синтез потоков металлических наночастиц при атмосферном давлении**

При воздействии интенсивных ( $10^8 - 10^9 \text{ Вт/см}^2$ ) наносекундных лазерных импульсов на металлическую поверхность наблюдается ряд эффектов, кардинально отличающихся от классического случая взаимодействия оптического излучения с металлами. Во-первых, при действии интенсивного наносекундного импульса значение коэффициента отражения оптического излучения от гладкой металлической поверхности (для серебра в видимом диапазоне длин волн он составляет 0,95–0,97) резко (за время, сопоставимое с длительностью фронта нарастания лазерного импульса) снижается до 0,2–0,3, увеличивая, таким образом, долю поглощенной энергии лазерного излучения с 5% до 50–60% [7]. Во-вторых, во время лазерной эрозии наносекундными импульсами в процессах переноса энергии существенно снижается роль электронной теплопроводности (основного классического механизма передачи избыточной энергии вглубь мишени), и возрастает влияние так называемой лучистой теплопроводности [10]. В-третьих, из-за быстрого нагрева металлов до температур кипения происходит резкое снижение их электропроводности, что увеличивает глубину проникновения лазерного излучения с классических 0,5–1 мкм до 5–10 мкм.

Эти эффекты приводят к тому, что совокупность процессов лазерной эрозии металлов интенсивными наносекундными импульсами затруднительно описывать в рамках классической модели теплового

разрушения, реальная физическая картина в этом случае ближе к «гидродинамической» модели [10]. Основные ее отличия от «тепловой» модели заключаются в следующем [11]. На начальной фазе действия наносекундного лазерного импульса излучение проникает вглубь металла на 5–10 *мкм* и передает часть энергии излучения электронному газу, который при этом сильно перегревается. За время длительности переднего фронта импульса, возбужденные электроны не успевают релаксировать (характерное время электрон-ионной релаксации  $\sim 0,1\text{--}1$  *нс*). Поэтому классических фазовых переходов твердое тело-жидкость-газ не происходит, вместо этого в толще материала мишени, куда проникло лазерное излучение, формируется переходный макрослой, обладающий колоссальной избыточной энергией и представляющий собой, по сути, плотную металлическую плазму. На спаде интенсивности наносекундного импульса этот макрослой детонирует, приводя к возникновению в приповерхностной области лазерной мишени интенсивного плазменного потока. За счет большой разницы между внутренним давлением в потоке и давлением атмосферы лазерно-индуцированное плазменное образование адиабатически расширяется в направлении внешней среды. При этом происходит достаточно быстрое его охлаждение и конденсация [3, 5] (процессы каплеобразования в этом случае хорошо описываются теорией динамической конденсации Зельдовича-Райзера [12]). Протекание описанных процессов приводит к формированию в приповерхностной области мишени потоков наноразмерных (30–140 *нм* в зависимости от типа металла и условий воздействия) частиц жидко-капельной фазы металлов с существенным уровнем их концентрации ( $10^{10}\text{--}10^{13}$  *см<sup>-3</sup>*) [4, 6]. При осаждении этих частиц на различные подложки возможно формирование поверхностных монослоев металлических наноструктур [7].

### 3. Формирование монослоев поверхностных наноструктур серебра

В данной работе для формирования образцов кремния, содержащих поверхностные наноструктуры серебра применялся твердотельный неодимовый лазер с рабочим телом из аллюмо-иттриевого граната (длина волны генерации основной гармоники 1064 *нм*), длительностью импульса 20 *нс* и средней энергией импульса 200 *мДж*, что при фокусировке в пятно с диаметром 3 *мм* позволяло получать плотность мощности излучения  $\sim 0,1$  *ГВт/см<sup>2</sup>*. В качестве лазерной мишени выступала массивная серебряная пластина, химическая чистота которой (проба 999,9) подтверждена государственной сертификацией. Как правило, при однократном воздействии лазерного импульса с обсуждаемыми параметрами формируется достаточно малое количество частиц (общая масса частиц выносимой конденсированной фазы при одноимпульсном

воздействию составляет единицы микрограммов, в зависимости от типа металла и условий воздействия) [4, 6]. Поэтому, для получения достаточного количества осажденных наночастиц нужно применять последовательности воздействующих лазерных импульсов, что достаточно просто достигается при использовании лазерной техники в частотном режиме. Процесс синтеза происходил в воздушной среде с последующим осаждением сформированных наноструктур металлов на поверхность образцов из полированного поликристаллического кремния и лабораторного стекла. В работе частота следования импульсов составляла 5 Гц. При этом для повышения эффективности процесса синтеза необходимо обеспечить постоянную смену локализации пятна фокусировки на поверхности мишени, что достигалось плавным перемещением механизма крепления лазерной мишени в вертикальной плоскости, ортогональной воздействию лазерному излучению. Характерное время экспозиции для образцов кремния и стекла, содержащих поверхностные наноструктуры серебра было выбрано равным 1 и 2 мин для, что соответствует воздействию на мишень 300 и 600 лазерных импульсов.

Для исследования морфологических характеристик поверхностных наноструктур серебра применялись растровый электронный микроскоп (SEM NEON 40 Carl Zeiss) и атомно-силовой микроскоп (Solver P47 Pro). Результаты исследования экспериментальных образцов кремния, поверхностно модифицированного серебряными наноструктурами приведены на рис. 1. Рис. 1 а соответствует случаю воздействия на мишень 300 лазерных импульсов, соответственно рис. 1 б – 600.

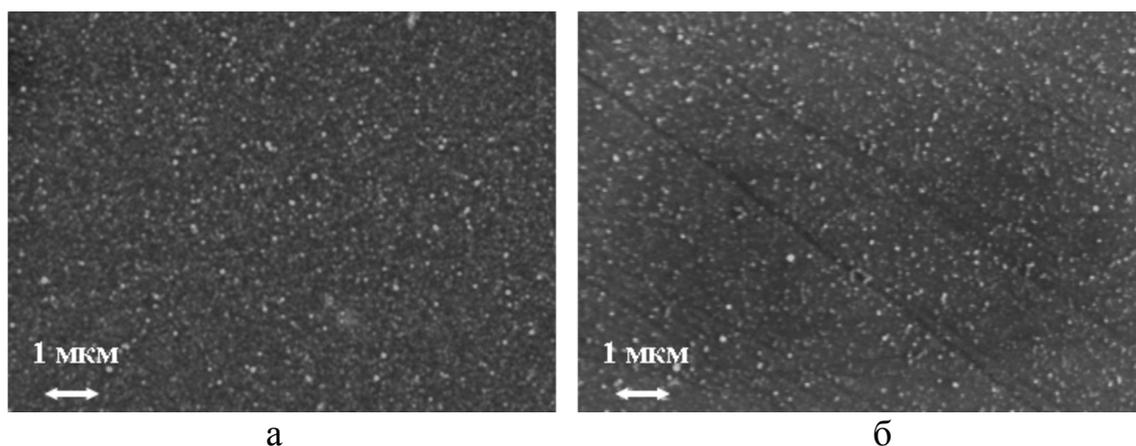


Рис. 1. РЭМ-изображения экспериментальных образцов.

На рис. 1 видно присутствие на кремниевой поверхности значительного количества субмикронных структур серебра, достаточно равномерно распределенных по площади поверхности образца. Для

исследования размеров этих структур и статистических характеристик распределения наночастиц по высоте и радиусу основания проводились исследования образцов с помощью атомно-силовой микроскопии (см. рис. 2). На основании компьютерного анализа приведенных 3D-изображений средняя высота наноструктур составляет: на рис. 2 а – 54 нм, на рис. 2 б – 73 нм.

Степень заполнения площади подложки наноструктурами  $\rho$  можно определить как:

$$\rho = \frac{\pi}{(2 + a/r)^2},$$

где  $a$  – расстояние между проекциями наноструктур на подложку,  $r$  – радиус проекции наноструктур на подложку.

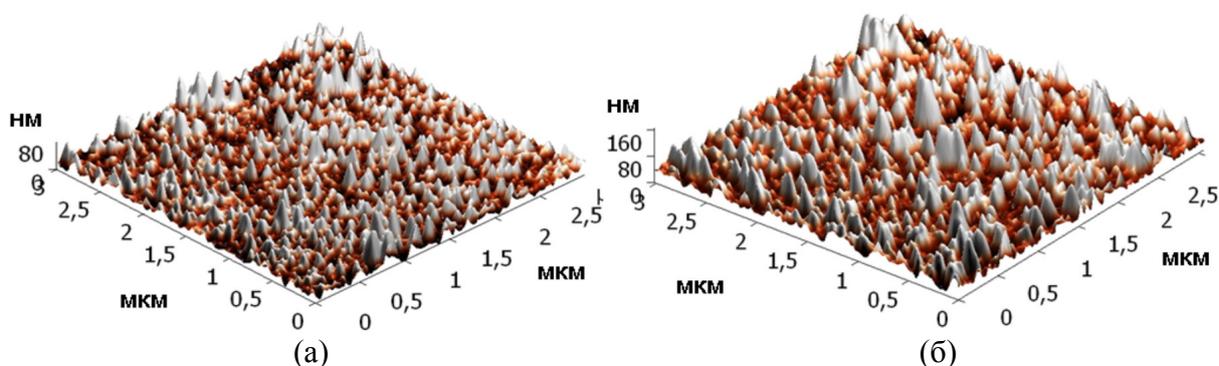
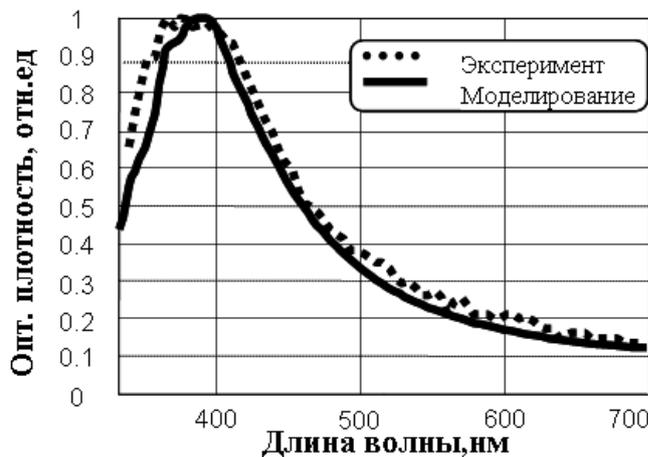


Рис. 2. АСМ-изображения экспериментальных образцов.

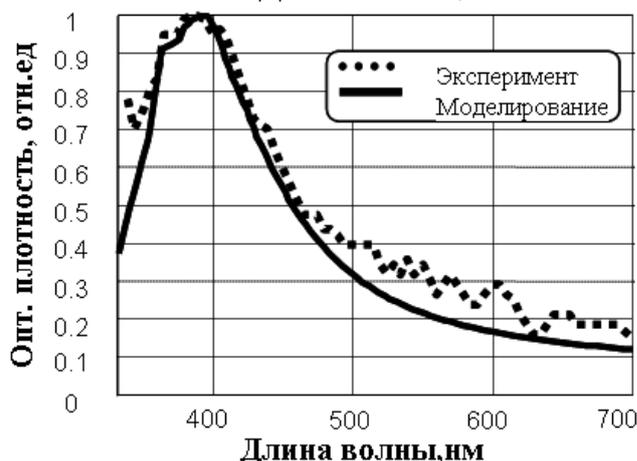
Согласно данным рис. 2, параметр  $\rho$  составляет 48% и 44% для случаев (а) и (б) соответственно. Таким образом, при увеличении количества действующих лазерных импульсов происходит укрупнение среднего размера поверхностных наноструктур, при практически неизменном уровне заполнения площади подложки.

Как уже говорилось, эти параметры могут быть установлены на основании сравнения модельной полосы поверхностного плазмонного резонанса монослоя наносфер серебра с экспериментально определенной спектральной формой оптической плотностью образца. Результаты такого моделирования приведены на рис. 3. Параллельно с экспериментально зафиксированными формами полос полученных лабораторных образцов приведены результаты их моделирования, где в качестве основных модельных параметров выступали  $r$  и  $\rho$ . Моделирование производилось до достижения максимального сходства реальных и модельных полос ППР. На основании этого можно заключить, что реальным оптическим характеристикам образцов соответствуют модельные значения  $r$  и  $\rho$ : 25 нм и 46% для случая (а) и 35 нм и 40% для случая (б), что определяет диаметр модельных сфер 50 нм и 70 нм для случаев (а) и (б)

соответственно. Как видно полученные значения находятся в хорошем соответствии с аналогичными характеристиками, полученными на основании атомно-силовой микроскопии.



(а)



(б)

Рис. 3. Исследование полосы ППР экспериментальных образцов.

#### 4. Заключение

В заключении следует отметить, что использование нормальной атмосферы в качестве рабочей среды для предлагаемого метода лазерного синтеза поверхностных серебряных наноструктур позволяет значительно упростить технологический процесс производства поверхностно модифицированных подложек, а следовательно и значительно удешевить его. При этом возможно плавное управление средним размером осаждаемых структур.

В качестве возможного применения таких подложек может служить инициирование гигантского комбинационного рассеяния для исследования сложных биологических молекул, например, комплексов лактоферрина. Сравнение модельной полосы ППР наноструктур серебра с экспериментально определенной спектральной формой оптической плотности образца позволяет осуществлять экспресс-диагностику таких

параметров монослоя серебряных наноструктур как средний размер наночастиц и степень заполнения ими поверхности.

*Работа выполнена при поддержке гранта ОПТЭК (проект «Investigation of functional complexes of lactoferrin and metal nanostructures formed by laser deposition at air» в 2014 году).*

### Библиографический список:

1. **Аваделькарим, О.О.** Нанонаука и нанотехнологии: Энциклопедия систем жизнеобеспечения / О.О. Аваделькарим, Ч. Бай, С.П. Капица. – М.: ИД МАГИСТР-ПРЕСС, 2011. – 1000 с.
2. **Poole, Ch.P.** Introduction to nanotechnology / Ch.P. Poole, F.J. Owens. – London: Wiley, John & Sons, 2003. – 372 p.
3. **Гончаров, В.К.** Начало конденсации в эрозионных факелах металлов при высокоинтенсивном субмикросекундном лазерном воздействии / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, Д.В. Щегрикович // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84. – № 4. – С. 723-728.
4. **Гончаров, В.К.** Формирование конденсированной фазы металлов при воздействии на них субмикросекундных лазерных импульсов / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев // Инженерно-физический журнал. – 2010. – Т. 83. – № 1. – С. 80-84.
5. **Гончаров, В.К.** Протекание эрозионных процессов в приповерхностной области металлов под действием интенсивных наносекундных лазерных импульсов / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, В.В. Макаров, Д.В. Щегрикович // Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86. – № 4. – С. 747-753.
6. **Гончаров, В.К.** Формирование конденсированной фазы металлов под действием интенсивных наносекундных лазерных импульсов при атмосферном давлении / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, В.В. Макаров, Д.В. Щегрикович // Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86. – № 4. – С. 754-759.
7. **Козадаев, К.В.** Физика лазерно-индуцированных плазменных потоков при действии наносекундных импульсов излучения на металлы при атмосферном давлении / К.В. Козадаев // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 87. – № 3. – С. 682-693.
8. **Козадаев, К.В.** Диагностика водных коллоидов благородных металлов путем моделирования их экстинкции на основе теории Ми / К.В. Козадаев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011. – Т. 78. – № 5. – С. 742-748.
9. **Гончаров, В.К.** Комплексный оптический метод экспресс-диагностики прозрачных сред, содержащих наночастицы благородных металлов / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев // Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86. – № 4. – С. 812-818.
10. **Козадаев, К.В.** Возможность применения гидродинамической модели для описания лазерной эрозии металлов под действием интенсивных наносекундных импульсов / К.В. Козадаев // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – № 4. – С. 325-329.
11. **Анисимов, С.И.** Действие лазерного излучения большой мощности на металлы / С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
12. **Зельдович, Я.Б.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б.Зельдович, Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1966. – 656 с.

УДК 539.2:546.59:519.245

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОНТАКТОВ ЗОЛОТА МЕЖДУ ДОРОЖКАМИ НАНОРАЗМЕРНОЙ ШИНЫ

А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, М.А. Харитонова  
Тверской государственной университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35  
nsdobnyakov@mail.ru

**Аннотация:** Методом Монте-Карло проведено моделирование процесса формирования наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины для различных конфигураций системы. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлены оптимальные параметры для образования наноконтактов между дорожками наноразмерной шины. Проанализирована полученная устойчивая структура наноконтактов.

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

Высокий интерес к нанокластерам связан с большими перспективами их практического применения в различных областях науки, таких как наноэлектроника, спинтроника, порошковая металлургия и во многих других. Ведь при переходе от макроструктур к наносистемам существенно меняются и свойства вещества. Таким образом, нанокластеры в конденсированном состоянии имеют иные параметры кристаллической решетки, температуру плавления, теплоемкость, электропроводность, чем соответствующие макрокристаллы. Кроме того, у них появляются новые оптические, электронные, магнитные характеристики. При этом свойства наноструктур зависят не только от размеров кластеров, но и от способа их организации или самоорганизации. В связи с этим возникает множество задач связанных с миниатюризацией систем и управлением структурой. Уменьшение логических элементов интегральных микросхем приводит к проблемам создания наноконтактов и нанопроводов [1, 2], которые должны обладать высокой структурной устойчивостью и достаточной электропроводностью, для того чтобы отвечать новому этапу развития. Одним из этапов такого рода разработок является создание наноразмерных процессоров и логических элементов. В связи с этим малые атомные кластеры, наноконтакты и другие наноструктуры на поверхности металлов вызывают значительный научный интерес.

Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл  $\leftrightarrow$  расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. Практическая значимость исследования фазовых превращений в

наночастицах, в частности, фазового перехода кристалл  $\leftrightarrow$  расплав, связана с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов и возможного их практического применения в нанoeлектронике. Исследование особенностей процесса плавления и кристаллизации нанокластеров позволяет прогнозировать интервал температур, оптимальный для нанокристаллических рабочих элементов [3]. Кроме того, исследования в данной области позволяют смоделировать термические эффекты при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом, которые в свою очередь, могут оказать существенное влияние на измерение электрических параметров системы, в частности, вольт-амперных характеристик туннельного контакта [3-7].

Для исследования процесса коалесценции нанокластеров металлов, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [8], нами был применен метод Монте-Карло. Для построения атомистической модели наночастицы металла диаметра  $D$  был использован следующий алгоритм: 1) сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с заданной длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами  $90^\circ$ ; 2) далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра  $D$ .

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

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

где  $r_{ij}$  – расстояние между парой атомов с номерами  $i$  и  $j$ . Для атомов золота параметры потенциала  $\mathcal{G}, P, D, \zeta, Q$  взяты из работы [8].

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [9-15] (построенная на основе алгоритма Метрополиса [16]), в частности, для изучения термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции наночастиц металлов различной формы, а также моделирования равновесной формы перешейка, возникающего в процессе коалесценции наночастиц металлов.

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

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

где  $\Delta U$  – разность полных энергий, соответствующих двум положениям **O** и **N**,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись.

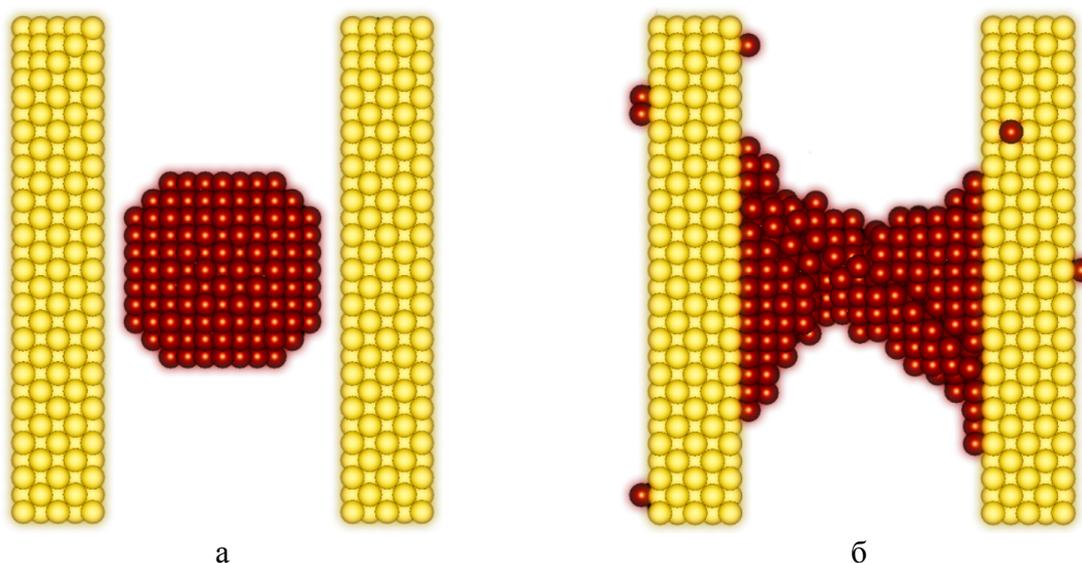


Рис. 1. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта золота при температуре 293K. Расстояния от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,3 нм.

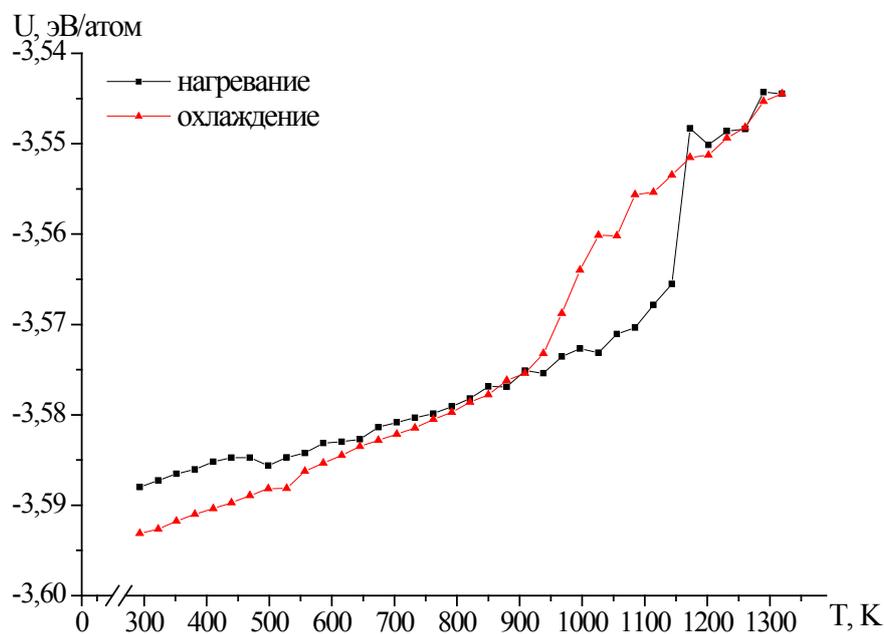


Рис. 2. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии  $U(T)$  наноконтактов золота.

Целью настоящей работы является моделирование процесса коалесценции наночастиц для определения оптимальных параметров системы наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины. В

данной работе было рассмотрено несколько систем различной конфигурации, которые нагревались, а затем охлаждались при различных расстояниях от 0,2 до 0,5 нм. В начале моделирования для всех систем была выбрана гранецентрированная кубическая решетка, менялась только ее ориентация. После каждого эксперимента определялась структура системы и тип кристаллической решетки образовавшегося нанокластера.

Первая система состояла из двух плоскостей  $1 \times 6 \times 6$  нм с количеством атомов  $N = 2089$  и сферы диаметром 2,7 нм, состоящая из  $N = 429$  атомов (см. рис. 1).

В этой системе наноконтакт образовался после плавления, что приводило к разрушению кристаллической решетки. Фазовый переход первого рода обнаруживался по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  системы наночастица – пар (см. рис. 2).

Конечные структуры при таком формировании наноконтакта получаются довольно беспорядочные с некоторыми областями ГЦК и ГПУ типа (см. рис. 3). В данном случае невозможно прогнозировать конечное состояние системы, что является отрицательным фактором при изучении вопроса получения упорядоченной структуры. После разрушения кристаллической решетки, ее не удастся восстановить последующим охлаждением системы, что сильно влияет на электронные свойства наноконтакта. Нарушение периодичности потенциала решетки приводит к появлению энергетических состояний, которые значительно изменяют структуру энергетического спектра носителей заряда. Эти состояния изменяют электронную структуру, делая ее абсолютно непохожей на электронную структуру объемного вещества. Новая структура может характеризоваться своей плотностью заряда, а также величиной запрещенной зоны, что в свою очередь дает возможность получить полупроводниковые и даже изолирующие свойства наноконтакта. Поэтому имеет смысл процесс коалесценции, проходящий до температуры плавления за счет поверхностной диффузии и диффузии решетки. Этот процесс существенно зависит от геометрических параметров системы. Форма и ориентация решетки влияет на формирование наноконтакта, снижая потенциальную часть удельной внутренней энергии всей системы, тем самым уменьшая температуру плавления и время коалесценции.

Вторая система состояла из двух плоскостей  $1 \times 6 \times 6$  нм с  $N = 2089$  атомов и цилиндром длиной 4 нм с диаметром 1,3 нм, который содержал в себе  $N = 201$  атом (см. рис. 4).

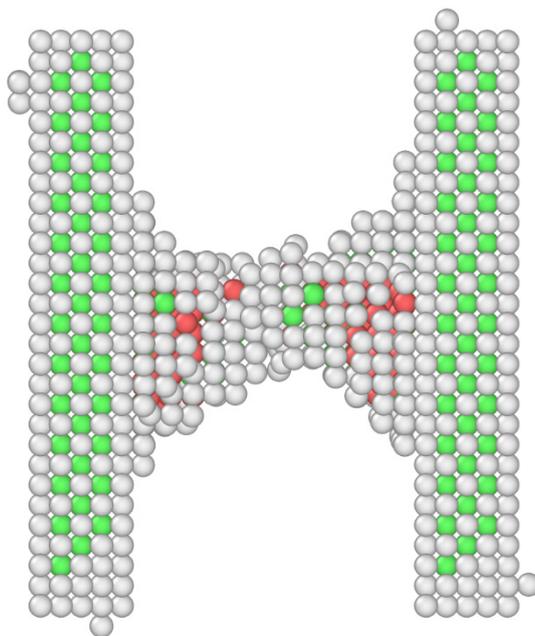


Рис. 3. Результат структурного анализа нанокластера золота после образования наноконтакта в первой системе. Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ. Температура системы 293K .

Система нагревалась до температуры 586K , а затем остужалась. В этой системе наноконтакт образовался до температуры плавления (рис. 5). Анализируя структуру нанокластера, было обнаружено, что в месте положения поверхностного дефекта, вызванного диффузией решетки наноконтакта, тип решетки не изменился (рис. 6). Образованию дефекта соответствует падение энергии на графике (рис. 5).

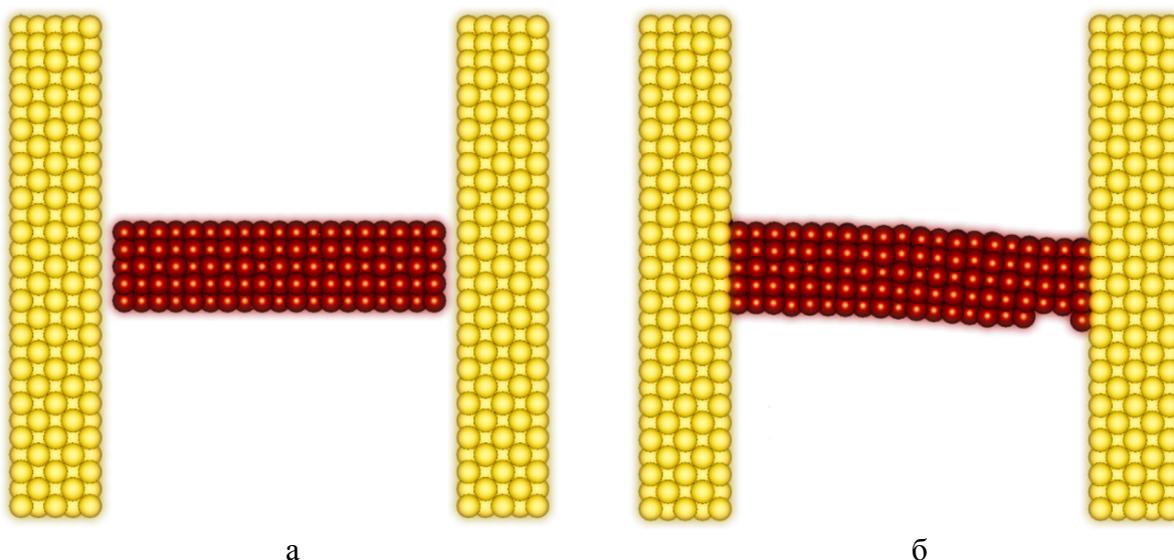


Рис. 4. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта золота при температуре 293K . Расстояния от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм.

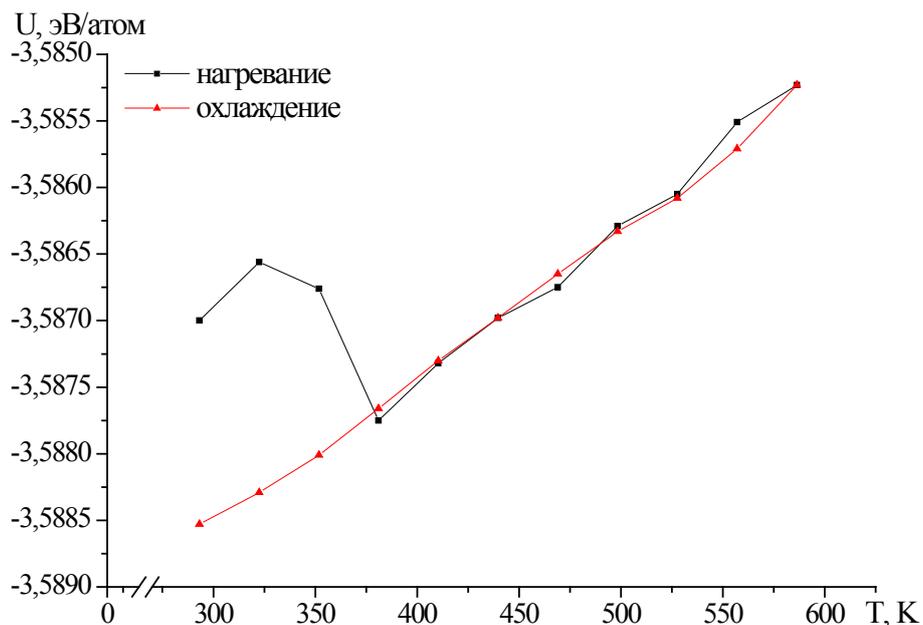


Рис. 5. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии  $U(T)$  наноконтактов золота.

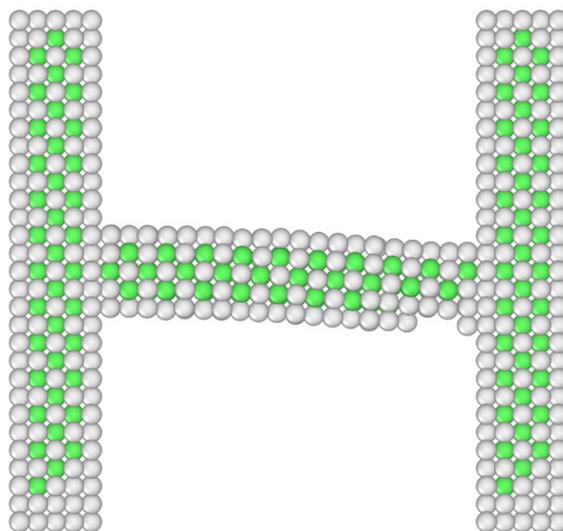


Рис. 6. Результат структурного анализа нанокластера золота после образования наноконтакта во второй системе. Зеленые атомы – ГЦК. Температура системы 293K .

Анализ калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии  $U(T)$  нанокластеров золота позволяет установить технологический рабочий диапазон температур, при которых нанокontakt будет устойчивым. В тех случаях, когда нанокontakt формируется при температурах до плавления, можно говорить о возможности предсказания механических и термодинамических свойств конечной системы. Поверхностные дефекты будут зависеть от формы наноконтакта, от деформационных свойств вещества наноконтакта, а также от расстояния

между наноконтактом и дорожками наноразмерной шины. При его формировании после плавления, конечная структура является беспорядочной, что делает невозможным прогнозирование механических и термодинамических свойств такой системы. Поэтому имеет смысл получать наноконтакты до температуры фазового перехода для данного числа атомов, чтобы избежать полного разрушения кристаллической решетки. Основными движущими процессами в формировании наноконтакта являются поверхностная диффузия и диффузия решетки, что приводит к появлению поверхностных дефектов. Такие процессы могут сопровождаться вращением системы или незначительной деформацией наноконтакта. Чаще всего эти эффекты присутствуют в системах, когда ориентация решетки наноконтакта и дорожек наноразмерных шин различна. Однако нанокластеры, полученные при температурах ниже точки фазового перехода, являются упорядоченными, вследствие чего имеют стабильную и более прочную структуру.

Очевидно, что на скорость протекания процесса образования наноконтакта будет также влиять величина межфазного натяжения и соответствующий размерный эффект [17]. При этом следует помнить, что наличие межфазной границы является еще одним фактором, способствующим устойчивости такого рода наносистем в рамках подхода, описанного нами [18].

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.*

### **Библиографический список:**

1. **Клавсюк, А.Л.** Моделирование процесса формирования металлических наноконтактов методом молекулярной динамики / А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова и др. // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2237-2241.
2. **Клавсюк, А.Л.** Исследование механических свойств палладиевых наноконтактов методом молекулярной динамики / А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова и др. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 91. – Вып. 3. – С. 169-172.
3. **Соколов, Д.Н.** О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Нанотехника. – 2013. – №2 (34). – С. 78-80.
4. **Соколов, Д.Н.** Моделирование взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с поверхностью образца / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов // VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации и материалы нового поколения»: тезисы докладов, Иваново (25-28 сентября 2012). – Иваново: Изд-во Института химии растворов РАН, ОАО «Издательство «Иваново», 2012. – С. 20-21.

5. **Сдобняков, Н.Ю.** Влияние параметров зонда на Измерение вольт–амперных характеристик туннельного контакта вольфрам-золото / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова, Н.В. Новожилов // 15-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах»: труды симпозиума, Ростов-на-Дону, п. Лоо (13-18 сентября 2012). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 238-241.
6. **Соколов, Д.Н.** Влияние термических эффектов на взаимодействие зонда сканирующего туннельного микроскопа различной конфигурации с образцом / Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»: труды симпозиума, Нальчик, Ростов н/Д (17-21 сентября 2013). – Нальчик – Ростов н/Д – Туапсе: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – С. 197-201.
7. **Соколов, Д.Н.** Моделирование взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Международный симпозиум «Физика кристаллов»: тезисы докладов, Москва (28 октября – 2 ноября 2013). – М.: МИСиС, 2013. – С. 212.
8. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
9. **Колосов, А.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции наночастиц металлов различной формы / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.М. Самсонов, Д.Н. Соколов // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем»: труды симпозиума, Ростов н/Д, пос. Южный (15-19 сентября 2014). – Ростов н/Д – пос. Южный: Изд-во МАРТ, 2014. – С. 104-109.
10. **Колосов, А.Ю.** Изучение равновесной формы перешейка, возникающего в процессе коалесценции наночастиц металлов / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // Восьмая Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии»: тезисы докладов, Москва (14-18 ноября 2011). – М.: ИК РАН-НИЦ КИ, 2011. – С. 317.
11. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процесса коалесценции металлических наночастиц методом Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков // Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»: труды симпозиума, Нальчик, п. Лоо (23-27 сентября 2012). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 133-136.
12. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц алюминия методом Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.А. Хашин // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 3(12). – С.97-106.
13. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков, В.А. Хашин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т., 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
14. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц металлов различной формы / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Н.В. Новожилов,

А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов // 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., 2013. – Вып. 5. – С. 134-145.

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

16. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller // *Journal Chemistry Physics* – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087-1092.

17. **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.

18. **Samsonov, V.M.** A Thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // *Central European Journal of Physics*. – 2003. – V. 1. – № 2. – P. 344-354.

УДК 620.178+543.51

## ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

А.П. Кощеев, П.В. Горохов, А.А. Перов, С.А. Хатипов  
*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
105064, Россия, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6  
koscheev@nifhi.ru*

**Аннотация:** С помощью термодесорбционной масс-спектрометрии исследовано влияние наноалмазного наполнителя на терморазложение композитов политетрафторэтилена при вакуумном пиролизе. Обнаружено, что присутствие наноалмазов приводит к существенному изменению как температурных профилей, так и химического состава продуктов терморазложения.

**Ключевые слова:** *композиты политетрафторэтилена, детонационный наноалмаз, термодеструкция, термодесорбционная масс-спектрометрия.*

### Введение

Для улучшения некоторых свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ) широко используется введение различных неорганических наполнителей [1]. Практические применения таких композитов ПТФЭ требуют изучения их термической стабильности. Подобные исследования имеют значение также для разработки способов утилизации отходов ПТФЭ [2]. Основная масса работ в этой области выполняется с помощью метода термогравиметрии (см., например, [3]). Только в нескольких работах получена информация о химическом составе продуктов терморазложения композитов ПТФЭ [2, 4].

Ультрадисперсные детонационные алмазы (УДА) являются перспективным материалом для использования в качестве нанонаполнителей полимеров [5-7], в частности, ПТФЭ [8-10]. Сведений о термостабильности и продуктах терморазложения композита УДА/ПТФЭ в литературе не обнаружено. В данной работе исследовано влияние УДА на особенности процесса термодеструкции (температурные профили и химический состав выделяющихся газов) композитов УДА/ПТФЭ в вакууме.

### Методика эксперимента

В качестве наполнителя использован УДА типа К2 (Красноярск), синтезированный при детонации смеси тротил/гексоген в среде углекислого газа с последующей кислотной очисткой. Свойства УДА К2 описаны в [11]. Средний размер частиц составлял 4 нм, удельная поверхность – 290 м<sup>2</sup>/г.

Композиты УДА/ПТФЭ готовили механическим диспергированием смеси фторопласта марки Ф-4 и наполнителя (УДА К2 – Красноярск) с последующим прессованием и спеканием при температуре 380°C. Исследованы также композиты ПТФЭ со «стандартными» наполнителями (кокс, кобальт, угле- и стекловолокно – до 20 *вес. %*). В качестве модельных фторполимеров с химически модифицированной структурой цепей использованы сополимер FEP-Teflon (DuPont) и радиационно-модифицированный ( $\gamma$ -кванты, 20 *Mrad*) Ф-4 [12].

Термическое разложение композитов ПТФЭ с УДА-наполнителем (0,03-10 *вес. %*) в процессе программированного нагрева (5°C/*мин*) до 700°C в вакууме контролировали с помощью масс-спектрометра MX7304.

### Результаты и их обсуждение

Основным продуктом пиролиза исходного (без наполнителя) Ф-4 в интервале 420–700°C (температура пика ~580°C) - является мономер  $C_2F_4$  ( $m/z = 31, 50, 81, 100$ ) с небольшим содержанием (~3%)  $C_3F_6$  ( $m/z = 69, 131, 150$ ) – см. рис. 1 и 2.

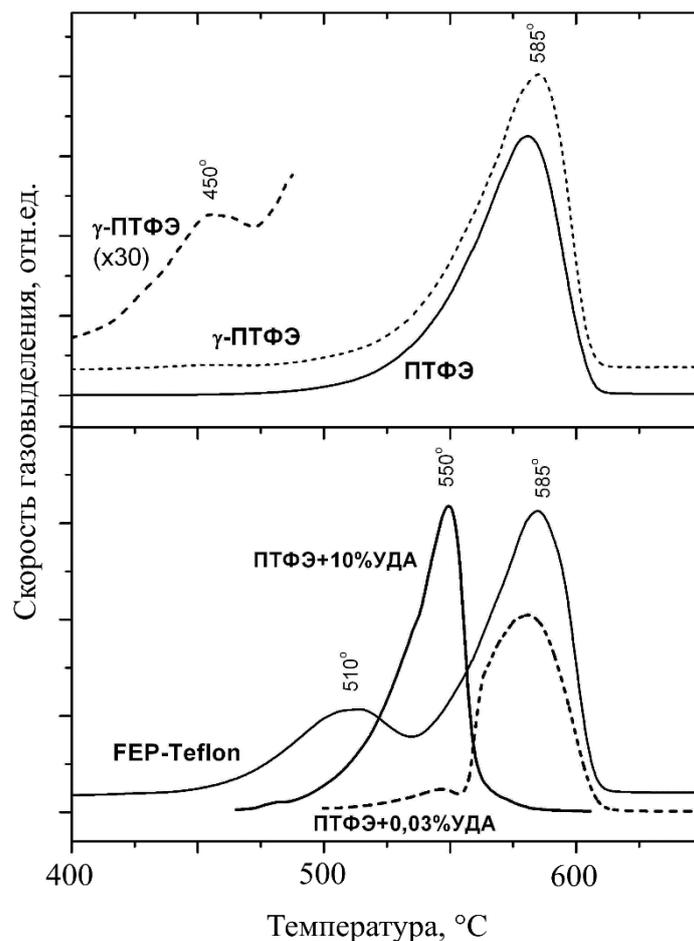


Рис. 1. Температурные профили газовой выделения из ПТФЭ различных типов.

Дополнительное газовыделение наблюдается для УДА/ПТФЭ композита вблизи  $550^{\circ}\text{C}$ . Этот пик  $550^{\circ}\text{C}$  становится доминирующим при высоких концентрациях УДА (см. рис. 1). При концентрации 10% УДА температура разложения половины массы полимера снижается до  $540^{\circ}\text{C}$  по сравнению с  $570^{\circ}\text{C}$  для чистого ПТФЭ (см. рис. 3).

Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся из УДА/ПТФЭ композита при пиролизе, демонстрируют увеличение интенсивности ионных фрагментов  $\text{CF}_3^+$  и  $\text{C}_3\text{F}_5^+$  и появление «тяжелых» фрагментов  $\text{C}_4\text{F}_7^+$ ,  $\text{C}_5\text{F}_9^+$  и др. по сравнению с чистым ПТФЭ (см. рис. 2).

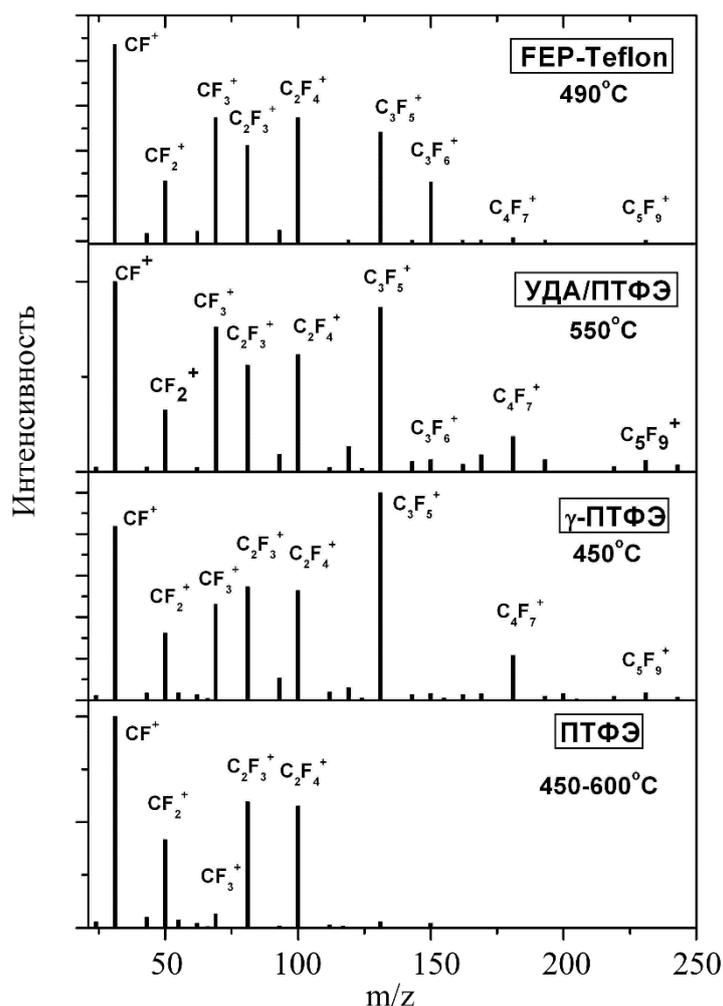


Рис. 2. Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся при пиролизе ПТФЭ различных типов.

Дополнительное «низкотемпературное» газовыделение наблюдалось также для сополимера FEP вблизи  $500^{\circ}\text{C}$  и  $\gamma$ -модифицированного ПТФЭ вблизи  $450^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1). В этих случаях, как и для УДА/ПТФЭ композита,

наблюдалась десорбция «тяжелых» молекул  $C_xF_y$  (см. рис. 2, Таблицу 1), отсутствующих в исходном ПТФЭ.

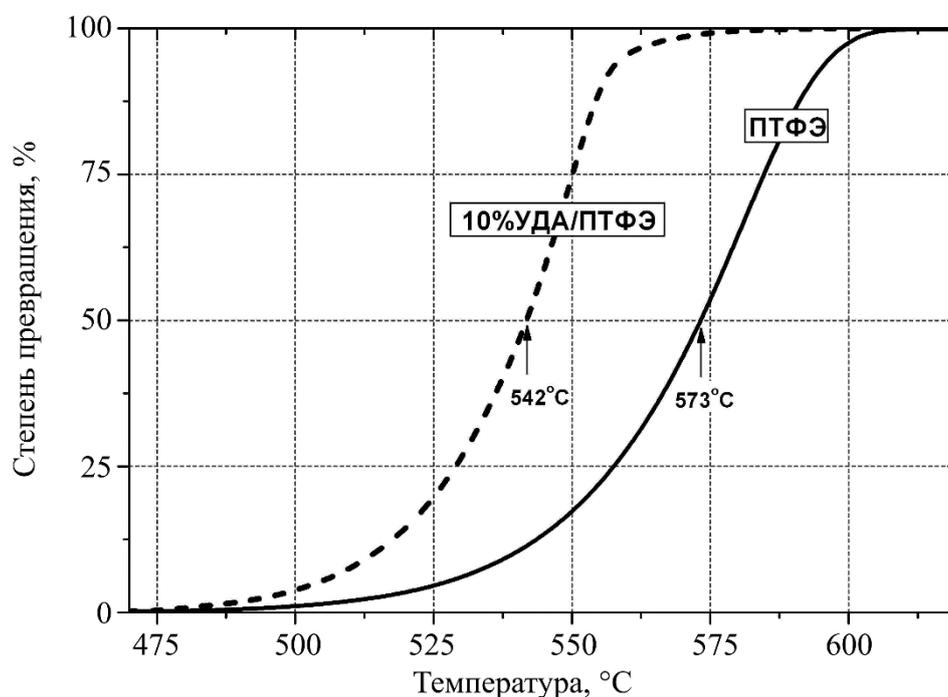


Рис. 3. Кривые терморазложения ПТФЭ и УДА/ПТФЭ.

Таблица 1. Интегральные интенсивности ионных фрагментов (усл. ед.) в масс-спектре газовой смеси, выделившейся из ПТФЭ различных типов в интервале 200–700°C

| Фрагмент | Ф – 4 | 0,03% УДА/<br>Ф – 4 | 10% УДА/<br>Ф – 4 | FEP-Teflon | γ – Ф – 4 |
|----------|-------|---------------------|-------------------|------------|-----------|
| $CF_2$   | 1     | 1                   | 1                 | 1          | 1         |
| $C_2F_3$ | 1,66  | 1,70                | 1,70              | 1,66       | 1,68      |
| $C_2F_4$ | 1,44  | 1,60                | 1,69              | 1,59       | 1,54      |
| $CF_3$   | 0,22  | 0,32                | 1,36              | 0,60       | 0,44      |
| $C_3F_3$ | 0,010 | 0,026               | 0,176             | 0,056      | 0,048     |
| $C_2F_5$ | 0,001 | 0,006               | 0,21              | 0,015      | 0,024     |
| $C_3F_5$ | 0,095 | 0,21                | 1,33              | 0,47       | 0,36      |
| $C_3F_6$ | 0,046 | 0,098               | 0,17              | 0,23       | 0,096     |

Температурные профили термодесорбции были одинаковыми для всех ионных фрагментов масс-спектра в случае исходного ПТФЭ (см. рис. 4), что свидетельствует об «одноступенчатом» механизме терморазложения ПТФЭ. Такая же особенность наблюдалась и для ПТФЭ с «традиционными» наполнителями (кокс, кобальт и др.).

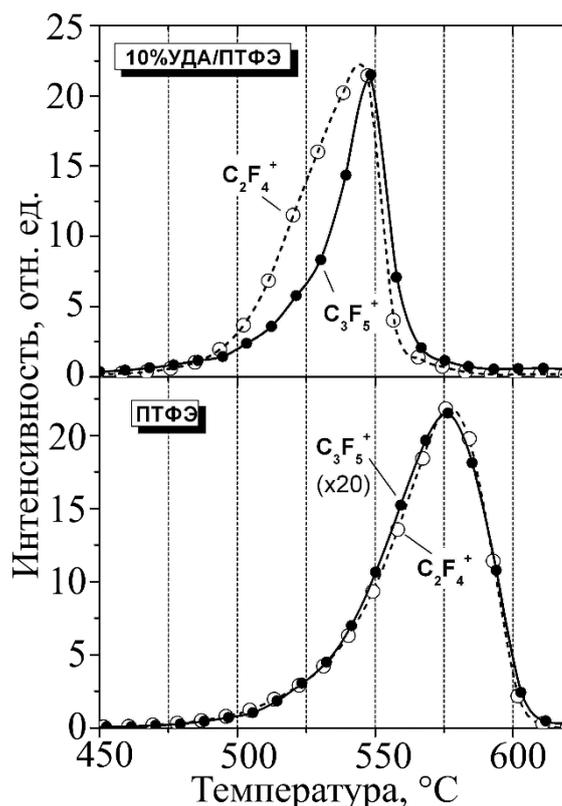


Рис. 4. Температурные профили масс-спектрометрических пиков  $C_2F_4^+$  ( $m/z = 100$ ) и  $C_3F_5^+$  ( $m/z = 131$ ) при разложении ПТФЭ и композита УДА/ПТФЭ.

В случае УДА/ПТФЭ композита профили десорбции разных компонентов масс-спектра существенно различались (см. рис. 4), свидетельствуя о существовании нескольких механизмов термической деградации (различный состав продуктов терморазложения при разных температурах). Подобная зависимость состава продуктов газовой выделения от температуры наблюдалась и в случае сополимера FEP-Teflon и  $\gamma$ -модифицированного PTFE. Особенности терморазложения (состав продуктов, температурные профили десорбции) композитов ПТФЭ со «стандартными» наполнителями (кокс, кобальт, угле- и стекловолокно) не отличались от случая чистого ПТФЭ.

## Выводы

Присутствие УДА-наполнителя в полимерной матрице ПТФЭ приводит к заметной модификации как состава летучих продуктов, так и температурных зависимостей термодегradации полимера при вакуумном пиролизе.

Некоторое сходство процессов терморазложения композита УДА/ПТФЭ, сополимера FEP-Teflon и  $\gamma$ -модифицированного ПТФЭ свидетельствуют о возможном химическом взаимодействии нанодiamondного

наполнителя с полимерной матрицей и образовании боковых ответвлений, двойных связей и др. как на стадии приготовления композита, так и в процессе его термодеструкции.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01287-а).*

### **Библиографический список:**

1. **Машков, Ю.К.** Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.
2. **Simon, C.M.** Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis / C.M. Simon, W. Kaminsky // *Polymer Degradation and Stability*. – 1988. – V. 62. – I. 1. – P. 1-7.
3. **Ksiazczak, A.** Thermal decomposition of PTFE in the presence of silicon, calcium silicide, ferrosilicon and iron / A. Ksiazczak, H. Boniuk, S. Cudzilo // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2003. – V. 74. – № 2. – P. 569-574.
4. **Odochiana, L.** Contributions to the thermal degradation mechanism under nitrogen atmosphere of PTFE by TG-FTIR analysis. Influence of the additive nature / L. Odochiana, C. Moldoveanu, A. M. Mocanu, G. Carja // *Thermochimica Acta*. – 2001. – V. 526. – I. 1-2. – P. 205-212.
5. **Долматов, В.Ю.** Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненные наноалмазами детонационного синтеза / В.Ю. Долматов // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2. – № 7-8. – С. 19-37.
6. **Behler, K.D.** Nanodiamond-polymer composite fibers and coatings / K.D. Behler, A. Stravato, V. Mochalin et al. // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – I. 2. – P. 363-369.
7. **Куркин, Т.С.** Структура ориентированных волокон поливинилового спирта, модифицированных наноалмазами детонационного синтеза / Т.С. Куркин, А.Н. Озерин, А.С. Кечекьян и др. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 54-62.
8. **Lai, S.-Q.** The friction and wear properties of polytetrafluoroethylene filled with ultrafine diamond / S.-Q. Lai, L. Yue, T.-S. Li, Z.-M. Hu // *Wear*. – 2006. – V. 260. – I. 4-5. – P. 462-468.
9. **Lim, D.P.** Effect of reinforcement particle size on the tribological properties of nanodiamond filled polytetrafluoroethylene based coating / D.P. Lim, J.Y. Lee, D.S. Lim, S.G. Ahn, I.W. Lyo // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2009. – V. 9. – № 7. – P. 4197-4201.
10. **Охлопкова, А.А.** Свойства политетрафторэтилена, модифицированного ультрадисперсными алмазами / А.А. Охлопкова // *Материалы, Технологии, Инструменты*. – 1999. – Т. 4. – № 3. – С. 60-63.
11. **Кощев, А.П.** Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов / А.П. Кощев // *Российский химический журнал*. – 2008. – Т. 52. – № 3. – С. 88-96.
12. **Кощев, А.П.** Химия поверхности модифицированных детонационных наноалмазов различных типов / А.П. Кощев, П.В. Горохов, М.Д. Громов, А.А. Перов, У. Отт // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82. – № 10. – С. 1908-1914.

УДК 620.178+543.51

## ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А.П. Кошечев, А.А. Перов, П.В. Горохов, А.В. Терешенков, Н.А. Чуков, С.А. Хатилов  
*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
105064, Россия, Москва, ул. Воронцово Поле, 10  
koscheev@nifhi.ru*

**Аннотация:** Исследованы трибологические характеристики полимерных композитов политетрафторэтилена с наполнителем в виде детонационных наноалмазов различных типов. Обнаружено, что свойства композита существенно зависят от содержания кислородо-содержащих групп на поверхности наноалмаза. Получены прямые свидетельства химического взаимодействия наноалмазного наполнителя с полимерной матрицей в процессе приготовления (стадия спекания) композита.

**Ключевые слова:** композиты политетрафторэтилена, наноалмаз, химия поверхности, износостойкость, термодесорбционная масс-спектрометрия.

### 1. Введение

Ультрадисперсные детонационные алмазы (УДА), синтезируемые из взрывчатых веществ, являются перспективным наноматериалом для использования в качестве наполнителей полимеров [1], в том числе политетрафторэтилена (ПТФЭ) [2-5]. Особенности технологии синтеза УДА, используемые различными производителями, существенно сказываются на химическом составе и структуре функционального слоя на поверхности частиц [6]. В работе исследовано влияние химических свойств поверхности УДА различных типов на трибологические характеристики ПТФЭ-композитов с УДА-наполнителями.

### 2. Методика эксперимента

Для приготовления полимерного композита использовали порошкообразный ПТФЭ марки ПН90. В качестве наполнителей выбраны УДА двух типов *СН7* (ВНИИТЭФ, Снежинск) и *К2* (КГУ, Красноярск). Использовали также модифицированные УДА *СН7*, прогретые на воздухе при 420°C (образец *СН7-oxy*) и в вакууме при 380°C (образец *СН7-vac*). Композиты УДА/ПТФЭ готовили по стандартной процедуре диспергированием смеси полимер-наполнитель (2,5 вес.%) в ножевой мельнице, с последующим прессованием смеси и спеканием на воздухе при 380°C.

Образцы УДА различных типов характеризовали методами рентгеноструктурного анализа (кристаллическая структура), рентгенодисперсионного анализа (элементный состав), метода ВЭТ (удельная площадь поверхности), ИК-спектроскопии [6]. Для характеристики химии

поверхности УДА использовали метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) [6] при нагреве УДА со скоростью  $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $1100^{\circ}\text{C}$  в вакууме.

Трибологические характеристики (износ, коэффициент трения) полимерных композитов определяли с помощью трибометра UMT по схеме палец-диск (сухое трение по металлу) при нагрузке на образец  $5\text{ МПа}$ , и скорости скольжения  $1\text{ м/с}$ . Дополнительно использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) для оценки степени кристалличности полимерного композита (прибор DSC 204 F1 Phoenix, скорость сканирования  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в потоке гелия).

### 3. Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура частиц УДА соответствует кубическому алмазу. Средний размер частиц –  $4\text{--}5\text{ нм}$ . Удельная поверхность –  $280\text{ м}^2/\text{г}$  (K2) и  $310\text{ м}^2/\text{г}$  (CH7). Нелетучие примеси ( $0,1\text{--}0,5\%$ ) –  $\text{Ca}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Fe}$ (K2) и  $\text{Cr}$ ,  $\text{Si}$  (CH7, CH7-oxу, CH7-vac). По данным ТДМС основное различие между УДА CH7 и K2 заключается в концентрации и составе поверхностных функциональных групп, разлагающихся с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  (см. рис. 1).

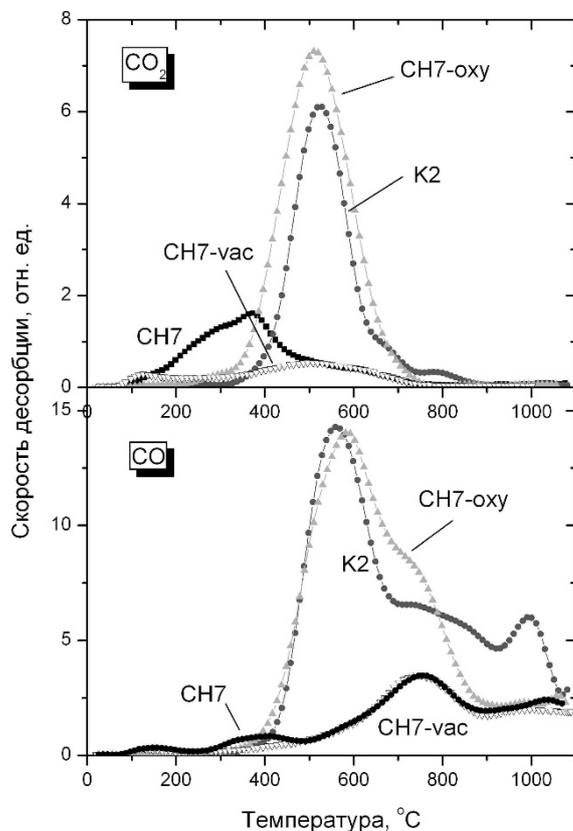


Рис. 1. Температурные профили десорбции  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  для УДА различных типов при нагреве в вакууме со скоростью  $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Концентрация O-содержащих групп в УДА К2 существенно больше по сравнению с СН7. Обработка спектров ТДМС [7] свидетельствует, что УДА СН7 содержит карбоксильные (десорбция  $CO_2$  – 200–400°C) и карбонильные (десорбция  $CO$  вблизи 800°C) группы. В УДА К2 наряду с карбонильными присутствуют ангидридные группы (десорбция  $CO$  и  $CO_2$  – 500–700°C). В УДА СН7 обнаружены также углеводородные группы, десорбирующиеся в интервале 300–400°C. Прогрев УДА СН7 в вакууме при 380°C удаляет карбоксильные и углеводородные группы. Термоокисление СН7 помимо этого приводит к образованию ангидридных групп.

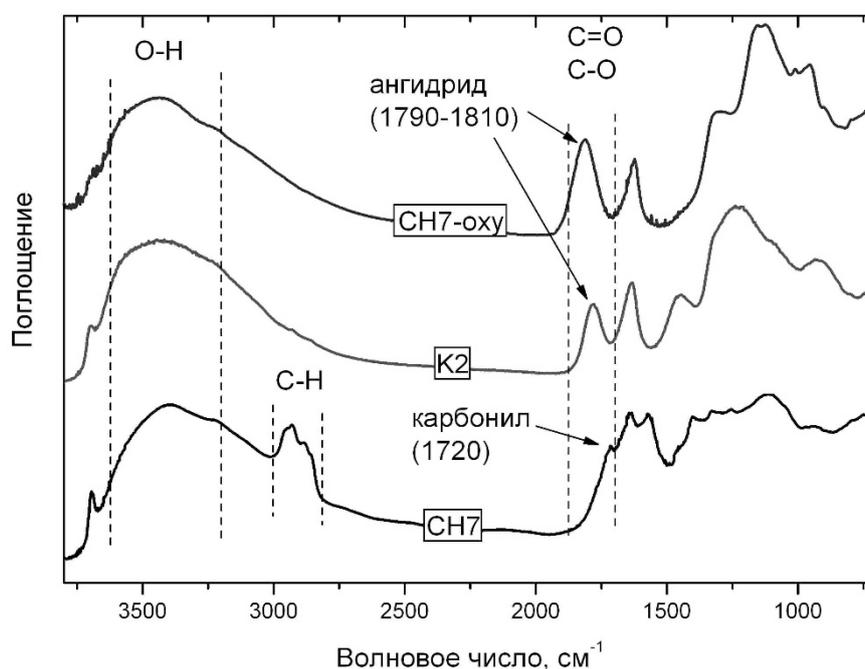


Рис. 2. ИК спектры УДА различных типов.

Химия поверхности УДА влияла на внешний вид композитов после спекания. Композиты с УДА СН7 и СН7-*vac* в объеме имели более темный оттенок по сравнению с УДА К2 и СН7-*оку*, содержащими повышенную концентрацию кислородных групп (см. рис. 3). Внешняя часть образцов в этом случае оставалась светлой, что связано с диффузией атмосферного кислорода при спекании композита и окислением УДА. При спекании в вакууме или инертной атмосфере (азот) образцы оставались однородными.

По данным ДСК введение УДА в ПТФЭ приводит к увеличению степени кристалличности полимера (см. Таблицу 1), что согласуется с данными [3]. Этот эффект, однако, зависит от химии поверхности УДА. Наибольшие изменения наблюдаются для УДА с повышенным содержанием O-групп.

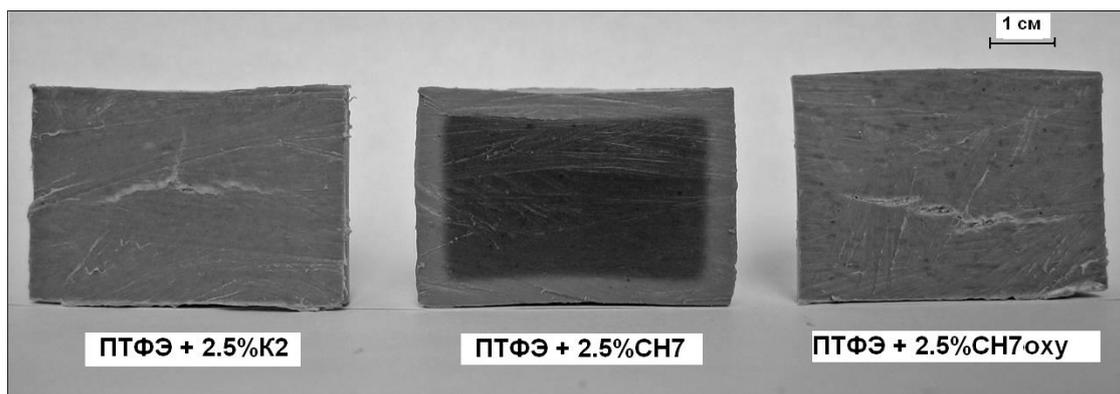


Рис. 3. Оптические изображения срезов композитов УДА/ПТФЭ после спекания.

Введение УДА в ПТФЭ приводило к многократному повышению износостойкости во всех случаях, однако степень этого повышения существенно зависела от химии поверхности УДА (см. Таблицу 1). Наибольший эффект наблюдался для УДА *CH7* с минимальным содержанием поверхностных *O*-групп. В этом случае степень кристалличности композита также была минимальной. Внешняя часть образцов композита *CH7*/ПТФЭ (светлый оттенок) характеризовалась пониженной износостойкостью по сравнению с внутренней областью (см. Таблицу 1), что объясняется окислением УДА-наполнителя кислородом воздуха при спекании. Этот факт позволяет также исключить возможное влияние химии поверхности УДА на степень диспергирования наполнителя в процессе приготовления композита и, соответственно, на износостойкость в рассматриваемом случае.

Таблица 1. Свойства композитов 2,5% УДА/ПТФЭ

| Параметр                                     | Без наполнителя | <i>K2</i> | <i>CH7</i> (внутренний) | <i>CH7</i> (внешний) | <i>CH7</i> – <i>oxy</i> |
|--|-----------------|-----------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Концентрация <i>O</i> -групп, <i>отн.ед.</i> | -               | 5,3       | 1,0                     | >1,0*                | 4,9                     |
| $Q_m$ , Дж/г                                 | 24,03           | 41,42     | 32,58                   | 43,97                | 45,0                    |
| $T_m$ , °C                                   | 329,2           | 330,4     | 330,1                   | 330,7                | 331,0                   |
| $\gamma_{cr}$ , %                            | 29,3            | 50,5      | 39,7                    | 53,6                 | 54,9                    |
| $K_{fr}$                                     | 0,23            | 0,17      | 0,18                    | 0,17                 | 0,18                    |
| Износ, <i>отн.ед.</i>                        | 100             | 24        | 5,7                     | 29                   | 21                      |

\* Концентрация *O*-групп в УДА во внешней части образцов не может быть определена непосредственно из-за окисления УДА диффундирующим кислородом воздуха при спекании.

Было обнаружено, что присутствие УДА наполнителя приводило к увеличению потери веса композита при спекании в зависимости от типа УДА (0,14% для ПТФЭ без наполнителя, 0,5–0,7% для композита). Потеря

веса может быть связана с влиянием УДА на терморазложение полимера уже при сравнительно низких температурах спекания ( $380^{\circ}\text{C}$ ). Это подтверждается масс-спектрометрическим анализом газовой выделения при спекании ПТФЭ при  $385^{\circ}\text{C}$  в вакууме (см. рис. 4). Из чистого ПТФЭ при спекании выделяется в основном мономер  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Для композита *СН7* /ПТФЭ дополнительно выделяются «тяжелые» соединения  $\text{C}_x\text{F}_y$ . В случае наполнителя *СН7-оxy* эти соединения являются доминирующими. Эти результаты свидетельствуют о химическом взаимодействии УДА с ПТФЭ при спекании, что в свою очередь может приводить к изменению надмолекулярной структуры полимера после его кристаллизации. Характер такого взаимодействия зависит от химии поверхности УДА.

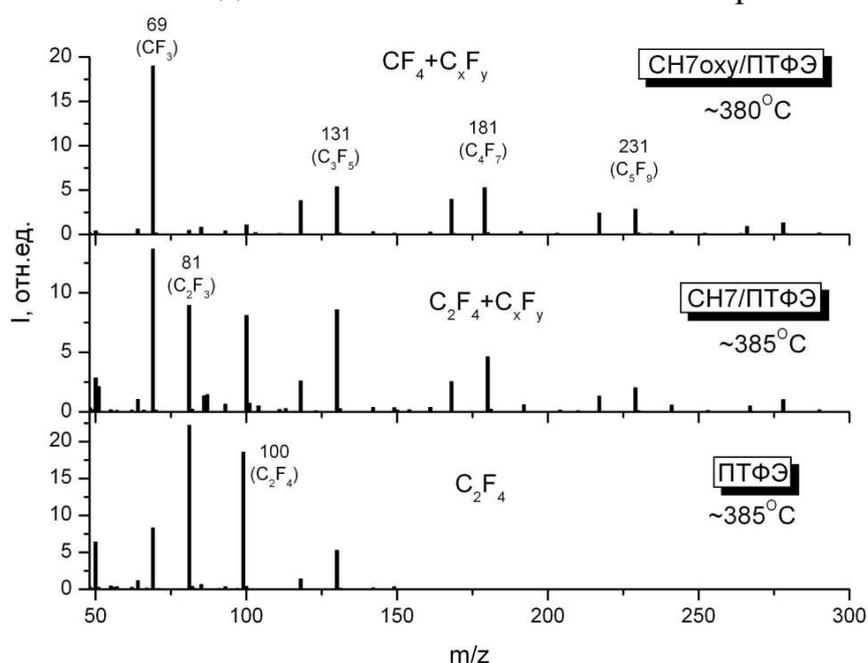


Рис. 4. Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся при спекании ПТФЭ и УДА/ПТФЭ в вакууме (масс-спектрометр VarianMAT731, прямой ввод пробы). Приведены массовые числа ( $m/z$ ) некоторых пиков и их химический состав.

Обнаруженное существенное влияние химии поверхности наноалмазного наполнителя на трибологические свойства ПТФЭ композитов необходимо учитывать в технологической практике при изготовлении композитов с улучшенными свойствами. Для получения максимального и воспроизводимого эффекта при использовании УДА-наполнителей различных типов необходимо предварительно модифицировать УДА, как это описано в разработанном авторами способе [8]. Кроме того, при спекании ПТФЭ композита на воздухе внешняя часть образца обладает пониженной износостойкостью из-за окисления УДА-наполнителя диффундирующим кислородом. Для устранения этого недостатка необходимо проводить спекание в инертной атмосфере.

#### **4. Выводы**

Коммерчески доступные детонационные наноалмазы различных типов, характеризующиеся одинаковыми размерами и структурой частиц, в различной степени (5–кратное изменение) влияют на трибологические характеристики ПТФЭ-композита. Основным фактором, влияющим на свойства композита, является концентрация и структура кислородсодержащих групп на поверхности алмазных наночастиц. Этот эффект не связан с возможным влиянием химии поверхности УДА на степень диспергирования наночастиц в полимере. Получены свидетельства химического взаимодействия УДА с полимерной матрицей в процессе спекания ПТФЭ-композита. Такое взаимодействие может влиять на надмолекулярную структуру ПТФЭ и на трибологические характеристики композита.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-01287-а).*

#### **Библиографический список:**

1. **Долматов, В.Ю.** Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненные наноалмазами детонационного синтеза / В.Ю. Долматов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 7-8. – С. 19-37.
2. **Охлопкова, А.А.** Свойства политетрафторэтилена, модифицированного ультрадисперсными алмазами / А.А. Охлопкова // Материалы, Технологии, Инструменты. – 1999. – Т. 4. – № 3. – С. 60-63.
3. **Lai, S.-Q.** The friction and wear properties of polytetrafluoroethylene filled with ultrafine diamond / S.-Q. Lai, L. Yue, T.-S. Li, Z.-M. Hu // Wear. – 2006. – V. 260. – I. 4-5. – P. 462-468.
4. **Lee, J.-Y.** Tribological behavior of PTFE film with nanodiamond / J.-Y. Lee, D.-S. Lim // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 188-189. – P. 534-538.
5. **Lim, D.P.** Effect of reinforcement particle size on the tribological properties of nano-diamond filled polytetrafluoroethylene based coating / D.P. Lim, J.Y. Lee, D.S. Lim et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – V. 9. – № 7. – P. 4197-4201.
6. **Кощев, А.П.** Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов / А.П. Кощев // Российский химический журнал. – 2008 – Т. 52. – № 3. – С. 88-96.
7. **Figueiredo, J.I.** Modification of the surface chemistry of activated carbons / J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão // Carbon. – 1999. – V. 37. – I. 9. – P. 1379-1389.
8. **Патент 2495886 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C08J 5/16.** Способ получения полимерного композита антифрикционного назначения на основе политетрафторэтилена / Кощев А.П., Терешенков А.В., Зарипов Н.В., Петровская А.В., Хатипов С.А.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова». – № 2011135283/05; заявл. 24.08.2011; опубл. 20.10.2013, Бюл. № 29. – 12с.

УДК 666:546'41 185

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОЙ И УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ

В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская, Л.А. Лесникович, С.А. Уласевич

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси*

*220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1*

*tsuber@igic.bas-net.by*

**Аннотация:** Методом электрохимического осаждения получены кальцийфосфатные покрытия на титановых и эластичных углеродных (ткань, войлок) подложках в водном электролите  $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4$  при  $pH$  3,2–3,6 и комнатной температуре. Рентгенофазовым анализом установлено, что в состав кальцийфосфатных покрытий входят брусит  $CaHPO_4 \times 2H_2O$ ,  $\alpha$ -трикальцийфосфат  $Ca_3(PO_4)_2$ , а на углеродных подложках дополнительно присутствует фаза октакальцийфосфата  $Ca_8H_2(PO_4)_6 \times 5H_2O$ .

**Ключевые слова:** *фосфаты кальция, биосовместимые покрытия, электроосаждение.*

Нанесение на поверхность металлических и неметаллических имплантатов биопокрытий на основе фосфатов кальция, таких как гидроксиапатит [1-4] обеспечивает высокую степень остеоинтеграции с тканями организма. Степень адгезии и биоактивности кальцийфосфатных покрытий во многом зависят от способов их нанесения. Плазменное [5] и магнетронное напыление [6-7], лазерное осаждение [8] позволяют получать тонкие кальцийфосфатные покрытия с высокой адгезией к подложке. Однако наличие высокотемпературной стадии в процессе нанесения покрытий приводит к существенному снижению их биоактивности вследствие кристаллизации фосфата кальция и перехода его из биоактивной в биотолерантную (высокотемпературную) форму. Химические методы (биомиметический, золь-гель) [5, 9, 10] позволяют получать на поверхности металла апатиты, но для повышения их адгезии также требуется высокотемпературная обработка. В связи с этим значительный интерес представляет электрохимический метод осаждения кальцийфосфатных покрытий, осуществляющийся при комнатной температуре [11-14]. Цель данной работы – получение кальцийфосфатных покрытий на поверхности титановых и эластичных углеродных подложек методом электрохимического осаждения, установление состава и структуры формирующегося слоя.

Электрохимическое осаждение проводили в электролите, содержащем 0,63–0,68 моль/л  $CaCl_2$  и 0,37–0,41 моль/л  $NH_4H_2PO_4$  при соотношении  $Ca/P$  1,67 и  $pH$  3,2–3,6. В качестве анода использовали нержавеющую сталь марки ASTM-306 ( $C$  0,035%,  $Cr$  18%,  $Ni$  8,5%), в качестве катода – титановую пластину ВТ 1-0 размером  $10 \times 17 \times 0,5$  мм либо

углеродную высокотемпературную ткань «ЛТ-2-22/45» и войлок «Карбопон». Металлические электроды обезжиривали моющими средствами, затем этиловым спиртом. Углеродную ткань кипятили в концентрированной азотной кислоте 3 ч и промывали дистиллированной водой до  $pH$  промывных вод 5,5; углеродный войлок использовали без обработки. Для электроосаждения использовали источник постоянного тока Б5–50; процесс осуществляли в гальваностатических условиях при варьировании плотности тока от 5 до  $80 \text{ mA/cm}^2$  и времени осаждения от 5 до 20 мин при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН–3 ( $Cu_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$ ); морфологию покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420.

Методом электрохимического осаждения на титановой и углеродных подложках получены кальцийфосфатные покрытия в электролите с концентрацией компонентов обеспечивающей соотношение  $Ca/P = 1,67$  типичное для образования гидроксиапатита и  $pH$  3,2–3,6, при котором осадок фосфата кальция самопроизвольно не образуется. Осаждение фосфата кальция происходит вследствие локального увеличения  $pH$  в приэлектродной области [12].

Рентгенофазовым анализом установлено (см. рис. 1 а), что при плотности тока  $20\text{--}50 \text{ mA/cm}^2$  и времени осаждения 5 мин на титановой подложке кальцийфосфатное покрытие состоит из гидрофосфата кальция модификации брусит  $CaHPO_4 \times 2H_2O$  и  $\alpha$  – трикальцийфосфата  $Ca_3(PO_4)_2$ .

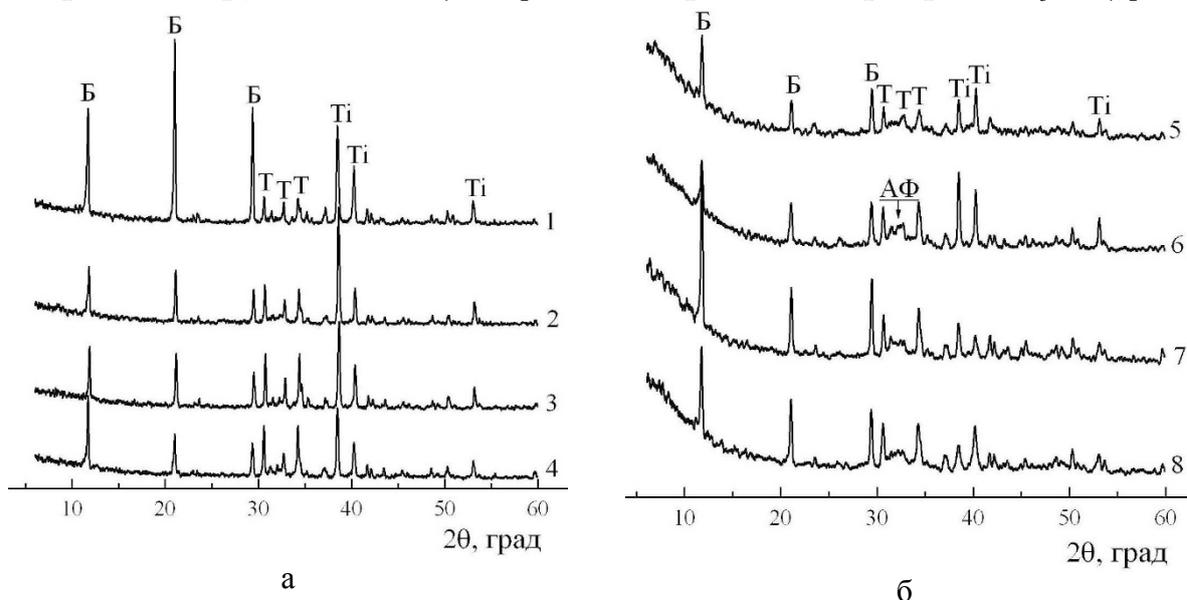


Рис. 1. Рентгенограммы кальцийфосфатных покрытий электроосажденных на титановой подложке в течение 5 мин (а) и 10 мин (б) при плотностях тока ( $\text{mA/cm}^2$ ): 1–20, 2–30, 3–40, 4–50, 5–50, 6–60, 7–70, 8–80 (Б – брусит, Т – трикальцийфосфат, АФ – аморфный фосфат кальция).

На рентгенограммах (см. рис. 1 б) осадков, полученных при повышении плотности тока до  $60\text{--}80\text{ мА/см}^2$  наблюдается уменьшение интенсивности пиков брушита, и в составе кальцийфосфатного покрытия появляется небольшое гало аморфного фосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ , предшественника гидроксиапатита. Установлено, что при малой плотности тока  $5\text{ мА/см}^2$  в течение  $5\text{ мин}$  образуется однофазное брушитное покрытие, причем увеличение времени осаждения до  $15\text{ мин}$  приводит к формированию фазы  $\alpha$ -трикальцийфосфата.

В процессе электроосаждения на титановой подложке масса кальцийфосфатных покрытий возрастает от  $5,5$  до  $29\text{ мг/см}^2$  пропорционально увеличению плотности тока от  $5$  до  $50\text{ мА/см}^2$  и времени осаждения до  $15\text{ мин}$ . При плотностях тока  $60\text{--}80\text{ мА/см}^2$  рост массы покрытия прекращается после  $10\text{ мин}$  осаждения вследствие формирования плотного диэлектрического слоя; далее кальцийфосфатный осадок образовывается в объеме электролитической ячейки.

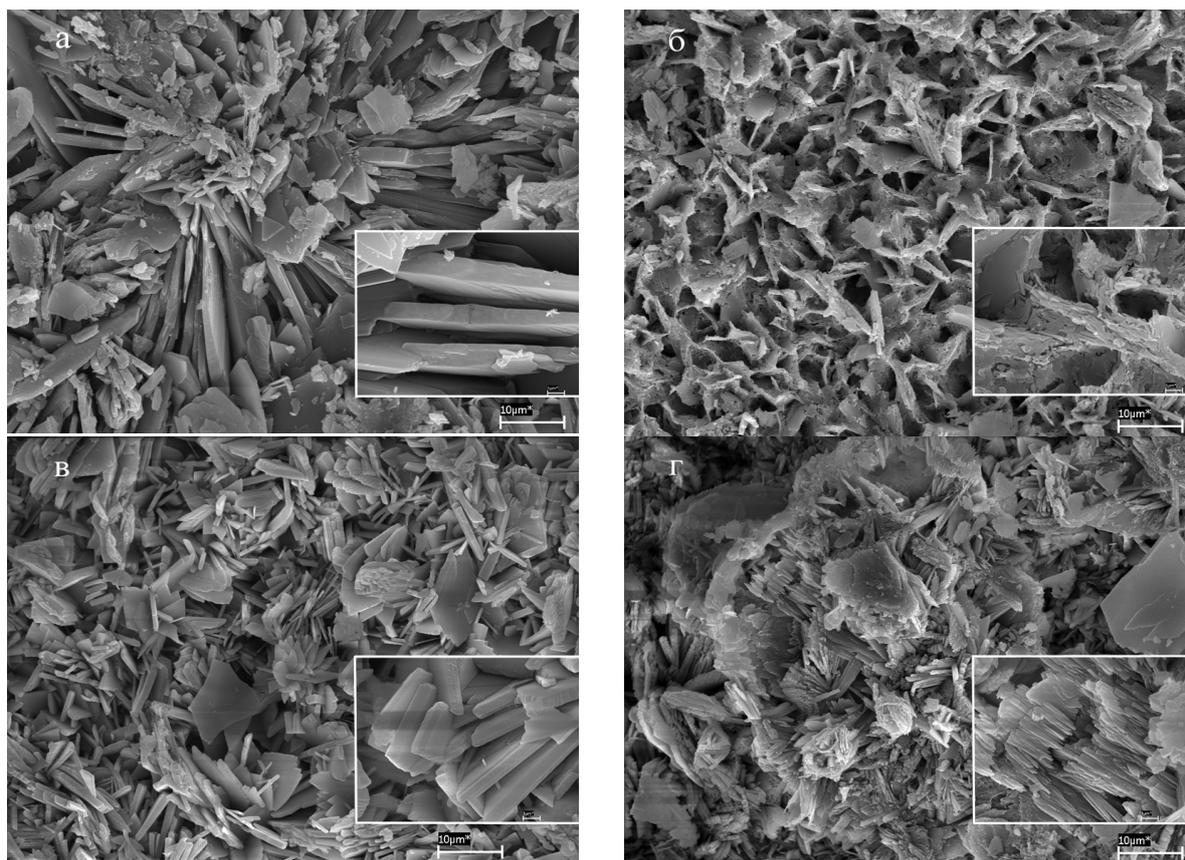


Рис. 2. СЭМ изображения кальцийфосфатных покрытий электроосажденных на титане в течение  $5\text{ мин}$  при плотностях тока ( $\text{мА/см}^2$ ): а –  $20$ , б –  $30$ , в –  $40$ , г –  $50$ .

На СЭМ изображениях видно (см. рис. 2), что на титановой подложке кальцийфосфатные покрытия представляют собой пористый

слой пластинчатых кристаллов, преимущественно ориентированных перпендикулярно подложке. При относительно небольшой плотности тока  $20-30 \text{ mA/cm}^2$  (см. рис. 2 а, 2 б) формируется наиболее пористое покрытие. Повышение плотности тока до  $50 \text{ mA/cm}^2$  приводит к формированию достаточно плотного покрытия (см. рис. 2 г), состоящего из конгломератов плотноупакованных пластинчатыми кристаллами толщиной около  $1 \text{ мкм}$ .

При электроосаждении на углеродную ткань масса кальцийфосфатных покрытий возрастает от  $28$  до  $70 \text{ мг/см}^2$ , а на углеродном войлоке – от  $77$  до  $306 \text{ мг/см}^2$  пропорционально увеличению плотности тока от  $5$  до  $20 \text{ mA/cm}^2$  и времени осаждения от  $5$  до  $20 \text{ мин}$ . В отличие от титановой подложки на углеродной с высокоразвитой поверхностью кальцийфосфатные покрытия формируются не только на поверхности подложки, но и в пористом объеме волокон.

Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что электроосажденные при относительно невысоких плотностях тока кальцийфосфатные покрытия на углеродной ткани представляют собой смесь брушита,  $\alpha$ -трикальцийфосфата и октакальцийфосфата  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$  – предшественника гидроксиапатита, фаза которого не образовывалась при осаждении на титановые подложки. На рентгенограмме (см. рис. 3 а) углеродной ткани с увеличением плотности тока до  $20 \text{ mA/cm}^2$  остается лишь один интенсивный рефлекс октакальцийфосфата.

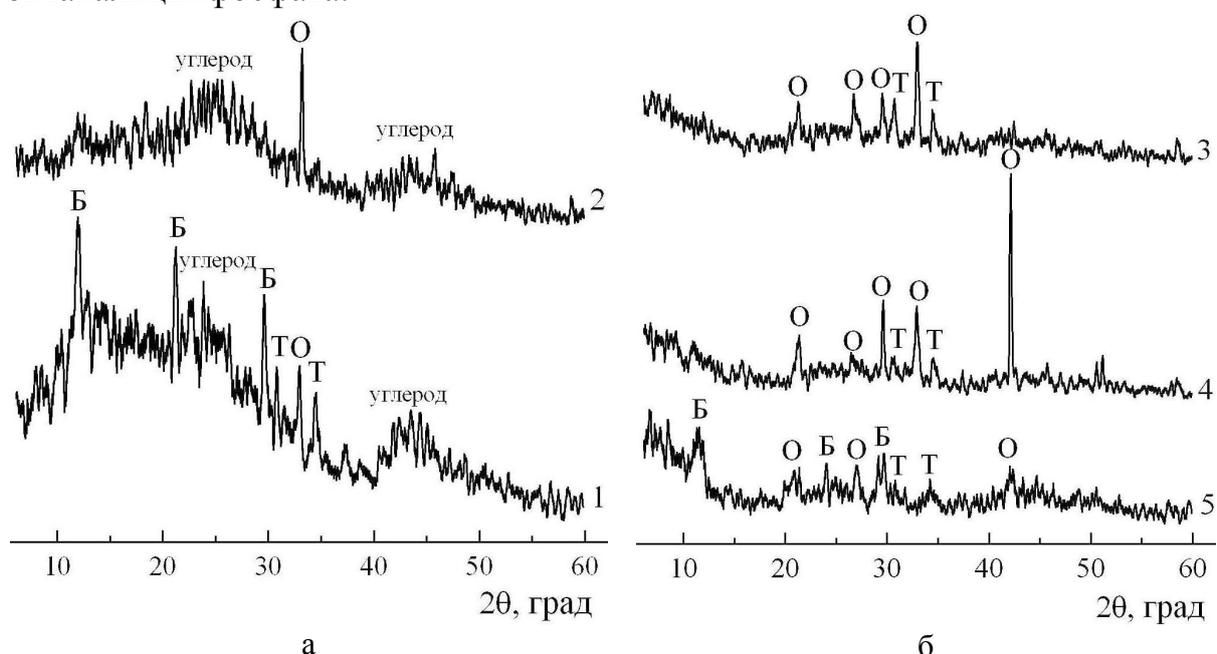


Рис. 3. Рентгенограммы кальцийфосфатных покрытий электроосажденных на углерод: ткань (а) и войлок (б) при плотностях тока ( $\text{mA/cm}^2$ ) / времени осаждения (мин): 1 –  $10/10$ ; 2 –  $20/10$ ; 3 –  $5/20$ ; 4 –  $10/20$ ; 5 –  $10/20$  (Б – брушит, Т – трикальцийфосфат, О – октакальцийфосфат).

На углеродном войлоке при низких плотностях тока осаждаются  $\alpha$ -трикальцийфосфат и октакальцийфосфат (см. рис. 3 б), а при плотности тока  $15 \text{ мА/см}^2$  их интенсивность уменьшается и появляется фаза брушита.

На СЭМ изображении кальцийфосфатного покрытия на углеродной ткани, электроосажденного при плотности тока  $20 \text{ мА/см}^2$  в течение 10 мин, видно образование скоплений пластинчатых кристаллов вокруг волокон ткани (см. рис. 4 а). На углеродном войлоке в процессе электроосаждения при плотности тока  $15 \text{ мА/см}^2$  в течение 15 мин формируются обширные скопления частиц фосфата кальция в объеме углеродного войлока (см. рис. 4 б), а не только вокруг отдельных волокон.

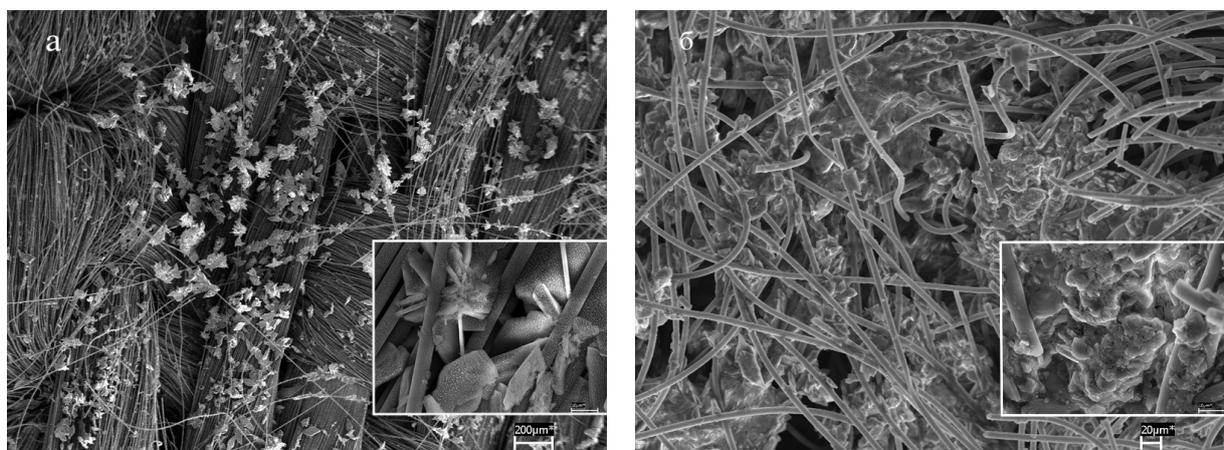


Рис. 4. СЭМ изображения кальцийфосфатных покрытий электроосажденных на углерод: ткань (а) при  $20 \text{ мА/см}^2 / 10 \text{ мин}$  и войлок (б) при  $15 \text{ мА/см}^2 / 15 \text{ мин}$ .

Таким образом, методом электрохимического осаждения при комнатной температуре и плотности тока  $5-80 \text{ мА/см}^2$  в течение  $5-20 \text{ мин}$  могут быть получены кальцийфосфатные покрытия на титановой и углеродных (ткань, войлок) подложках, в состав которых входят брушит,  $\alpha$ -трикальцийфосфат, а на углеродных подложках дополнительно присутствует фаза октакальцийфосфата. На титановой подложке при малых плотностях тока можно получать однофазное брушитное покрытие, а при высоких плотностях тока кроме брушита и  $\alpha$ -трикальцийфосфата образуется фаза аморфного фосфата кальция. Варьируя условия электроосаждения можно менять морфологию покрытия на титановой подложке от высокопористого, образованного пластинчатыми кристаллитами (при  $5-40 \text{ мА/см}^2$  в течение  $5-10 \text{ мин}$ ), до однородного плотного слоя ( $60-80 \text{ мА/см}^2$  в течение  $15-20 \text{ мин}$ ). Электроосажденные кальцийфосфатные покрытия на титановой и углеродных подложках, обогащенные предшественниками гидроксиапатита (аморфный фосфат кальция, октакальцийфосфат) можно использовать в качестве биопокровов на имплантатах для придания им биоактивных свойств.

### Библиографический список:

1. **Крутько, В.К.** Синтез, идентификация и определение примесей в биоактивном гидроксипатите / В.К. Крутько, Л.А. Лесникович, А.И. Кулак, И.В. Трофимова и др. // Химико-фармацевтический журнал. – 2006. – Т. 40. – № 8. – С. 48-51.
2. **Крутько, В.К.** Влияние способа дегидратации геля гидроксипатита на физико-химические свойства нанокристаллического ксерогеля / В.К. Крутько, А.И. Кулак, Л.А. Лесникович и др. // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – № 3. – С. 366-373.
3. **Dorozhkin, S.V.** Nano-sized and nanocrystalline calcium orthophosphates in biomedical engineering / S.V. Dorozhkin // Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering. – 2009. – V. 3. – P. 59-92.
4. **Патент 8281 Республика Беларусь, МПК<sup>7</sup> В 05D 7/24, А 61L 27/32.** Способ нанесения кальцийфосфатных покрытий / Л.А. Лесникович, В.К. Цубер, А.И. Кулак, И.В. Трофимова, Ю.Д. Коваленко, В.Л. Красильникова, О.Л. Сморяго, Л.В. Цедик; заявитель и патентообладатель ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси». – № а 20040206; опубл. 30.08.2006.
5. **Эппле, М.** Биоматериалы и биоминерализация / М. Эппле. – Томск: Издательство «Ветер», 2007. – 137 с.
6. **Yang, Y.** Effect of post-deposition heating temperature and the presence of water vapor during heat treatment on crystallinity of calcium phosphate coatings / Y. Yang, Куо-Нан Кима, С. Маули Агравал, Джо Л. Онг // Biomaterials. – 2003. – V. 24. – P. 5131-5137.
7. **Баринов, С.М.** Синтез компактных нанокристаллических пленок гидроксипатита / С.М. Баринов, Е.К. Белоногов, В.М. Иевлев и др. // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 412. – № 3. – С. 347-350.
8. **Nelea, V.** Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: comparative study / V. Nelea, С. Morosanu, M. Iliescu, I.N. Mihailescu // Applied Surface Science. – 2004. – V. 228. – I. 1-4. – P. 346-356.
9. **Cabañas, M.V.** Calcium phosphate coatings deposited by aerosol chemical vapour deposition / M.V. Cabañas, M. Vallet-Regí // Journal of Materials Chemistry. – 2003. – V. 13. – I. 3. – P. 1104-1107.
10. **Hirai, S.** Hydroxyapatite coating on titanium substrate by the sol-gel process / S. Hirai, K. Nishinaka, K. Shimakage, M. Uo, F. Watari // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 87. – N. 1. – P. 29-34.
11. **Wang, J.** Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: Physicochemical characteristics and cell attachment / J. Wang, P. Layrolle, M. Stigter, K. de Groot // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – I. 4. – P. 583-592.
12. **Цубер, В.К.** Электрохимическое осаждение кальцийфосфатных покрытий на поверхность стали / В.К. Цубер, А.И. Кулак, Е.Н. Крутько, А.П. Копыл // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2005. – № 4. – С. 35-38.
13. **Крутько, В.К.** Композиционные биоматериалы и покрытия на основе нанокристаллического гидроксипатита / В.К. Крутько, А.И. Кулак, Л.А. Лесникович, О.Н. Мусская, И.В. Трофимова // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2008. – № 4. – С. 100-105.
14. **Huang Suping** Effects of coatings on the mechanical properties of carbon fiber reinforced HAP composites / Huang Suping, Huang Baiyun, Zhou Kechao, Li Zhiyou // Materials Letters. – 2004. – V. 58. – I. 27-28. – P. 3582-3585.

УДК 621.9.048.7

## ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТАЛЛИЯ

Д.А. Крымшокалова, И.Б. Ашхотова, О.Г. Ашхотов

*Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М.Бербекова  
360004, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173  
oandi@rambler.ru*

**Аннотация:** В работе с использованием электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами исследована кинетика адсорбции кислорода на таллии для двух случаев – при непрерывном электронном облучении (100–1000 эВ) и без него в зависимости от времени выдержки в среде кислорода при парциальном давлении кислорода  $10^{-6}$  Торр и комнатной температуре.

**Ключевые слова:** экспозиция, электроны, энергия, спектроскопия, поверхность окисления, кинетика, облучение, хемосорбция, концентрация, монослой, таллий.

Известно [1], что таллий часто используется как эффективный катализатор различных органических реакций, а его оксиды служат промоторами. Применительно к таллию интерес еще был стимулирован открытием явления высокотемпературной сверхпроводимости в сложных слоистых таллийсодержащих оксидах [2]. Сравнительно недавно началось использование окиси таллия в качестве изолирующего диэлектрического слоя в современных технологических процессах при изготовлении микросхем. К этому следует добавить, что для нетермической активации физико-химических процессов в технологии микро- и нанoeлектроники используются воздействия различных излучений и полей, но чаще используется метод локального воздействия коротковолнового излучения, а именно электронного [3].

Из изложенного следует, что проведение исследований кинетики адсорбции кислорода на металлическом таллии при одновременной бомбардировке низкоэнергетическими (100–1000 эВ) электронами является важной задачей, позволяющей решить многие проблемы физики поверхности и материаловедения.

В качестве спектрального метода анализа поверхности нами использовались электронная оже-спектроскопия (ЭОС) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) с энергоанализатором «цилиндрическое зеркало» [4].

Для исследования был приготовлен образец таллия чистотой 99,99 ат. % размером  $10 \times 10 \times 1$  мм, который вырезался скальпелем из массивного куска. Полученный образец загружался с помощью системы шлюзования в камеру спектрометра поверхности, где подвергался ионной обработке ( $Ar^+$ , 600 эВ,  $10$  мкА/мм<sup>2</sup>) в течение 100 мин., до тех пор пока на спектрах оставались только пики, обусловленные оже-переходами таллия.

После травления поверхности ионами аргона выдержка образца при остаточном давлении  $10^{-10}$  Torr со временем (1–2 часа) приводила к заметному росту концентрации кислорода (до 10 ат. %, см. рис. 1).

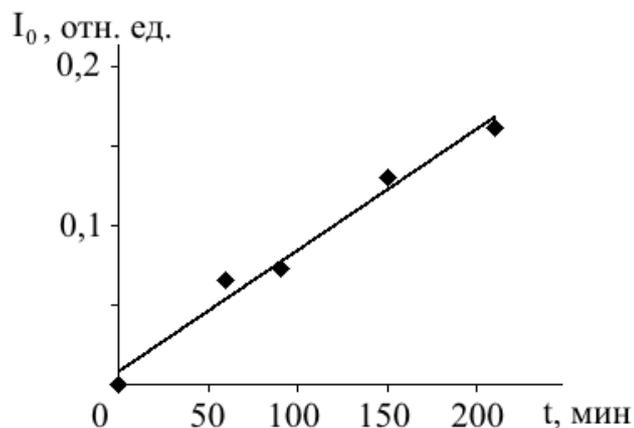


Рис. 1. Интенсивность оже-пика кислорода  $KL_1L_{2,3} - 503$  эВ в зависимости от времени выдержки в сверхвысоком вакууме ( $10^{-10}$  Torr) после локального ионного травления.

В этом случае адсорбция из остаточной среды исключалась, так как в подобном вакууме даже при стопроцентной аккомодации время адсорбции монослоя из остаточной среды составляет более 3 часов [5], поэтому был сделан вывод, что адсорбированный кислород мигрирует из необлученных участков на чистую поверхность. Для исключения миграционных процессов во время очистки поверхности ионный луч  $Ar^+$  сканировали по всей поверхности образца.

После ионной очистки поверхности и отжига при  $250^\circ\text{C}$  образец подвергался экспозиции в среде чистого сухого кислорода в камере спектрометра. Чистота кислорода контролировалась масс-спектрометром. Остаточное давление в рабочей камере до напуска кислорода было  $10^{-10}$  Torr. Для получения газовой среды с требуемым парциальным давлением в рабочую камеру через регулируемый цельнометаллический натекатель при работающих насосах напускался кислород, давление которого измерялось ионизационным манометром ВИ-14. Экспозиция в среде кислорода рассчитывалась, исходя из времени выдержки (в секундах) при давлении кислорода  $10^{-6}$  Torr, и варьировалась в пределах 0–5000 Лэнгмюр.

Температура поверхности образца во всех экспериментах была комнатной. При ионном травлении  $Ar^+$ , во время записи спектров Оже и при электронном облучении с максимальной энергией  $E = 1000$  эВ температура образца не поднималась более чем на 2 град.

Вначале нами были изучены оже- и ХПЭ спектры от атомарно-чистой поверхности таллия после ее выдержки на воздухе и в кислородной

среде при атмосферном давлении, а также после экспозиции при парциальном давлении кислорода  $10^{-6}$  Torr с включенным/выключенным стимулирующим электронным пучком.

По данным [6] для таллия характерен дублет оже-пикув  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  с неразрешенным по энергии пиком – 84,0 эВ. Спектры, полученные нами, согласуются с этими результатами, но для атомарно-чистой поверхности таллия оже-пики, обусловленные переходами  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ , регистрировались с энергиями 80,6, 84,0 эВ. Также наблюдались пики поверхностного и объемного плазмонов при энергиях 75,7, 72,2 эВ, то есть плазмонные потери на оже-электронах составили 8,3 и 11,8 эВ соответственно (см. рис. 2 а).

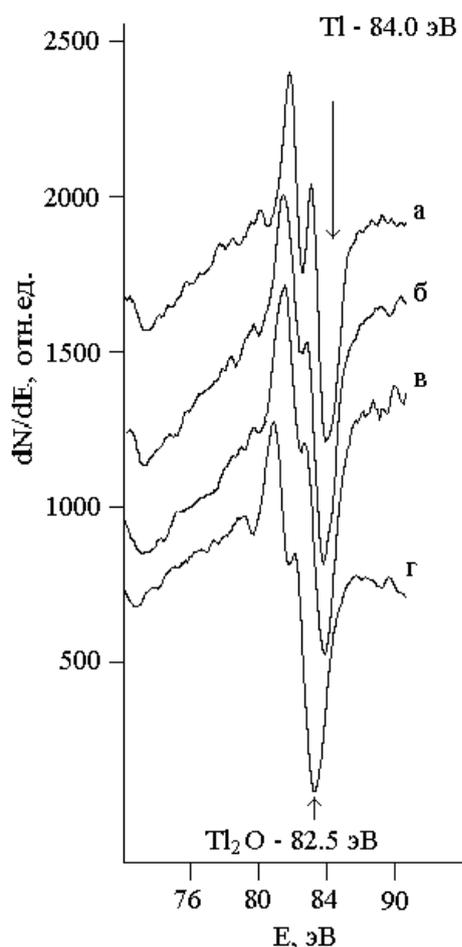


Рис. 2. Оже-спектры таллия при комнатной температуре: а – для атомарно-чистой поверхности, б – после экспозиции в среде кислорода 600 Лэнгмюр, в – после экспозиции в среде кислорода 1200 Лэнгмюр, г – после выдержки в среде кислорода при атмосферном давлении 5 мин.

После адсорбции кислорода дублет  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  практически не разрешался, поэтому при изучении кинетики анализировали только оже-

пик таллия – 84,0 эВ. Экспозиция таллия в кислороде до 600 Лэнгмюр приводила к смещению этого пика до 83,7 эВ (см. рис. 2 б), дальнейшая выдержка ~1200 Лэнгмюр сдвигала пик до 83,0 эВ (см. рис. 2 в), а для таллия, окисленного в среде кислорода при атмосферном давлении в течение 5 мин., энергетическое положение пика  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  было 82,5 эВ (см. рис. 2 г). Аналогично смещались пики плазменных потерь.

Таблица 1. Энергетическое положение оже- и пиков плазменных потерь таллия в зависимости от времени экспозиции в кислороде без электронной стимуляции адсорбции

| Экспозиция в $O_2$ , мин. | $h\omega_v$ , эВ | $h\omega_s$ , эВ | $N_7O_{4,5}O_{4,5}$ , эВ | $N_6O_{4,5}O_{4,5}$ , эВ |
|---------------------------|------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0                         | 72,2             | 75,7             | 80,6                     | 84,0                     |
| 10 ( $10^{-6}$ Torr)      | 70,8             | 74,1             | 80,5                     | 83,7                     |
| 20 ( $10^{-6}$ Torr)      | 70,6             | 73,8             | 80,2                     | 83,0                     |
| 5 (760 Torr)              | 69,4             | 72,4             | 78,5                     | 82,5                     |

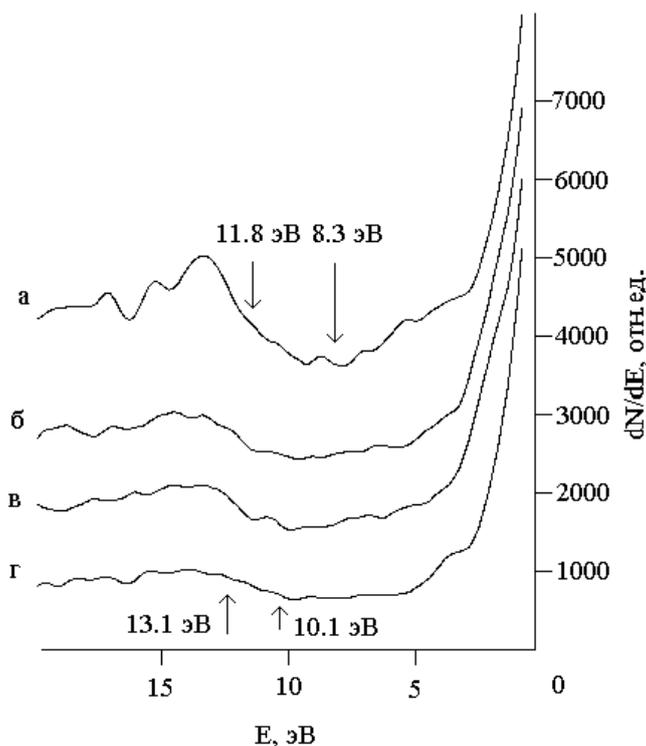


Рис. 3. Спектры характеристических потерь энергии первичными электронами: а – для атомарно-чистой поверхности, б – после экспозиции в среде кислорода 600 Лэнгмюр, в – после экспозиции в среде кислорода 1200 Лэнгмюр, г – после выдержки в среде кислорода при атмосферном давлении 5 мин.

Оже-спектры с поверхности таллия, экспонированной в среде кислорода ( $10^{-6}$  Torr) с одновременным облучением медленными (100–1000 эВ) электронами, также характеризуются слабым разрешением пиков плазменных потерь, дублета  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ , и сдвигом последнего на

1,0 эВ. Как и при оже-анализе, на спектрах характеристических потерь энергии регистрировались пики поверхностных и объемных плазмонных потерь для атомарно-чистой и окисленной поверхности таллия (см. рис. 3). Остальные пики связаны с объемными межзонными переходами и переходами из заполненных поверхностных состояний.

Известно [7], что таллий – самый тяжелый из элементов III группы, однако отличается по своим химическим свойствам от других членов этой группы тем, что он может быть одновалентным в соединениях в дополнение к более распространенному трехвалентному состоянию. Стабильность одновалентного состояния  $Tl$  связана с так называемым «эффектом инертной пары» из  $6s^2$  электронной конфигурации, то есть  $6s$ -электроны слабо участвуют в химической связи. Это своеобразное химическое свойство  $Tl$  сродни щелочным металлам или  $Ag$ .

Контакт с кислородом при атмосферном давлении по данным [1] приводит в основном к образованию низшего окисла  $Tl_2O$  с некоторым количеством  $Tl_2O_3$ . При температуре  $1000^\circ C$  наблюдается переход  $Tl_2O_3$  (тв.)  $\rightarrow Tl_2O$  (тв.) +  $O_2$ . Промежуточный окисел  $Tl_4O_3$ , обладающий полупроводниковыми свойствами, получают, нагревая смесь окиси таллия с закисью, карбонатом и металлическим таллием. Из этого следует, что в вакууме можно наблюдать либо  $Tl_2O_3$ , либо  $Tl_2O$ . Последний вариант в нашем случае предпочтителен, так как обычно закиси образуются в начальный период окисления элемента кислородом или в том случае, когда кислорода для образования высшего окисла недостаточно. Чтобы убедиться в этом мы проанализировали оже-спектры, полученные при разных экспозициях кислорода с электронным облучением и без него до  $100^\circ C$  и выше, когда  $Tl_2O_3$  преобразуется в  $Tl_2O$ , предполагая, что подобный переход должен повлиять на оже- или ХПЭЭ-спектры.

Эксперименты показали, что спектры при всех температурах эксперимента были практически одинаковыми, как по энергетическому положению пиков, так по их профилю и амплитуде. Следует также отметить, что при электронной стимуляции в интервале энергий электронов  $100-1000$  эВ, происходит изменение соотношения интенсивностей пиков кислорода и таллия, причем состав становится близким к стехиометрическому, характерному для  $Tl_2O(+1)$ . При изучении кинетики основное внимание было сосредоточено на измерении амплитуды и энергии основных пиков  $Tl$  и кислорода на оже-спектрах. Эти эксперименты всегда начинали с атомарно-чистой поверхности таллия. В первую очередь, мы изучили кинетику адсорбции ( $10^{-6}$  Torr) без электронного облучения. В этом случае количество кислорода на поверхности не превышало 5 ат. %. Кривая 2 на рис. 4 получена для

случая, когда экспонирование проводили с электронным пучком заданной энергии. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что бомбардировка поверхности электронами стимулирует адсорбционные процессы, причем концентрация кислорода возрастала до  $\sim 15 \text{ ат. } \%$ . Анализ кинетических кривых, полученных при разных энергиях электронов в интервале 100–1000 эВ, показал, что стимулирующее влияние электронов не изменяется в указанном интервале энергий.

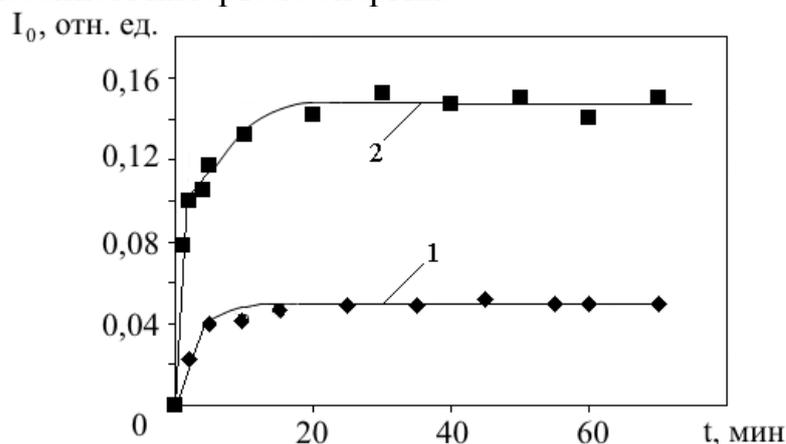


Рис. 4. Приведенные интенсивности (кривые 1,2) оже-пиков кислорода ( $KL_1, L_{2,3}$  – 500 эВ) в зависимости от экспозиции в кислороде: кривая 1 – без электронной стимуляции, кривая 2 – при стимуляции адсорбции электронами с  $E = 800 \text{ эВ}$ ,  $80 \text{ мкА}$ .

Кривые на рис. 4, характеризующие адсорбцию кислорода со стимуляцией и без электронной стимуляции, имеют три участка – линейного роста, переходной области и насыщения. Наблюдаемые изломы можно связать с этапами окисления, так как положению изломов соответствуют различные энергетические сдвиги пика  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  таллия. Если первый излом для обоих случаев (кривые 1, 2) наблюдается при 200–300 Лэнгмюр (смещение пика  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  на 0,2–0,5 эВ), то второй – при экспозиции в среде кислорода 1200 Лэнгмюр (смещение пика  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  на 1,0 эВ), а с электронной стимуляцией ( $E = 800 \text{ эВ}$ ) при 600 Лэнгмюр (пик  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  смещался на 1,0 эВ). Очевидно, что подобные сдвиги обусловлены химическим окружением на поверхности. Первый излом можно объяснить завершением хемосорбции монослоя кислорода, а второй соответствует верхнему пределу промежуточного нестехиометрического слоя окиси таллия. За вторым изломом начинается образование тонкого  $Tl_2O$ , отличного, однако, от объемного оксида таллия. По нашим данным, и при облучении, и в «беспучковом» образце, рост окисного слоя останавливается на этом этапе, если экспонировать таллий в среде кислорода с парциальным давлением в изученном интервале  $10^{-6} - 10^{-3} \text{ Торр}$ . Объемноподобный же окисный слой образуется только на

воздухе или кислородной среде при атмосферном давлении, когда химический сдвиг дублета таллия достигает 1,5 эВ. Более подробное обсуждение для различных состояний окисления имеется в [8] на примере оксидов кремния. В частности, оже-анализ в [8] ясно показывает, что на каждом этапе окисления наблюдается смещение пиков в оже-спектрах в сторону меньших энергий. Существование нестехиометрического слоя окиси, также как тонкого слоя  $SiO_2$  отличного от объемного  $SiO_2$  подтверждается в [9].

Весь процесс ЭСА на таллии, рассмотренный в настоящей работе, очень близок к таковому при окислении индия [10], однако существуют отличия, связанные с тем, что образование объемноподобного  $Tl_2O$  в сверхвысоком вакууме вообще не наблюдается, а насыщение по сигналу закиси  $Tl_2O$  наблюдается при значениях доз выдержки в два раза больших. В отличие от индия для таллия эффект электронной стимуляции наблюдается начиная с низких энергий около 100 эВ.

### Библиографический список:

1. **Рыбаков, Б.Н.** Влияние природы электрода на скорость реакции восстановления анионов / Б.Н. Рыбаков, Г.В. Маслова, Д.И. Залкинд // Защита металлов. – 1970. – № 6. – С. 444-448.
2. **Morris, D.E.** Synthesis of high quality thallium superconductors at elevated oxygen pressure / D.E. Morris, M.R. Chandrachud, A.P.V. Sinha // Physica C: Superconductivity. – 1991. – V. 175. – I. 1-2. – P. 156-164.
3. **Чистяков, Ю.Д.** Физико-химические основы технологии микроэлектроники / Ю.Д. Чистяков, Ю.П. Райнова. – М.: Металлургия, 1979. – 408 с.
4. **Зашквара, В.В.** Электрический энергоанализатор на основе цилиндрического зеркала / В.В. Зашквара, В.С. Редкин, В.Е. Масыгин, М.Г. Маратканова // Известия АН Каз.ССР. – 1979. – № 6. – С. 89-90.
5. **Бриггс, Д.** Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Д. Бриггс, М. Сих. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
6. **Davis, L.E.** Handbook Auger electron spectroscopy / L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg et al. – 2nd ed. – Minnesota: Physical Electronics Industries, Eden Prairie, 1976.
7. **Большаков, К.А.** Химия и технология редких и рассеянных элементов Ч. 1 / К.А. Большаков. – М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.
8. **Lang, V.** AES study of silicon bonding states during oxidation of  $Si(111)$  / V. Lang, P. Schooller, B. Carriere // Surface Science. – 1980. – V. 99. – I. 1. – P. 103-111.
9. **Meyer, F.** The adsorption of oxygen on a clean silicon surface / F. Meyer, J.J. Vrakking // Surface Science. – 1973. – V. 38. – I. 1. – P. 275-281.
10. **Ашхотов, О.Г.** Влияние электронного облучения на процесс окисления индия / О.Г. Ашхотов, Д.А. Крымшокалова, И.Б. Ашхотова // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – Вып. 5. – С. 103-106.

УДК 535.211

## СТАЦИОНАРНЫЙ ТЕРМОЛИНЗОВЫЙ ОТКЛИК НАНОЖИДКОСТИ

А.И. Ливашвили, Г.Д. Иванова, В.К. Хе

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

**Аннотация:** Проанализирована двумерная нестационарная термодиффузия в двухкомпонентной жидкофазной среде в поле гауссова пучка излучения. Получено выражение для термолинзового отклика среды в однолучевой схеме.

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

Метод тепловой линзы широко используется в термооптической спектроскопии, в оптической диагностике материалов [1-3]. В жидких двухкомпонентных средах термолинзовый отклик имеет свои особенности, поскольку кроме обычного теплового отклика, связанного с тепловым расширением среды, здесь могут возникать концентрационные потоки, обусловленные явлением термодиффузии (эффекта Соре) [3-6]. При этом перераспределение концентрации компонент в неоднородном световом поле приводит к соответствующему изменению показателя преломления (и поглощения) среды. В работе [7] приведен расчет динамики термолинзового отклика с учетом эффекта термодиффузии. Использование в этой работе решения одномерной диффузионной задачи не является корректным для расчета двумерной (цилиндрической) линзы.

Целью данной работы является теоретический анализ термодиффузионного вклада в формирование линзы в двухкомпонентной среде под действием гауссова пучка излучения в ограниченной кювете.

Рассмотрим однолучевую термолинзовую схему (см. рис. 1). На кювету с двухкомпонентной средой (наножидкостью) падает гауссов пучок излучения. Для определения величины термодиффузионной линзы рассмотрим систему балансных уравнений, описывающих процессы, возникающие при воздействии светового поля с бинарной смесью [5]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T + \frac{\alpha I_1}{c_p \rho} \exp(-r^2/r_1^2), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + D_T \operatorname{div}[C(1-C) \nabla T]. \quad (2)$$

Здесь приняты следующие обозначения:  $T$  – температура среды,  $C(r, t)$  – массовая концентрация частиц,  $a = \chi(c_p \rho)^{-1}$ ,  $\chi$  – коэффициент теплопроводности среды,  $c_p, \rho$  – соответственно удельные теплоемкость и плотность жидкости,  $\alpha$  – коэффициент поглощения излучения,  $I_0$  и  $r_0$  – соответственно интенсивность света на оси пучка и диаметр светового

пучка в области перетяжки ( $I_1$  и  $r_1$  – те же параметры в центре кюветы),  $D$  и  $D_T$  – коэффициенты диффузии и термодиффузии.

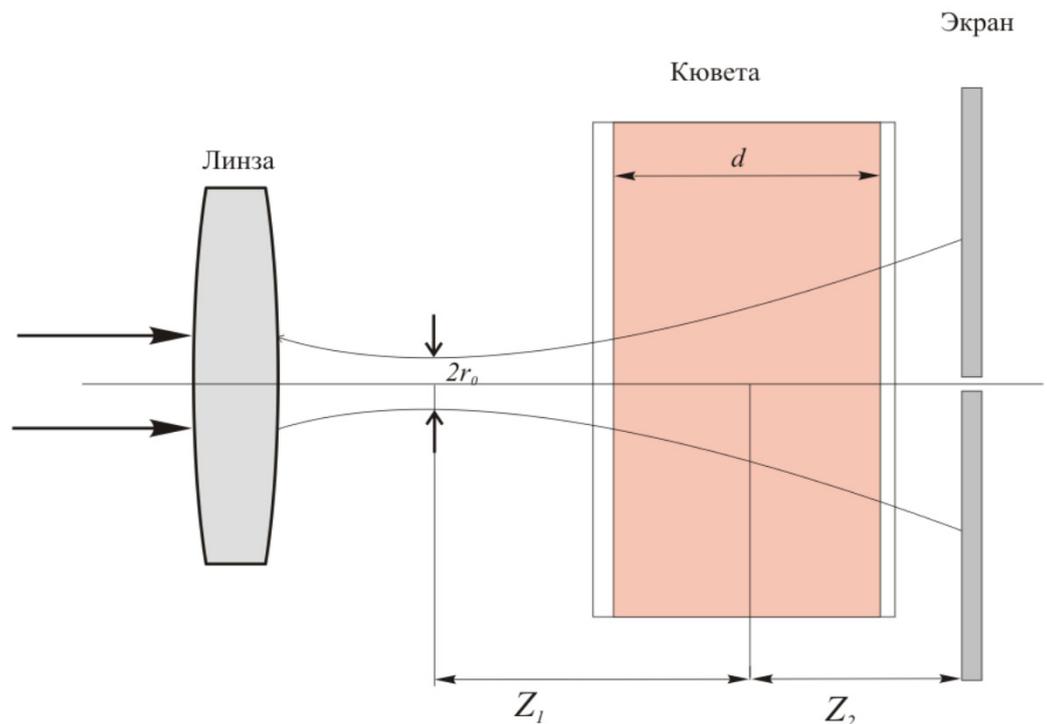


Рис. 1. Однолучевая термолинзовая схема.

Будем рассматривать случай малых концентраций ( $C \ll 1$ ) и малых ее изменений, что позволяет представить искомую концентрацию в виде суммы невозмущенной части  $C_0$  и возмущенной  $C_N$ :

$$C(r,t) = C_0 + C_N(r,t) = C_0(1 + C'(r,t)), \quad C'(r,t) = \frac{C_N(r,t)}{C_0} \ll 1. \quad (3)$$

В дальнейшем принимается, что температурное поле в системе устанавливается быстрее, чем распределение концентрации частиц. Это позволяет решать задачу в условиях стационарной температуры [8]. В результате возникает задача:

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D \nabla^2 C' - \xi \exp(-r^2/r_1^2), \quad 0 \leq r \leq R, \quad (4)$$

$$C'(r,0) = 0, \quad \left. \frac{\partial C'}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad C'(R,t) = 0, \quad (5)$$

где  $\xi = \frac{\alpha_0 I_1 D_T}{\chi}$ ,  $R$  – радиус цилиндрической кюветы. Решение задачи (4)-(5)

можно получить с помощью соответствующей функции Грина:

$$C'(r,t) = -\frac{r_1^2}{D} \xi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\mu_n r/R)}{\mu_n^2 J_1^2(\mu_n)} \exp(-\mu_n^2 r_1^2 / 4R^2) [1 - \exp(-D \frac{\mu_n^2}{R^2} t)], \quad (6)$$

где  $\mu_n$  – табулированные положительные корни уравнения  $J_0(\mu) = 0$ ,  $J_n$  – функция Бесселя  $n$ -го порядка.

Для стационарного режима имеем асимптотику (при  $t \rightarrow \infty$ ) из (6)

$$C'(r, \infty) = -\frac{r_1^2}{D} \xi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\mu_n r/R)}{\mu_n^2 J_1^2(\mu_n)} \exp(-\mu_n^2 r_1^2 / 4R^2). \quad (7)$$

Полученные результаты позволяют вычислить фокусное расстояние концентрационной линзы, сформированной в слое среды толщиной  $d$ :

$$F_0 = -\frac{2\lambda}{dC_0(n_l - n_p)\alpha I_1 S_T}, \quad (8)$$

где  $n_l, n_p$  – показатели преломления вещества соответственно жидкости и частиц,  $\lambda$  – длина световой волны и  $S_T = D_T / D$  – коэффициент Соре.

Термолинзовый сигнал  $\mathcal{G}_c(t)$  показывает изменение интенсивности, регистрируемое фотоприемником за экраном:

$$\mathcal{G}_c(t) = \frac{I(t) - I(0)}{I(0)}. \quad (9)$$

Интенсивность на фотоприемнике [10]

$$I(t = \infty) = I(0) \left\{ \left[ 1 + \frac{\pi r_1^2}{2\lambda_p F_0} \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{2V}{3 + V^2} \right) \right]^2 \right\}, \quad (10)$$

где  $V = \frac{Z_1}{\pi r_0^2 / \lambda} + \frac{\pi r_0^2 / \lambda}{Z_2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{\pi r_0^2 / \lambda} \right)^2 \right]$ ,  $Z_1, Z_2$  – расстояние от центра кюветы до перетяжки гауссова пучка и до экрана соответственно (см. рис. 1),  $F_0$  – стационарное фокусное расстояние термолинзы.

Зная величину фокуса концентрационной линзы, можно получить величину стационарного термолинзового сигнала:

$$\mathcal{G}_c = \left[ 1 + \frac{\pi r_1^2}{2\lambda F_0} \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{2V}{3 + V^2} \right) \right]^2 - 1. \quad (11)$$

Таким образом, в работе получено выражение для стационарного термолинзового отклика двухкомпонентной среды, обусловленного термодиффузией. Результаты представляют интерес для термолинзовой спектроскопии многокомпонентных сред [8-13], оптической диагностики, а также нелинейной адаптивной оптики [14-15].

### Библиографический список:

1. Там, Э.Э. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Э.Э. Там, Р.Р. Бердж, Х.Л. Фанг и др. / под ред. Д. Клайджера. – М.: Мир, 1986. – 520 с.
2. Гришко, В.И. Лазерная аналитическая термооптическая спектроскопия / В.И. Гришко, В.П. Гришко, И.Г. Юделевич. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1992. – 322 с.

3. **Иванов, В.И.** Термолинзовая спектроскопия двухкомпонентных жидкофазных сред / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, В.К. Хе // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2011. – № 4. – С. 39-44.
4. **Vicary, L.** Pump-probe detection of optical nonlinearity in water-in-oil microemulsion/ L. Vicary // Philosophical Magazine Part B. – 2002. – V. 82. – I. 4. – P. 447-452.
5. **Иванов, В.И.** Самовоздействие гауссова пучка в жидкофазной микрогетерогенной среде / В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, А.И. Ливашвили, К.Н. Окишев // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 5. – С. 23-24.
6. **Доронин, И.С.** Термодиффузия наночастиц в жидкости / И.С. Доронин, Г.Д. Иванова, А.А. Кузин, К. Н. Окишев // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6. – С. 238-242.
7. **Cabrera, H.** A thermal lens model including the Soret effect / H. Cabrera, E. Sira, K. Rahn, M. Garcia-Sucre // Applied physics letters. – 2009. – V. 94. – I. 5. – P. 051103-1-051103-3.
8. **Иванов, В.И.** Самовоздействие гауссова пучка излучения в слое жидкофазной микрогетерогенной среды/ В.И. Иванов, А.И. Ливашвили // Оптика атмосферы и океана. – 2009. – Т. 22. – № 8. – С. 751-752.
9. **Иванов, В.И.** Термоиндуцированное самовоздействие гауссова пучка излучения в жидкой дисперсной среде / В.И. Иванов, А.А. Кузин, А.И. Ливашвили // Вестник Новосибирского государственного ун-та. Серия «Физика». – 2010. – Т. 5. – № 1. – С. 5-8.
10. **Shen, J.** A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry / J. Shen, R.D. Lowe, R.D. Snook // Chemical Physics. – 1992. – V. 165. – I. 2-3. – P. 385-396.
11. **Иванова, Г.Д.** Исследование явлений массопереноса в бинарных средах термографическим методом / Г.Д. Иванова, С. И. Кирюшина, А.А. Кузин // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. [www.science-education.ru/116-12579](http://www.science-education.ru/116-12579).
12. **Иванов, В.И.** Термодиффузионный механизм нелинейного поглощения суспензии наночастиц / В.И. Иванов, С.В. Климентьев, А.А. Кузин, А.И. Ливашвили // Оптика атмосферы и океана. – 2010. – Т. 23. – № 2. – С. 106-107.
13. **Иванов, В.И.** Влияние термодиффузии на термолинзовый отклик жидкофазной дисперсной среды / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, В.К. Хе // 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, 2013. – Вып. 5. – С. 112-115.
14. **Иванов, В.И.** Термодиффузионный механизм записи амплитудных динамических голограмм в двухкомпонентной среде / В.И. Иванов, К.Н. Окишев // Письма в журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – № 22. – С. 22-25.
15. **Иванов, В.И.** Обращение волнового фронта при четырехволновом смешении непрерывного излучения в условиях сильного самовоздействия / В.И. Иванов, А.И. Илларионов и др. // Письма в журнал технической физики. – 1997. – Т. 23. – № 15. – С. 60-63.

УДК 539.21+539.24

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ $Cu - Fe$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

А.В. Лукьянов<sup>1</sup>, А.А. Чуракова<sup>1,2</sup>, А.В. Ганеев<sup>1</sup>, В.Д. Ситдинов<sup>1</sup>,  
Д.В. Гундеров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет  
450000, Уфа, ул. Карла Маркса, 12

<sup>2</sup> Институт физики молекул и кристаллов РАН  
450000, Уфа, просп. Октября, 71  
alexlukjanov@yandex.ru

**Аннотация:** Исследовано влияние интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на микроструктуру сплава  $Cu - Fe$  36% вес. Исходный сплав  $Cu - Fe$ , имел дендритную структуру с длиной дендритов до 100 мкм. В результате ИПДК (20 оборотов наковален при 400°C) происходит измельчение дендритов  $a - Fe$ , и формирование микроструктуры с однородно распределенными в медной матрице включениями  $Fe$  размером от 0,1 до 5 мкм. Последующий отжиг при температуре 700°C в течении 1 часа приводит к некоторому укрупнению частиц фазы  $a - Fe$  по сравнению с состоянием после ИПДК, однако дендритная структура, характерная для литого сплава, не восстанавливается, а остается дисперсной, с размером частиц фазы  $a - Fe$  менее 20 мкм. В результате ИПДК произошло увеличение микротвердости сплава с исходных 1800 до 4000 МПа. Последующий отжиг при  $T = 700^\circ C$  привел к снижению микротвердости до 2700 МПа, однако это значение в 1,5 раза выше, чем в исходном литом состоянии.

**Ключевые слова:** нанокompозит, интенсивная пластическая деформация кручением, сплав  $CuFe$ .

Свойства сплава помимо состава определяются его микроструктурой. Эффективным методом трансформации и измельчения микроструктуры является интенсивная пластическая деформация (ИПД) [1]. В настоящее время в мире наиболее популярны два метода ИПД: равноканальное угловое прессование (РКУП) и интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК), которое позволяет достичь наиболее высоких степеней деформации ( $e > 2-4$ ) без разрушения заготовки в условиях квазигидростатического давления [1]. Ранее с использованием ИПДК были получены однородные ультрамелкозернистые (УМЗ) и наноструктурные (НС) состояния в таких металлических материалах, как  $Cu$ ,  $Ni$  [2-4],  $Fe$  [5, 6], сталь [7, 8], магниевые [9], алюминиевые и титановые сплавы [10-12].

Объектом исследования в настоящей работе являются сплавы системы  $Cu - Fe$ . Интерес к этим сплавам продиктован их возможным применением в качестве малорасходуемых анодов при производстве алюминия [13]. Медь и железо слаборастворимы друг в друге, на фазовой

диаграмме  $Cu-Fe$  в широком диапазоне концентраций присутствует двухфазная область (см. рис. 1). При охлаждении расплава данные сплавы кристаллизуются с формированием грубой дендритной структуры (матрица ГЦК меди и дендриты  $\alpha-Fe$ ). Формируемая при литье дендритная микроструктура данных сплавов снижает коррозионную стойкость данных сплавов при электролизе в расплаве глинозема.

Научная идея применения ИПД к сплавам  $Cu-Fe$  основана на результатах исследований закономерностей структурных и фазовых превращений, происходящих в различных металлах, сплавах в условиях ИПД [1]. В частности, в процессе ИПД кручением металлов и сплавов, помимо формирования УМЗ и наноструктурных состояний происходит повышение метастабильности, изменение фазового состава, растворение фаз, формирование пересыщенных твердых растворов или разупорядочение [1]. Поскольку ИПД приведет к трансформации исходной дендритной микроструктуры сплавов  $Cu-Fe$ , можно предположить, что это повысит коррозионную стойкость сплавов и эффективность их работы в качестве анодов. Целью настоящей работы являлся анализ изменения микроструктуры и фазового состава сплава  $Cu-36\%Fe$  в процессе ИПДК.

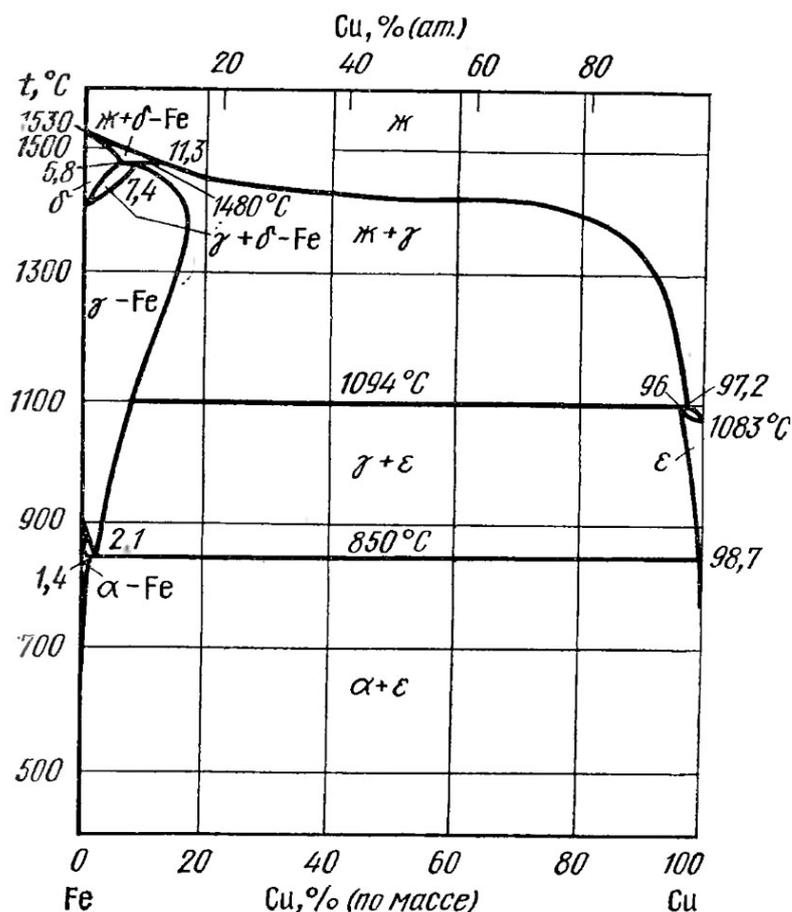


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы железо-медь.

В настоящей работе, образцы литого сплава  $Cu-36\%Fe$  (вес.) диаметром 10 мм и толщиной 1,5 мм, были подвергнуты ИПДК на бойках с канавкой с числом оборотов 10 и 20 при температуре 400°C при давлении 6 ГПа. Сдвиговая деформация при этом в краевой части образца составила  $\gamma \sim 450$  и 960 соответственно. Термическую обработку образцов после ИПДК производили в вакуумной печи при температуре 700°C в течение 1 часа (данная температура является минимально возможной температурой работы электролизера и анодов при производстве алюминия). Для структурных исследований поверхность образцов полировалась, а затем подвергалась травлению смесью кислот 50% $HNO_3$ , 50% $HCl$ . Исследования структуры проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6490LV Jeol в режиме обратноотраженных электронов и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для ПЭМ исследований вырезались образцы в виде дисков диаметром 3 мм из краевой части ИПДК-заготовки, механически утонялись до толщины 150 мкм и затем полировались методом ионного утонения на приборе Jeol Ion Slicer при 5 кВ. Средние размеры структурных элементов, а также долю фаз оценивали по 60–200 измерениям. РСА исследования были выполнены на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Съёмка образцов проводилась с использованием  $CuK_\alpha$  – излучения (40 кВ, 30 мА). Рентгенограмма снималась с шагом сканирования 0,02° и временем экспозиции в каждой точке 3 сек. Микротвердость  $H_v$  определяли на приборе Buehler «Micromet 5101».

Микроструктура литого сплава  $Cu-Fe$  неоднородна, представлена матрицей  $Cu$  и распределенными в ней столбчатыми кристаллами  $Fe$  с четко выраженным дендритным рельефом (см. рис. 2). Для описания структуры литого сплава были проведены измерения таких параметров, как средняя длина и ширина основных дендритов фазы  $\alpha-Fe$ , средняя длина и ширина «ветвей» дендритов, средние размеры равноосных зерен фазы  $\alpha-Fe$ . Длина главных осей дендритов превышала 100 мкм и ширина составила около 10 мкм. От основных осей дендритов отходят «ветви» длиной до 30 мкм и шириной 7-10 мкм. Помимо основных дендритов  $Fe$ , имеющих «скелетную» форму, наблюдаются равноосные включения размером 5-10 мкм.

Интенсивная пластическая деформация кручением привела к существенным изменениям в структуре сплава  $Cu-Fe$ . В результате ИПДК дендриты дробятся и измельчаются. Согласно РЭМ изображениям полученного при увеличении 1000 раз, после ИПДК 10 оборотов максимальные размеры отдельных включений в медной матрице не

превышают 10 мкм, объемная доля  $\alpha$ -Fe снижается по сравнению с исходным. В медной матрице наблюдаются только отдельные включения  $\alpha$ -Fe глобулярной формы размеры которых не превышают, а их доля составляла всего 10% (см. рис. 3 а). После ИПДК 20 оборотов объемная доля  $\alpha$ -Fe еще более уменьшается, и видимый размер включений  $\alpha$ -Fe не превышает 5 мкм (см. рис. 3 б). РЭМ – исследование структуры с большим увеличением (20 000) показывают, что структура Cu и Fe измельчается в результате ИПДК (20 оборотов) и формируется однородное наноструктурное состояние (см. рис. 3 в).

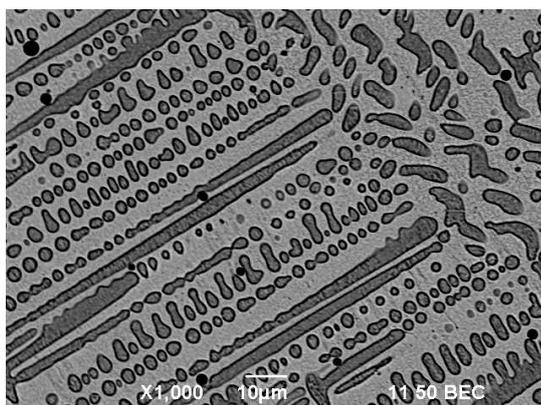


Рис. 2. РЭМ - изображение литой структуры Cu – Fe, увеличение  $\times 1000$ .

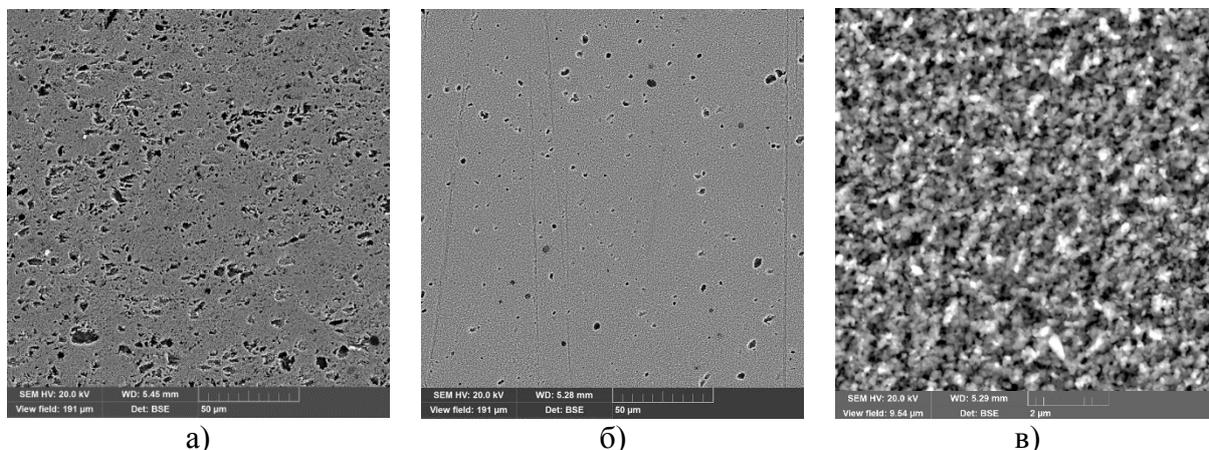


Рис. 3. РЭМ – изображение структуры Cu – Fe в состояниях после ИПДК при температуре  $T = 400^{\circ}\text{C}$ , краевая часть образца: а) ИПДК  $n=10$  оборотов, увеличение  $\times 1000$ , б) ИПДК  $n=20$  оборотов, увеличение  $\times 1000$ , в) ИПДК  $n=20$  оборотов, увеличение  $\times 20000$ .

Дальнейшие более подробные исследования структуры были выполнены с использованием ПЭМ – анализа образцов после ИПДК. Микроструктура НК композитного сплава CuFe после ИПДК в темном и светлом поле представлены на рис. 4. Как видно из ПЭМ анализа после ИПДК 10 оборотов формируется наноструктура с равноосными зернами

(см. рис. 4). Из картины микродифракции видно, что распределение рефлексов по кольцам указывает на присутствие поликристаллической структуры с очень маленьким размером зерен. Рефлексы от обеих фаз  $Cu$  и  $Fe$  присутствуют на картине микродифракции (см. рис. 4). Средний размер зерен фаз  $Cu$  и  $\alpha-Fe$  определялся по темнопольным изображениям с рефлекса (200) для  $Cu$  и рефлекса (200) для  $\alpha-Fe$ . Средний размер зерен фаз  $Cu$  и  $\alpha-Fe$  по темному полю составил 60 и 35 нм соответственно (см. рис. 5 а и 5 б).

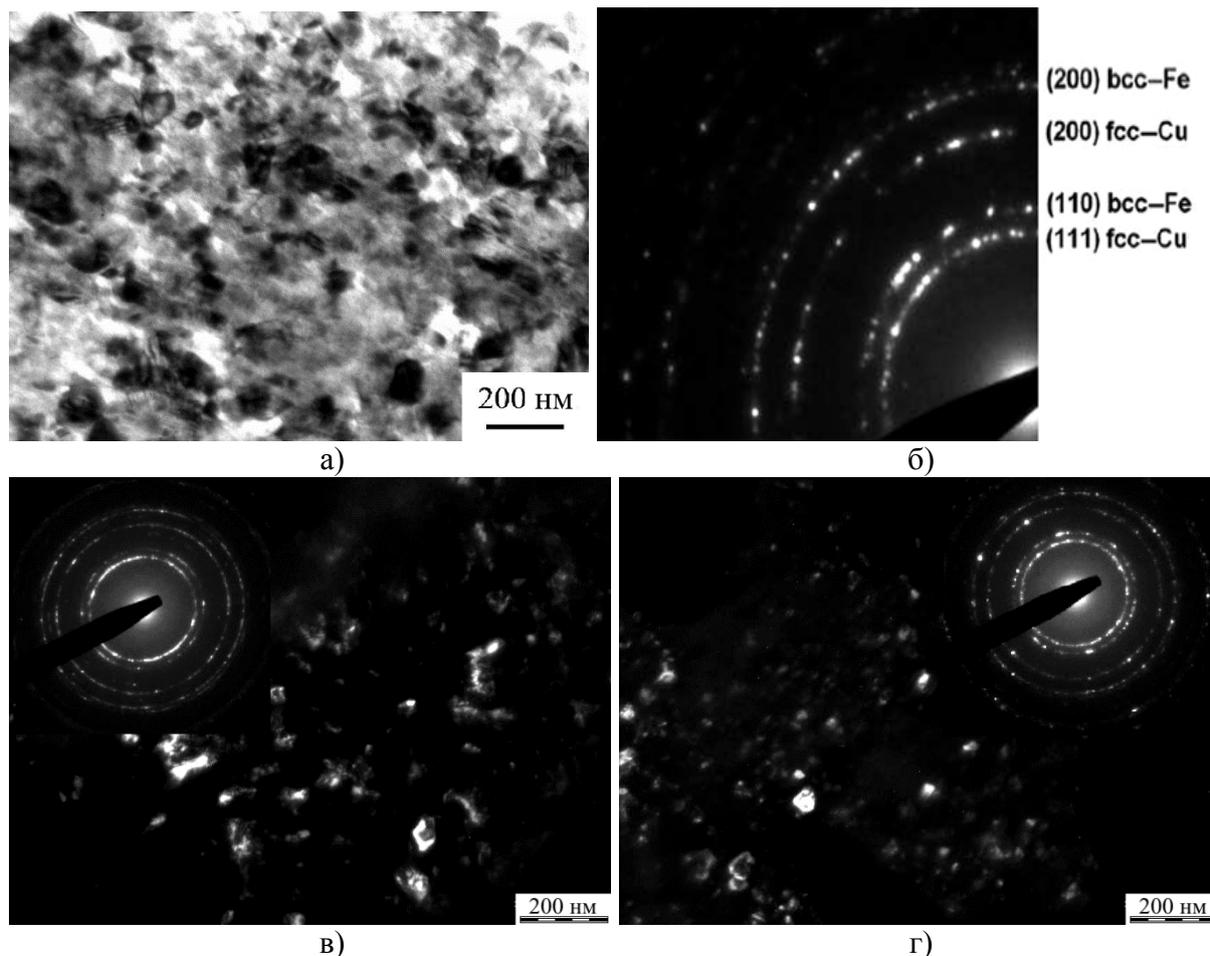


Рис. 4. Светлопольное ПЭМ изображение микроструктуры сплава  $Cu-Fe$  (а) и соответствующая картина микродифракции сплава  $Cu-Fe$  после ИПДК 10 оборотов (б); темнопольные ПЭМ изображения микроструктуры и соответствующие картины микродифракции сплава  $Cu-Fe$  после ИПДК 10 оборотов, где зерна фазы  $Cu$  (в) и  $\alpha-Fe$  (г) представлены отдельно.

Отжиг подвергнутого ИПДК образца при температуре  $700^{\circ}C$  1 час приводит к росту включений  $\alpha-Fe$  до 3-10 мкм, хотя в структуре встречаются и отдельные более крупные выделения  $\alpha-Fe$ , достигающие 20 мкм (см. рис. 5 а). Но дендритная структура, характерная для литого

состояния после ИПДК и отжига, не восстанавливается, а остается дисперсной, включения  $\alpha-Fe$  и имеют равноосную форму.

ПЭМ – изображения структуры сплава  $Cu-Fe$  после ИПДК при  $400^{\circ}C$  и соответствующего отжига при  $700^{\circ}C$  в течении 1 часа показывает, что после отжига размер зерна составляет около  $500\text{ нм}$  (см. рис. 5 б). Отметим, что у чистой меди после ИПДК и отжига  $500^{\circ}C$  размер зерна достигает  $2-3\text{ мкм}$  [13]. Таким образом, наноструктура сплава  $Cu-Fe$  после ИПДК показывает очень высокую термостабильность, что объясняется распадом сформированного ИПДК твердого раствора и взаимным торможением роста зерна на частицах железа и меди.

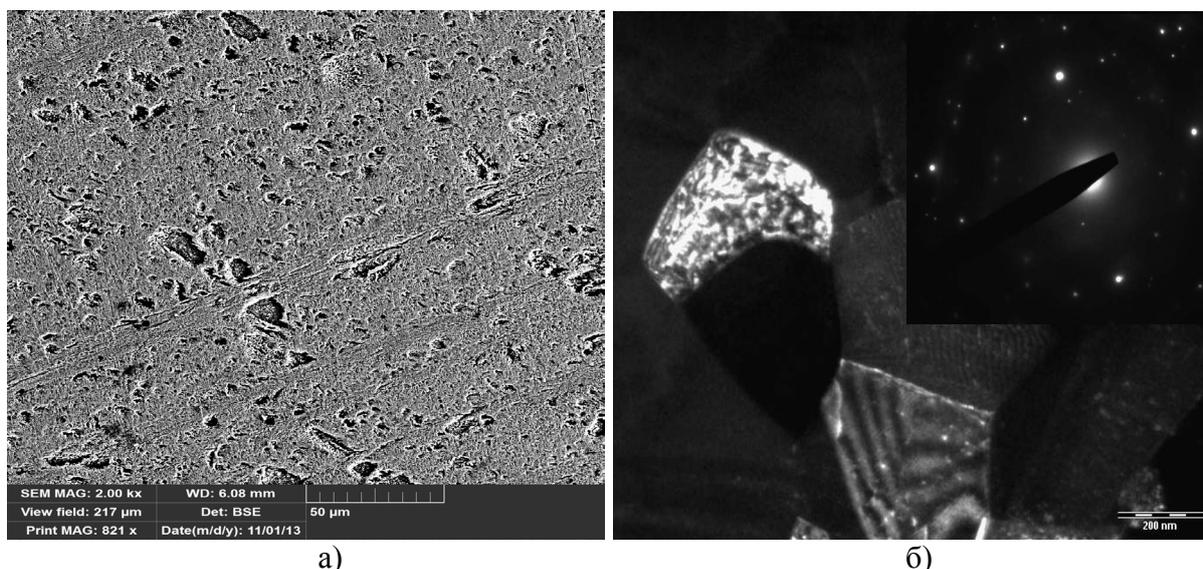


Рис. 5. Структура сплава  $Cu-Fe$  после ИПДК при  $T = 400^{\circ}C$  и последующего отжига при температуре  $700^{\circ}C$ : а) РЭМ изображение, увеличение  $\times 1000$ , б) ПЭМ изображение (темное поле), увеличение  $\times 20000$ .

В настоящей работе было также проведено исследование влияния ИПД и отжига сплава  $CuFe$  на его микротвердость ( $H_V$ ). Известно, что НРТ деформация неоднородна по радиусу образцов-дисков. На краю образца (область «R») степень деформации максимальна, в центре – минимальна [1, 2]. В связи с этим была измерена микротвердость образцов  $CuFe$  после НРТ  $n = 10$  оборотов и после НРТ  $n = 20$  оборотов в различных областях образца-диска: на краю образца (область «R»), на половине радиуса ( $1/2 R$ ) и в центре диска (см. Таблицу 1).

Измерения микротвердости показали, что на краю образца после ИПДК 10 оборотов  $H_V$  увеличивается до  $2500\text{ МПа}$ , и после ИПДК 20 оборотов увеличивается до  $4000\text{ МПа}$  с исходных  $1800\text{ МПа}$ . Уровень  $H_V$  заметно растет при увеличении числа оборотов ИПДК с 10 до 20 оборотов. После ИПДК 10 и 20 оборотов микротвердость в центре образца

заметно ниже, чем в краевой области образца-диска. Таким образом, даже при 20 оборотах структура образца сплава  $Cu-Fe$  остается неоднородной по радиусу и «деформационного насыщения» не происходит. Отметим, что, например, в случае чистой меди уже при ИПДК  $n=5$  оборотов микротвердость и структура становятся почти однородными по площади образца-диска, а с дальнейшим увеличением степени НРТ деформации ( $n > 5$ ) дополнительного измельчения структуры и роста  $H_V$  не наблюдается [2]. Это связано с тем, что в большинстве чистых металлах устанавливается равновесие процессов измельчения и релаксации структуры при деформации ИПДК более  $n=5$  оборотов [6]. В то же время, в сплаве  $Cu-Fe$  даже при 20 оборотах ИПДК равновесие процессов измельчения и релаксации структуры не достигается, поскольку формирующийся твердый раствор и распределенные между собой зерна меди и железа препятствуют процессам динамической рекристаллизации и релаксации.

Таблица 1. Результаты измерений микротвердости сплава  $Cu-Fe$

| Состояние сплава $CuFe$  | Область измерений | Микротвердость, МПа |
|--|-------------------|---------------------|
| Литой сплав  |                   | 1800                |
| $CuFe$ ИПДК $n=10$   | $R$               | 2570                |
|  | $1/2 R$           | 2300                |
|  | Центр             | 1900                |
| $CuFe$ ИПДК $n=20$   | $R$               | 4000                |
|  | $1/2 R$           | 3700                |
|  | Центр             | 3200                |
| ИПДК $T = 400^\circ C$<br>$n = 20 +$ отжиг $700^\circ C$ 1 час | $1/2 R$           | 2700                |

Последующий отжиг при температуре  $700^\circ C$  (1 час) приводит к уменьшению  $H_V$  до 2700 МПа, однако эта величина в 1,5 раза выше, чем  $H_V$  в исходном литом состоянии. Высокая величина  $H_V$  образца после отжига так же указывает на высокую термостабильность сформированной двухфазной структуры. Таким образом, воздействие ИПДК и последующего отжига при относительно высокой температуре позволило не только значительно измельчить структуру литого сплава  $Cu-Fe$ , но и повысить его твердость.

*Исследование выполнено в рамках проекта РФФИ №12-08-00971 «Структурные и фазовые превращения в наноструктурированных металлических анодах для электролиза криолито-глиноземного расплава».*

### Библиографический список:

1. **Валиев, Р.З.** Объемные наноструктурные металлические материалы / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
2. **Zhilyaev, A.P.** Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion / A.P. Zhilyaev, S. Lee, G.V. Nurislamova, R.Z. Valiev, T.G. Langdon // Scripta Materialia. – 2001. – V. 44. – I. 12. – P. 2753-2758.
3. **Gertsman, V.Yu.** On the structure and strength ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation / V.Yu. Gertsman, R. Birringer, R.Z. Valiev, H. Gleiter // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1994. – V. 30. – I. 2. – P. 229-234.
4. **Islamgaliev, R.K.** Termal stability of submicron grained copper and nickel / R.K. Islamgaliev, F. Chmelik, R. Kuzel // Materials Science and Engineering: A. – 1997. – V. 237. – I. 1. – P. 43-51.
5. **Иванисенко, Ю.В.** Формирование сверхмелкозернистой структуры в железе и его сплавах при больших пластических деформациях / Ю.В. Иванисенко, А.В. Корзников, И.М. Сафаров и др. // Металлы. – 1995. – № 6. – С. 126-131.
6. **Valiev, R.Z.** Structure and deformation behavior of Armko iron subjected to severe plastic deformation / R.Z. Valiev, Yu.V. Ivanisenco, E.F. Rauch, B. Baudalet // Acta Materialia. – 1996. – V. 44. – I. 12. – P. 4705-4712.
7. **Корзников, А.В.** Механические свойства стали У12А с нанокристаллической структурой / А.В. Корзников, Ю.В. Иванисенко, И.М. Сафаров и др. // Металлы. – 1994. – № 1. – С. 91-97.
8. **Сафаров, И.М.** Влияние субмикрокристаллической структуры на механические свойства низкоуглеродистых малолегированных сталей / И.М. Сафаров, А.В. Корзников, Р.З. Валиев и др. // Физика металлов и металловедение. – 1992. – № 3. – С. 133-137.
9. **Abdulov, R.Z.** Formation of submicrometer-grained structure in magnesium alloy due to high plastic strains / R.Z. Abdulov, R.Z. Valiev, N.K. Krasilnikov // Journal of Materials Science Letters. – 1990. – V. 9. – I. 12. – P. 1445-1447.
10. **Валиев, Р.З.** Структура и свойства металлических материалов с субмикрокристаллической структурой / Р.З. Валиев, А.В. Корзников, Р.П. Мулюков // Физика металлов и металловедение. – 1992. – Т. 2. – № 6. – С. 70-86.
11. **Valiev, R.Z.** Plastic deformation of alloys with submicro-grained structure / R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev // Materials Science and Engineering: A. – 1991. – V. 137. – P. 35-40.
12. **Stolyarov, V.V.** Influence of severe plastic deformation on aging effect of *Al-Zn-Mg-Cu-Zr* alloy / V.V. Stolyarov, V.V. Latysh, V.A. Shundalov, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev // Materials Science and Engineering: A. – 1997. – V. 234-236. – P. 339-342.
13. **Antipov, E.V.** Electrochemical behavior of metals and binary alloys in cryolite-alumina melts / E.V. Antipov, A.G. Borzenko, V.M. Denisov et al. // TMS Light Metals. – 2006. – P. 403-408.

УДК 536.413: 541.182

## О ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА

М.Н. Магомедов

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

**Аннотация.** Используя модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель), изучена зависимость коэффициента теплового расширения ( $\alpha_p$ ) от размера (числа атомов  $N$ ) и формы поверхности нанокристалла простого вещества. Расчеты для нанокристалла кремния показали, что  $\alpha_p$  увеличивается при уменьшении  $N$ , причем с уменьшением температуры зависимость  $\alpha_p(N)$  возрастает. При изоморфном уменьшении  $N$  вдоль изотермы 100K функция  $\alpha_p(N)$  при определенном размере (для куба  $N \cong 1125$ ) переходит из отрицательной в положительную область.

**Ключевые слова:** нанокристалл, размер, форма поверхности, тепловое расширение.

Из экспериментальных исследований известно, что с уменьшением размера нанокристалла изобарический коэффициент теплового расширения:  $\alpha_p = [\partial \ln(V) / \partial T]_p$ , увеличивается [1, 2]. Здесь  $V$  – объем системы,  $T$  – температура,  $P$  – давление. Вместе с тем, известны факты, когда при определенных условиях у некоторых веществ величина  $\alpha_p$  уменьшается при уменьшении размера нанокристалла [2]. Кроме того, некоторые вещества имеют отрицательный коэффициент теплового расширения [3, 4]. Возникает вопрос: сохранится ли отрицательное значение  $\alpha_p$  при уменьшении размера нанокристалла, или же при изотермическом уменьшении числа атомов ( $N$ ) в нанокристалле функция  $\alpha_p$  может поменять знак? Одному из возможных вариантов получения изотермической зависимости величины  $\alpha_p$  от размера и формы безопорного (free standing) нанокристалла и посвящена данная работа. Конкретные расчеты будут проведены для кремния, имеющего ниже 120K отрицательное значение коэффициента теплового расширения для макрокристалла [3, 4]:  $\alpha_p (T \leq 120K, N = \infty) \leq 0$ .

Рассмотрим конденсированную систему из  $N$  одинаковых атомов. Изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца системы при вариации температуры, удельного объема ( $v = V / N$ ), числа атомов и площади поверхности ( $\Sigma$ ) равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s dT - P dv + \left(\frac{\mu_g}{N}\right) dN + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) = d\left(\frac{F}{N}\right)_{in} + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right). \quad (1)$$

Здесь  $s$ ,  $\mu_q$  и  $\sigma$  – удельная энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми-Леннарда-Джонса [5, гл. 3]:

$$\phi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (2)$$

где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала,  $b$  и  $a$  – параметры жесткости и дальнего действия потенциала;  $b > a$ .

Тогда, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», для удельной свободной энергии Гельмгольца RP-модели можно принять:

$$\frac{F}{N k_n(\infty)} = \left( \frac{k_n^*}{2} \right) D U(R) + 3 \frac{k_B \Theta_E}{k_n(\infty)} \left\{ \left( \frac{1}{2} \right) + \left( \frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}, \quad (3)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$  – координационное число для макрокристалла,  $\Theta_E$  – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [6, стр. 116]:  $\Theta = (4/3)\Theta_E$ . Функция потенциальной энергии  $U(R)$  получается из (2) при использовании приближения «взаимодействия только ближайших соседей»:

$$U(R) = (a \cdot R^b - b \cdot R^a) / (b - a),$$

где  $R = r_0 / c$  – линейная относительная плотность,  $c$  – среднее (по нанокристаллу) расстояние между центрами ближайших атомов.

Как показано в [5, гл. 2; 7], температуру Дебая можно определить выражением:

$$\Theta = A_w \xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (4)$$

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

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

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m$  – масса атома,

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

$$\gamma = - \left( \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \quad q = \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \quad (6)$$

где  $X_w = A_w \xi / \Theta$ .

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на

границе. Поэтому если использовано приближение взаимодействия «только ближайших соседей», то вместо первого координационного числа ( $k_n$ ) необходимо брать  $\langle k_n \rangle$  – среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера (числа атомов  $N$ ), так и от формы наносистемы. Как и в работах [5, гл. 6; 8; 9] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда 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  $N_{po}$ . При этом структуру системы (характеризующуюся коэффициентом упаковки  $k_p$ ) полагаем неизменной:  $k_p = const$ . Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму которого можно варьировать с помощью параметра формы  $f$ , назовем RP-моделью.

Тогда в рамках RP-модели для функции  $k_n^*$  – нормированного значения среднего координационного числа можно получить [5, гл. 6; 8]:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

где  $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$  – функция формы,  $\alpha = \pi / (6k_p)$  – параметр структуры.

Пусть число атомов в системе не изменяется  $dN = 0$ . Тогда удельная энтропия всей ограниченной поверхностью  $\Sigma$  системы определится выражением:

$$s = - \left[ \frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial T} \right]_{v,N} - \left[ \frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial T} \right]_{v,N} = s_{in} - \left[ \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left( \frac{\partial\sigma}{\partial T} \right)_{v,N} + \sigma \left( \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T} \right)_{v,N} \right],$$

где  $s_{in} = - \left[ \partial(F/N)_{in} / \partial T \right]_{v,N}$  – удельная энтропия системы, без учета поверхности в выражении (1).

Если удельная поверхность (или если форма поверхности и кристаллическая структура) не изменяется с температурой при постоянных значениях  $v$  и  $N$ , то для удельной энтропии и для произведения коэффициента теплового расширения на изотермический модуль упругости ( $B_T = -V(\partial P / \partial V)_T$ ) получим:

$$s(T, v, N) = s_{in} - \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left( \frac{\partial\sigma}{\partial T} \right)_{v,N}, \quad (8)$$

$$\alpha_p B_T = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = (\alpha_p B_T)_{in} - \left\{ \left( \frac{\partial\sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} + \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left[ \frac{\partial(\partial\sigma/\partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} \right\}, \quad (9)$$

где  $(\alpha_p B_T)_{in} = (\partial s_{in} / \partial v)_{T,N}$  – произведение  $\alpha_p B_T$  без учета поверхностного члена в выражении (1).

В рамках RP-модели, используя (3), (4) и (7), для удельной поверхностной энергии грани (100), и ее производных по температуре и по плотности получим [5, гл. 6; 8]:

$$\sigma = -\frac{k_n(\infty) D R^2}{12 \alpha^{2/3} r_0^2} L_E(N, f), \quad (10)$$

$$\sigma'(T) = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{c,N,f} = -\frac{3 k_B R^2 \gamma(N)}{2 \alpha^{2/3} (b+2) r_0^2 k_n^*} F_E \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (11)$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f} = 1 + \frac{1}{2 L_E(N, f)} \left\{ U'(R) - 9 \left[ q - \gamma t_y \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}, \quad (12)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$L_E(N, f) = U(R) + 3 H_w(N, T), \quad U'(R) = R \left[ \frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$H_w(N, T) = \frac{6 \gamma(N, f)}{(b+2)} \left[ \frac{k_B \Theta_E(N, f)}{D k_n(N, f)} \right] E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (13)$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]},$$

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

Тогда для нормированного значения модуля упругости можно получить [9]:

$$B^* = \frac{B_T(N, T)}{B(0)_{in}} = 1 - \Delta B_{sf} \frac{P_{ls}}{B(0)_{in}} = 1 - \frac{4(1 - k_n^*)}{\alpha^{1/3} B(0)_{in} r_0} \Delta B_{sf} \cdot R \cdot \sigma. \quad (14)$$

где  $P_{ls}$  – это давление Лапласа, которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы:

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = 4 \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha^{1/3} c(N, f)} \sigma, \quad (15)$$

$$\Delta B_{sf} = -B'(P)_{in} (1 - \Delta_p) + \left\{ \frac{1}{3} (1 - \Delta_p) (1 + 2\Delta_p) + \left[ \frac{\partial \Delta_p}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} \right\}. \quad (16)$$

Для «неквантовых» кристаллов, где энергия нулевых колебаний меньше глубины межатомного потенциала (2):  $D / (k_B A_w \xi^2) \gg 1/8$ , имеем:  $X_w = A_w \xi / \Theta \ll 1$ , и поэтому:  $\gamma(N, f) \cong (b+2)/6 = \gamma(1)$ , где  $\gamma(1)$  – значение параметра Грюнайзена для макрокристалла ( $N = \infty$ ) при  $R = r_0 / c = 1$ .

Тогда из выражения (11) получим:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} = -\left(\frac{\sigma'_\infty}{k_n^*}\right) F_E(y) < 0, \quad (17)$$

где введено обозначение:

$$\sigma'_\infty = -\lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty}} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} \cong \frac{k_B}{4 v^{2/3}}. \quad (18)$$

Подставляя (14), (17) и (18) в (9) для коэффициента теплового расширения получим:

$$\alpha_p(T, N) = \frac{\alpha_p(T)_{in}}{B^*} + \frac{3k_B \gamma}{2\alpha \cdot c^3 \cdot B_T(N, T)} \left(\frac{1-k_n^*}{k_n^*}\right) G_E(y), \quad (19)$$

где  $\alpha_p(T)_{in}$  – коэффициент теплового расширения при  $N = \infty$  и  $P = 0$ ,

$$G_E(y) = -y \left[ \frac{\partial F_E(y)}{\partial y} \right] = F_E(y) \left\{ y \left[ \frac{\exp(y)+1}{\exp(y)-1} \right] - 2 \right\} \geq 0.$$

Как было показано в [9], при высоких температурах, или для «не квантовых» веществ (типа кремния или железа, где  $D/(k_B A_w \xi^2) \gg 1/8$ ) выполняется:  $\Delta B_{sf}(T \gg \Theta) > 0$ , т.е. модуль упругости уменьшается с уменьшением размера нанокристалла. Но при низких температурах модуль упругости уменьшается с  $N$  намного слабее, чем при высоких температурах. Более того, при  $T \ll \Theta$  возможен случай (для веществ с большим значением  $b$  или  $\gamma$ ), когда функция  $\Delta B_{sf}(T \ll \Theta)$  будет не только близка к нулю, но и может поменять знак. В этом случае модуль упругости будет расти при уменьшении размера нанокристалла. Таким образом, из (19) следует, что при  $T \gg \Theta$  или для «неквантовых» веществ функция  $\alpha_p(N)$  возрастает при уменьшении размера, но при  $T \ll \Theta$  возможно убывание функции  $\alpha_p(N)$  при уменьшении  $N$ . Вероятно, это и было обнаружено в [2].

Для расчетов возьмем кремний ( $m = 28,09$  а.е.м.) со структурой алмаза:  $k_n(\infty) = 4$ ,  $k_p = 0,3401$ ,  $\xi = 2,25$ ,  $\alpha = 1,5396$ , который изучался в рамках RP-модели в работе [10]. Параметры межатомного потенциала (2) для кремния были определены самосогласованным образом в [5, гл. 3; 10; 11]:

$$r_0 = 2,351 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 26921,28 \text{ К}, \quad a = 2,48, \quad b = 4.$$

Тогда рассчитанные значения температуры Дебая, первого, второго и третьего параметров Грюнайзена для  $Si$  при  $N = \infty$  и  $R = 1$  будут равны:

$$\Theta(1) = 549,1 \text{ К}, \quad \gamma(1) = 0,994, \quad q(1) = 5,8 \cdot 10^{-3}, \quad z(1) = 1,01, \quad X_w = 5,8 \cdot 10^{-3}.$$

Для кремния экспериментальные оценки  $\Theta(1)$  и  $\gamma(1)$  лежат в интервалах:  $\Theta = 638 \div 648,8 \text{ К}$  и  $\gamma = 1,0 \pm 0,03$  [5, стр. 84 и 91]. Оценок величин  $q$  и  $z$  для  $Si$  в литературе пока нет.

Величину  $B'(P)_{in}$  полагали независимой от температуры и равной

[5, стр. 84]:  $B'(P)_{in} = 4,16$ . Экспериментальное значение  $B(0)_{in}$  – модуля упругости макрокристалла  $Si$  при  $P=0$  брали из [5, стр. 239], а значения  $R(T)$  и  $\alpha_p(T)_{in}$  – из работы [4]. Эти значения приведены в Таблице 1.

Расчеты проведены вдоль четырех изотерм:  $100K$ ,  $300K$ ,  $1000K$ , и при температуре плавления макрокристалла кремния:  $T_m(Si) = 1685K$  [4]. В Таблице 1 приведены результаты расчета: удельной поверхностной энергии грани (100) по формуле (10), ее изохорной производной по температуре – по (11) и функции  $\Delta_p$  – по (12) для макрокристалла ( $N = \infty$ ) кремния при указанных значениях температуры. По оценкам других авторов величина  $\sigma(100)_{in}$  для кремния лежит в интервале [5, стр. 418]:  $\sigma(100)_{in} = (1060 \div 2350) \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Поведение функций  $\sigma$ ,  $\sigma'(T)$  и  $P_s$  при уменьшении размера для нанокристалла кремния было изучено в [10].

Таблица 1. Результаты расчета удельной поверхностной энергии грани (100) по формуле (10), ее изохорной производной по температуре – по (11) и функции  $\Delta_p$  – по (12) для макрокристалла ( $N = \infty$ ) кремния

| $T, K$ | $R(T)$ [4] | $\alpha_p(T)_{in},$<br>$10^{-6} K^{-1}$ [4] | $B(0)_{in},$<br>кбар [5] | $\sigma(100)_{in},$<br>$10^{-3} Дж/м^2$ | $-\sigma'(T)_{in},$<br>$10^{-6} Дж/(м^2 \cdot K)$ | $\Delta_p(\infty, T)$ |
|--------|------------|---|--------------------------|---|---|-----------------------|
| 100    | 1          | -1,02                                       | 980,23                   | 1671,4                                  | 13,3  | 0,992                 |
| 300    | 0,9998     | 7,91  | 977,00                   | 1664,5                                  | 39,9  | 0,997                 |
| 1000   | 0,9971     | 12,84                                       | 963,46                   | 1624,5                                  | 45,7  | 1,014                 |
| 1685   | 0,9940     | 14,62                                       | 948,43                   | 1583,0                                  | 45,8  | 1,030                 |

На рис. 1 показаны полученные изотермо-изоморфные (при постоянном значении параметра формы:  $f=1$ , т.е. для формы куба) зависимости функции  $\alpha_p$  от числа атомов ( $N$ ) в нанокристалле кремния. В каждой четверке изотерм нижняя кривая получена при  $T=100K$ , а верхняя при  $T_m=1685K$ . Символы на изоморфах указывают положение разрешенных (для формы куба) значений  $N$  в нанокристалле. Легко видеть, что коэффициент теплового расширения возрастает при уменьшении размера нанокристалла тем заметнее, чем ниже температура. Нижняя изотерма  $T=100K$  при  $\lg(N_0) \cong 3,051$ , т.е. при  $N_0(f=1) \cong 1125$  переходит через ноль. Любое отклонение формы нанокристалла от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб) приводит к росту величины  $N_0(f)$ , т.е. к усилению изотермической зависимости  $\alpha_p(N)$ . Поэтому изоморфы  $\alpha_p(N)$  с параметром формы  $f \neq 1$  лежат выше изоморф кубических нанокристаллов с  $f=1$ , показанных на рис. 1.

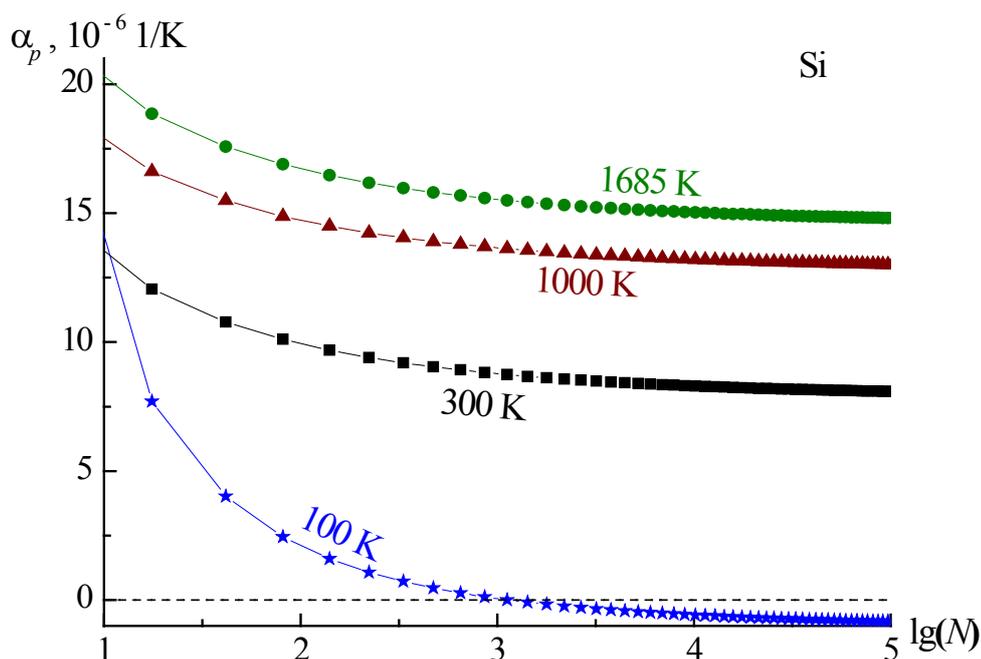


Рис. 1. Изотермо-изоморфные зависимости функции  $\alpha_p$  от числа атомов ( $N$ ) в нанокристалле кремния.

Таким образом, для безупорного нанокристалла кремния функция  $\alpha_p(T, N, f)$  возрастает при изотермо-изоморфном уменьшении  $N$ . При уменьшении  $T$ , либо при отклонении  $f$  от единицы возрастание функции  $\alpha_p(T, N, f)$  при уменьшении  $N$  усиливается.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).*

### Библиографический список:

1. **Kuru, Y.** Crystallite size dependence of the coefficient of thermal expansion of metals / Y. Kuru, M. Wohlschlogel, U. Welzel, E.J. Mittemeijer // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – № 24. – P. 243113-1-243113-3.
2. **Крынецкий, И.Б.** Размерный эффект теплового расширения наноструктурного оксида меди / И.Б. Крынецкий, Б.А. Гижевский, С.В. Наумов, Е.А. Козлов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С. 723-725.
3. **Новикова, С.И.** Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1974. – 294 с.
4. **Станкус, С.В.** Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.В. Тягельский // Теплофизика высоких температур. – 1999. – Т. 37. – № 4. – С. 559-564.
5. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.

6. **Жирифалько, Л.** Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько. – М.: Мир, 1975. – 383 с.
7. **Магомедов, М.Н.** Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 33-36.
8. **Магомедов, М.Н.** О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 924-937.
9. **Магомедов, М.Н.** Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла / М.Н. Магомедов // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – № 9. – С. 9-17.
10. **Магомедов, М.Н.** О поверхностной энергии и давлении для нанокристаллов алмаза и кремния / М.Н. Магомедов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 7. – С. 104-110.
11. **Магомедов, М.Н.** О природе ковалентной связи в кристаллах подгруппы углерода / М.Н. Магомедов // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 12. – С. 2057-2067.

УДК 548.4, 546.06, 544.032.65

## ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАРТИН ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3$

Д.В. Мануковская, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, О.Р. Стародуб  
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского Научного Центра РАН  
184029, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а  
deenka@yandex.ru

**Аннотация:** Исследована динамика проявления лазерно-индуцированных дефектов в различных слоях картин фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) стехиометрических монокристаллов ниобата лития различного генезиса посредством анализа фрактальной размерности слоев картин ФИРС. Проведено сравнение метода фрактального анализа слоев ФИРС с методом измерения угла раскрытия индикатрисы ФИРС. Обнаружена перекачка энергии между слоями ФИРС.

**Ключевые слова:** Ниобат лития, фотоиндуцированное рассеяние света, лазерно-индуцированные дефекты, фрактальная размерность.

### 1. Введение

В сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) под действием лазерного излучения в освещенной области возникают статические и флуктуирующие микроструктурные дефекты с показателем преломления, отличным от показателя преломления кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции [1-4]. На дефектах, наведенных лазерным излучением, происходит фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) [2, 3]. Картина ФИРС в кристалле ниобата лития является многослойной [4, 5], а ее вид носит явно выраженный фрактальный характер: она обладает самоподобием и, вследствие своей конечности, дробной размерностью, отличающейся от топологической [6]. Однако, методы фрактального анализа для исследования картин ФИРС, насколько нам известно, ранее не применялись.

В этой связи актуальной задачей является разработка методов анализа картины ФИРС, отражающих характер и распределение в кристалле дефектов, наведенных лазерным излучением. ФИРС является мешающим фактором для создания материалов с заданными оптическими характеристиками [3-5, 7]. В этой связи несомненный интерес для создания и отработки технологий оптических материалов на основе монокристалла ниобата лития представляет информация о ФИРС в зависимости от состава, структурных особенностей кристалла и мощности возбуждающего лазерного излучения. Послойный анализ картин ФИРС даст возможность выделить вклады энергетических процессов в механизмы формирования и взаимодействия дефектов, наведенных лазерным излучением в кристалле.

Анализ динамики развития слоев картины ФИРС может дать информацию о возбуждении и перераспределении лазерно-индуцированных дефектов.

В данной работе фрактальный анализ применен для исследования картины ФИРС в монокристаллах  $LiNbO_3$  стехиометрического состава ( $Li/Nb=1$ ), выращенных двумя способами: из расплава, содержащего 58,6%  $Li_2O$  ( $LiNbO_3$  стех) и из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса 58,6%  $Li_2O$  ( $LiNbO_3$  стех  $K_2O$ ). Кристаллы стехиометрического состава перспективны, как материалы с низким коэрцитивным полем, для нелинейных лазерных сред с периодически поляризованными доменными структурами и для голографической записи информации [7].

## 2. Методика эксперимента

Подробно методики выращивания монокристаллов  $LiNbO_3$  стех и 58,6%  $Li_2O$  ( $LiNbO_3$  стех  $K_2O$ ) описаны в работах [8, 9]. Кристаллические образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами  $\approx 7 \times 6 \times 5$  мм<sup>3</sup> с ребрами, совпадающими по направлению с кристаллофизическими осями  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , где ось  $Z$  – полярная ось кристалла. Грани параллелепипедов тщательно полировались.

ФИРС возбуждалось лазером MLL-100 на  $Y:Al$  гранате ( $l_o = 530$  нм). Рассеянное кристаллом излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой фотокамерой на заданной секунде облучения. На экране имелась метрическая линейка, при помощи которой определялся геометрический размер индикатрисы ФИРС  $a$ . При фиксированном расстоянии от кристалла до экрана  $b$  по формуле  $\theta = \arctg(a/b)$  рассчитывался угол рассеяния  $\theta$  [3, 4]. Крайне точки, определяющие расстояние  $a$ , располагались в области на картине ФИРС, в которой интенсивность рассеянного излучения падает на порядок.

Каждый кадр обрабатывался для выделения слоев ФИРС программой GIMP 2.6.12. Цифровое изображение слоев ФИРС существенно различается по уровню освещенности. Поэтому на картине ФИРС с помощью цифровой обработки выделялись по уровню освещенности три слоя ФИРС (рис. 1: 1, 2, 3). Знаком \* на рис. 1 помечено остаточное (не рассеянное) лазерное излучение на выходной грани кристалла. Неосвещенный край не обрабатывался (рис. 1: 4). Изображение каждого слоя выделялось из общей картины ФИРС и биномизировалось.

Для фрактального анализа картин ФИРС была выбрана размерность Минковского, для которой существует однозначный механизм получения [10, 12]. Размерность Минковского ( $D$ ) вычислялась по формуле:

$$D = \lim_{r \rightarrow 0} \left( -\frac{\ln N}{\ln r} \right),$$

где  $N$  – минимальное число множеств диаметра  $r$ , которыми можно покрыть исследуемое множество.

Фрактальная размерность вычислялась в программе Fractalyse 2.4.1 по методу покрытия решеткой. Согласно методу, черно-белая картина слоя ФИРС покрывается решеткой с размером стороны в 1 пиксель, вычисляется количество непустых клеток решетки, затем сторона решетки увеличивается до 2 пикселей. Когда сторона решетки увеличивается до размера всей картины, строится зависимость количества непустых клеток от размера стороны квадрата решетки. График зависимости аппроксимируется формулой

$$y = ax^d + c,$$

где  $y$  – размер клетки решетки,  $x$  – количество непустых клеток данного размера,  $a$  и  $c$  – подгоночные коэффициенты, степенной показатель  $d$  – фрактальная размерность.

Изменение фрактальной размерности показывает изменение сложности системы [12]. Под увеличением сложности системы подразумевается такое изменение состояния системы, при котором происходит уменьшение производства энтропии [11,12]. Так как рассматриваемой системой являются все лазерно-индуцированные дефекты, принадлежащие исследуемому слою ФИРС, то это означает усложнение изображения слоя. Точки в картине ФИРС стоят отдельно, или «слипаются» по две-три, или образуют большие связные области. Слои ФИРС ограничены в пространстве, и их толщина определяется расстоянием от лазерного луча. Следовательно, перераспределение точечных лазерно-индуцированных дефектов в слое не приведет к существенному изменению общего вида картины или существенному изменению характеристик фрактала [10]. Наиболее вероятным представляется сопоставление изменения концентрации лазерно-индуцированных дефектов в слое изменению его фрактальной размерности. Преимуществом метода является то, что фрактальная размерность каждого слоя картины ФИРС отображает информацию о каждой точке картины, принадлежащей именно этому слою. Погрешность метода составила  $\pm 5\%$ .

### **3. Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 показаны результаты цифрового разделения картины ФИРС по уровням освещенности. На необработанной картине ФИРС (рис. 1 а) продемонстрирован способ выделения слоев ФИРС по визуальным данным.

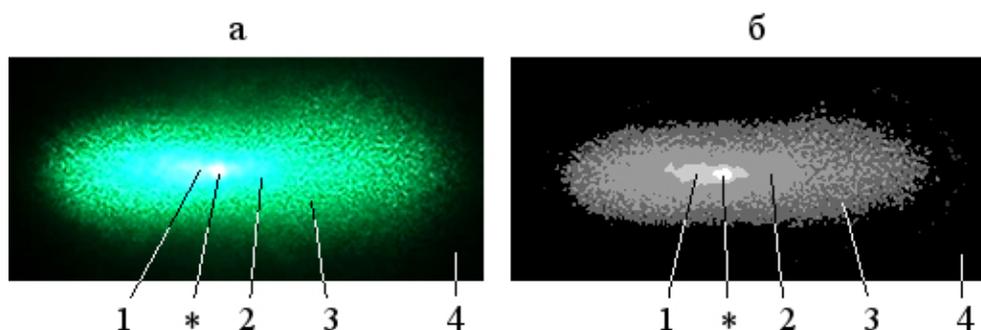


Рис. 1. Необработанное (а) и разделенное на пять уровней освещенности (б) изображение ФИРС  $LiNbO_3$  стех. Мощность возбуждающего излучения  $35 мВт$ . 1, 2, 3 – первый, второй и третий слои ФИРС, соответственно, \* – пятно остаточного (не рассеянного) лазерного излучения на выходной грани кристалла.

На обработанной для выявления точных границ слоев картины ФИРС (рис. 1 б) видно следующее: самое яркое пятно в центре картины ФИРС является следом выхода на переднюю к наблюдателю грань кристалла нерассеянного лазерного луча (\* на рис. 1 б), следующие по яркости области являются тремя слоями ФИРС (1, 2, 3 на рис. 1 б). Неосвещенный участок кристалла не несет информации о фоторефрактивном рассеянии света и его фрактальная размерность не рассматривается.

Из рис. 2, а, б видно, что с увеличением времени и мощности засветки происходит увеличение угла  $\theta$  раскрытия индикатрисы ФИРС. Из сравнения рис. 2, г и б отчетливо видна общая корреляция между изменением во времени фрактальной размерности  $D$  третьего слоя картин ФИРС и угла  $\theta$  раскрытия индикатрисы ФИРС. Это можно объяснить тем фактом, что  $\theta$  определяется по раскрытию третьего слоя картины ФИРС. Однако динамика изменения  $D$  третьего слоя картины ФИРС всех исследованных образцов при двух мощностях возбуждающего излучения имеет некоторые особенности, которые не отображаются на кривых зависимости  $\theta$  от времени (см. рис. 2 г и 2 б).

Также видно, что для кристалла  $LiNbO_3$  стех  $K_2O$  под воздействием обеих мощностей возбуждающего лазерного луча ( $35$  и  $160 мВт$ ) наблюдается перекачка энергии возбуждения лазерно-индуцированных дефектов из первого слоя картины ФИРС (пик на  $30-60 сек$ , рис. 2 а) в третий (пик на  $90-120 сек$ , рис. 2, г). Однако такая перекачка энергии между слоями не наблюдается для кристалла  $LiNbO_3$  стех, что может быть связано с разными механизмами электронной проводимости (поляронным или прыжковым) и, соответственно, с разными подвижностями электронных носителей. Отсутствие отклика во втором слое картины ФИРС пока не имеет однозначного объяснения, но может быть связано с

рекомбинацией фотоиндуцированных дефектов вследствие их высокой плотности во втором слое ФИРС.

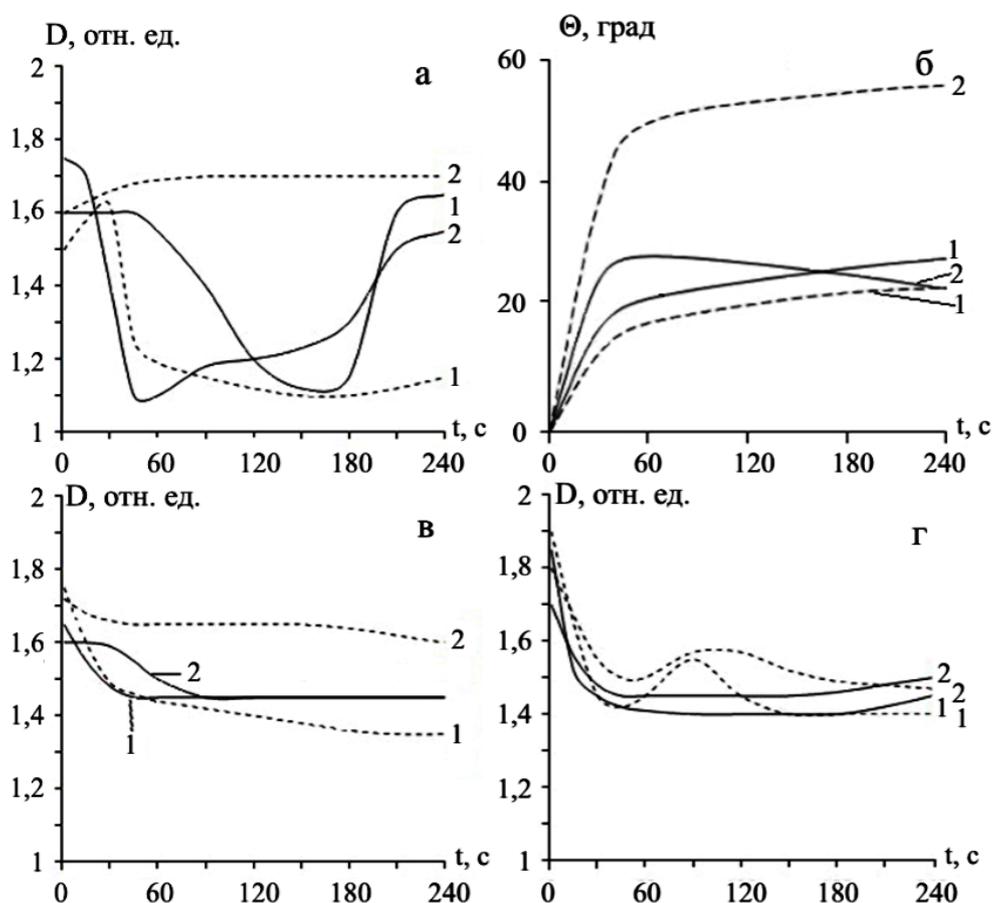


Рис. 2. а, в, г – динамика изменения фрактальной размерности ( $D$ ) от времени ( $t$ ) первого, второго и третьего слоев спекл-структуры ФИРС, соответственно. б – зависимость угла  $\theta$  раскрытия спекл-структуры ФИРС от времени. Монокристаллы  $LiNbO_3$  стех – сплошные линии, монокристаллы  $LiNbO_3$  стех  $K_2O$  – пунктирные линии.  $\lambda_0 = 530$  нм, мощность 35 мВт (1) и 160 мВт (2).

Резкое уменьшение концентрации лазерно-индуцированных дефектов в первом слое картины ФИРС на 60–180 сек облучения (см. рис. 2 а) для кристалла  $LiNbO_3$  стех при обеих мощностях возбуждения (35 и 160 мВт) и для кристалла  $LiNbO_3$  стех  $K_2O$  при 35 мВт объясняется возбуждением и дрейфом заряженных лазерно-индуцированных дефектов. Отсутствие такого уменьшения для кристалла  $LiNbO_3$  стех  $K_2O$  под действием лазерного излучения в 160 мВт можно объяснить наличием при таких условиях достаточного количества энергии, для того чтобы возбуждение лазерно-индуцированных дефектов в слое проходило без падения их концентрации, а также, как уже было сказано выше, отличной от кристалла  $LiNbO_3$  стех подвижностью электронных носителей.

#### 4. Выводы

Таким образом, используя методы анализа фрактальной размерности, можно достаточно точно описать динамику изменения концентрации лазерно-индуцированных дефектов различных слоев картин ФИРС во времени. Для кристалла  $LiNbO_3$  стех  $K_2O$  была зафиксирована перекачка энергии из более яркого слоя картины ФИРС (первого) в более тусклый (третий). Отсутствие отклика при такой передаче энергии второго слоя ФИРС пока не нашло абсолютно однозначного объяснения.

#### Библиографический список:

1. Volk, T. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wöhleke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 с.
2. Обуховский, В.В. Автоволны фотоиндуцированного рассеяния света / В.В. Обуховский, В.В. Лемешко // Письма в журнал технической физики. – 1985. – Т. 11. – С. 1389-1393.
3. Максименко, В.А. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития / В. А. Максименко, А. В. Сюй, Ю. М. Карпец. – М.: Физматлит, 2008. – 96 с.
4. Сидоров, Н.В. Фоторефрактивное и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрическом кристалле ниобата лития / Н.В. Сидоров, А.В. Сюй, М.Н. Палатников, Д.В. Евстратова, Б.Н. Маврин // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 110. – № 6. – С. 916-922.
5. Сидоров, Н.В. Трехслойная спекл-структура ФРПС в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития / Н.В. Сидоров, А.В. Сюй, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 437. – № 3. – С. 352-335.
6. Mandelbrot, B. The fractal geometry of Nature / B. Mandelbrot. – San-Francisco: W.H. Freeman, 1983. – 461 p.
7. Сидоров, Н.В. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров, Т. Р. Волк, Б. Н. Маврин, В. Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
8. Сидоров, Н.В. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава / Н.В. Сидоров, Е.А. Антонычева, А.В. Сюй, М.Н. Палатников // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. – № 6. – С. 1079-1084.
9. Палатников, М.Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дисс... докт. тех. наук: 05.17.01: защищена 25.03.11: утв. 04.07.11 / Палатников Михаил Николаевич. – Апатиты, 2011. – 487 с.
10. Кроновер, Р.М. Фракталы и хаос в динамических системах / Р. М. Кроновер. – Москва: Постмаркет, 2000. – 352 с.
11. Климонтович, Ю.Л. Введение в физику открытых систем / Ю. Л. Климонтович. – М.: Янус-К, 2002. – 284 с.
12. Хакен, Г. Синергетика / Г. Хакен. – М.: Мир, 1980. – 408 с.

УДК 541.135

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Э.С. Маркарян

Воронежский государственный университет  
394006, Россия, Воронеж, Университетская площадь, 1  
seledkva@mail.ru

**Аннотация:** В данной работе рассмотрены процессы формирования диссипативных структур в пористом анодном оксиде алюминия. Использование теории бифуркаций обусловлено систематичностью процессов образования оксида. Были получены характерные зависимости кинетики роста анодного оксида. Пространственно-временная упорядоченность рассматривается как автоколебательные и автоволновые процессы.

**Ключевые слова:** анодный оксид алюминия, кинетика роста, диссипативные структуры, точка бифуркации.

В процессе исследования механизмов окисления алюминия, было установлено, что образование этого оксида проходит строго определенным образом, а именно происходит формирование шестигранных призм, в центре которых находится пора [1]. Систематичность образования оксида алюминия дает возможность использовать теорию бифуркации для объяснения процессов образования оксидов. Она занимается изучением основных закономерностей диссипативных систем с возможностью самоорганизации при изменении внешних параметров.

Высокая степень упорядоченности и маломасштабная размерность ячеек оксида представляет интерес не только с точки зрения практического применения, но и в значительной степени с целью возможности управления и контроля получаемых пленок, однако механизм и кинетика процесса их образования остаются не выясненными.

Теория самоорганизации тесно связана с развитием и широким использованием вычислительного эксперимента. Последний может привести к открытию новых особенностей кинетики протекания процессов. [2] тем более, что в точках бифуркации даже слабые внешние воздействия на линейную систему могут определить ее дальнейшее развитие. В таких случаях имеет место резонансное возбуждение воздействием, согласованным с внутренними свойствами нелинейной системы, сильно влияющими на нее.

Как известно, в простых и сложных нелинейных системах возникают бифуркации одного и того же типа. Это даёт возможность свести задачу исследования продвижения исходной системы к изучению более простой (модельной) системы [3].

Известно, что во время прохождения точки бифуркации снижается устойчивость системы по отношению к вариации начальных данных. Это делает систему чувствительной к малым воздействиям. Подчеркнём, что малые воздействия могут носить случайный характер. Из сказанного следует, что выбор конкретного пути развития (продвижения) в точке бифуркации может осуществиться под влиянием малого управляющего воздействия, либо быть вообще случайным.

При рассмотрении поведения самоорганизующихся систем часто принимается во внимание, что в них присутствуют слабые флуктуации. Эти флуктуации не оказывают заметного воздействия на поведение диссипативной системы, отличающейся высокой устойчивостью. Если же система находится вблизи точки бифуркации, то следствием её чувствительности к малым изменениям начальных данных является усиление флуктуаций. Отметим, что усиление флуктуаций может играть конструктивную роль – приводить к образованию упорядоченных структур на макроуровне – так называемых диссипативных структур. Это важное явление известно как упорядочение через флуктуации [4, 5].

То есть микрофлуктуации в точке бифуркации определяют поведение системы на макроуровне. Таким образом, градиент потенциала или тока формовки в оксидном слое является управляющим параметром системы, до критического значения которого, флуктуации в системе затухают, однако при достижении критического значения, система переходит в точку бифуркации.

В процессе анодирования в структуре оксида имеют место флуктуации значения напряженности электрического поля, что вызывает локальное электрохимическое растворение оксида и зарождение пор, в донной части которых образуется барьерный слой плотного оксида. Процесс дальнейшего окисления и растворения оксида протекает в донной части пор за счет взаимного проникновения ионов сквозь барьерный слой, химического окисления и растворения.

В применении к реальным системам рассмотренное поведение может быть обусловлено тем, что локальные нелинейные процессы (например, автокаталитическая реакция в малом объеме пространства или образование новой твердой фазы с упорядоченным строением кристаллической решетки) сосуществуют в них с транспортными (диффузия) процессами, которые осуществляют связь между соседними локальными элементами объема. Если в последних протекают процессы химического типа, они будут стремиться отклонить систему от пространственной однородности, а процессы диффузионного типа, напротив, — максимально ее повысить. Очевидно, что отсутствие связи между локальными элементами объема (диффузия затруднена или отсутствует) приведет к случайному набору

комбинаций локальных состояний. В случае же бесконечно быстрой диффузии («мгновенная» связь между ячейками) флуктуации моментально «рассасываются» и уничтожаются. При этом в обоих рассмотренных предельных случаях пространственное упорядочение не возникает [6].

Вместе с тем, как диффузия, так и локальные химические взаимодействия собственно и являются теми существенно нелинейными по своей природе процессами, которые обуславливают нелинейное поведение системы в целом. При значительном отклонении от равновесия может сложиться ситуация, когда эти различные по своей природе процессы будут иметь близкие характерные времена. В этом случае будет велика как частота возникновения химических флуктуаций, так и вероятность их передачи соседним элементам объема (их релаксации в данном элементе объема).

Таким образом, в самоорганизующихся системах при определенных условиях возникает некоторое «критическое состояние», при котором реализуются условия для согласованного поведения.

Одной из наиболее важных и хорошо известных математических моделей является модель брюсселятора. Она описывает распределение в пространстве и изменение во времени процессов ряда химических реакций и может быть использована для выявления свойств диссипативных структур (тепловых, химических и др.) в нелинейных анодных процессах, протекающих в условиях открытых систем.

Согласно этой математической модели, при небольших внешних воздействиях на систему в ней возникают стационарные диссипативные структуры. Именно для стационарных неоднородных в пространстве устойчивых структурных, возникающих вне термодинамической ветви, И. Пригожин впервые ввел понятие диссипативной структуры. При решении такой модели брюсселятора возникает несколько стационарных решений. С позиций математики происходит ветвление решений, или бифуркация. Аппарат теории бифуркаций интенсивно развивается и широко используется в теории самоорганизации.

Поведение брюсселятора ясно указывает на возникновение пространственных диссипативных структур. Под действием термодинамических сил в находящейся далеко от равновесия системе, параметры которой превышают критические значения, самопроизвольно возникают пространственные структуры. Спонтанное возникновение таких структур в случае термодинамического равновесия было бы маловероятным, поскольку значительные флуктуации практически невозможны. В неравновесном состоянии такие структуры возникают более или менее обязательно [6].

Исследуя анодный процесс образования пористых оксидов на алюминии, были получены следующие характерные зависимости кинетики роста. На всех полученных графиках зависимости  $U(t)$  мы наблюдаем характерную точку перехода. На основании понятий теории самоорганизации ее можно назвать точкой бифуркации. В этой точке меняется характер роста анодного оксида. Заканчивается рост барьерного оксида и начинается рост пористого.

После появления точки бифуркации наблюдается резкое изменение морфологии поверхности, возникает регулярная система пор и ячеек, которые могут быть охарактеризованы как диссипативные структуры [7].

Для каждого вида электролита, характерна форма кривой  $U(t)$  с различной амплитудой в зависимости от параметров системы.

На графиках зависимостей  $U(t)$  (см. рис. 1), соответствующих образованию пористого оксида хорошо заметны участки с осцилляциями  $U(t)$ .

При увеличении плотности тока в ячейке происходит увеличение формовочного напряжения, а как следствие и напряжение в точке бифуркации.

В процессе получения анодного оксида алюминия во всех исследуемых электролитах наблюдается линейный рост зависимости амплитуды напряжений в точке бифуркации при увеличении плотности тока формовки.

Время наступления бифуркации уменьшается при увеличении тока формовки пористого анодного оксида на алюминии. То есть, при увеличении плотности тока в ячейке, время, необходимое для создания барьерного слоя, уменьшается. Время бифуркации для разных электролитов и плотностей тока разное.

Отметим, что зависимостям  $U(t)$  для каждого типа электролита соответствует образование достаточно равномерной и однородной структуры пор, причем образование пористой структуры вполне управляемо посредством выбора тока формовки.

Применительно к рассматриваемому в настоящей работе процессу следует предположить, что зачатки структурообразования находятся уже в слоях, примыкающих к границе раздела оксид-электролит, что приводит к образованию ячеек, размеры которых соизмеримы с толщиной оксидной пленки.

Появление диссипативных структур, возможно, связано с интенсивной циркуляцией электролита в порах, приводящей к охлаждению поверхности образца и разогреванию электролита.

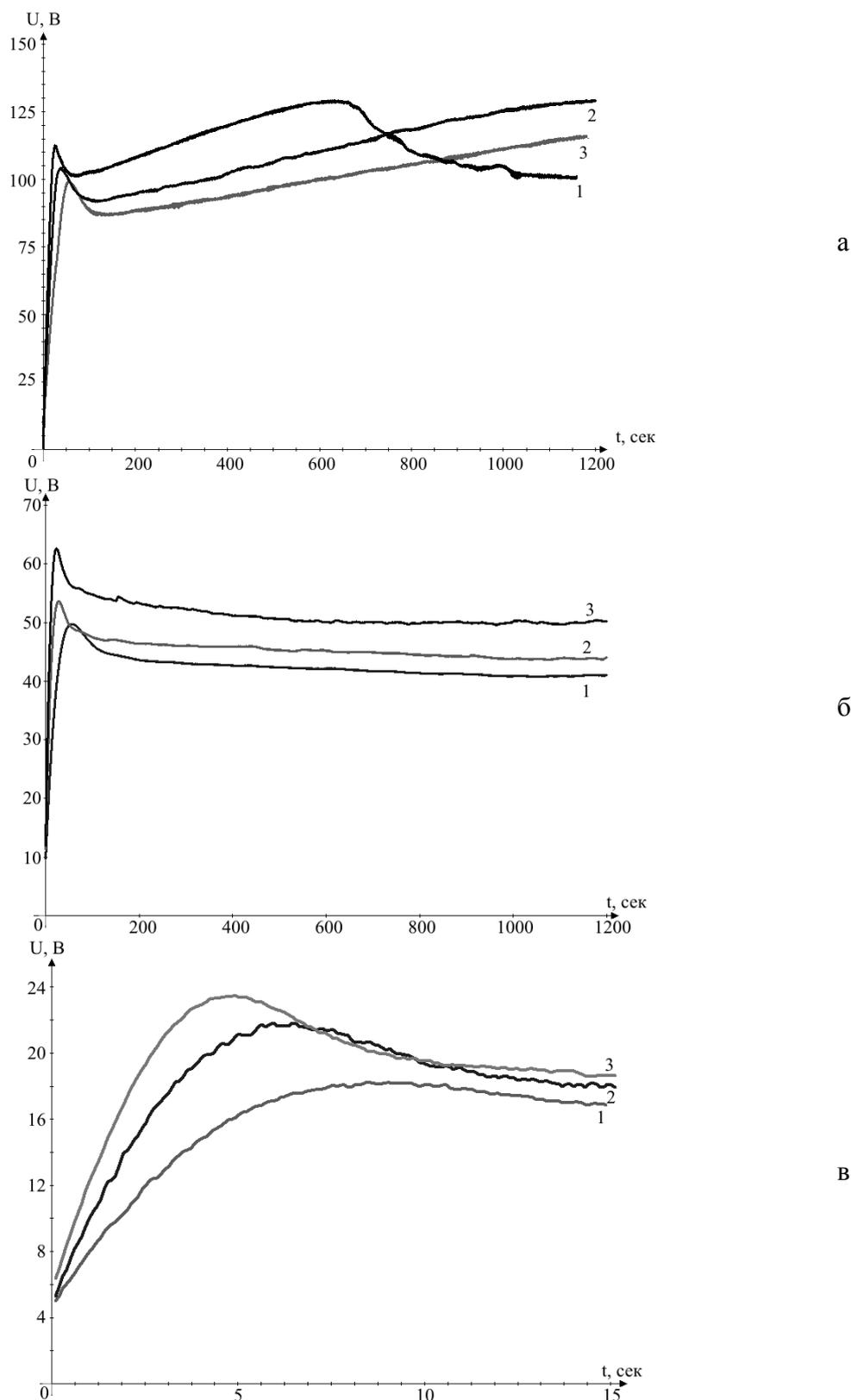


Рис. 1. Зависимость потенциала формовки оксида от времени при оксидировании алюминия в а) щавелевом электролите: 1–10  $mA/cm^2$ , 2–15  $mA/cm^2$ , 3–20  $mA/cm^2$ ; б) 20% растворе ортофосфорной кислоты: 1–10  $mA/cm^2$ , 2–15  $mA/cm^2$ , 3–20  $mA/cm^2$ ; в) 20% растворе серной кислоты: 1–10  $mA/cm^2$ , 2–15  $mA/cm^2$ , 3–20  $mA/cm^2$ .

В работе [8] диссипативные структуры наблюдались в межэлектродном пространстве электрохимической ячейки и были связаны с возникновением упорядоченных циркулярных гидродинамических потоков в растворе электролита. Ячейки пространственного структурирования при этом имели размеры порядка расстояния между электродами.

Колебания потенциала в процессе образования пористого анодного оксида можно рассматривать как точки бифуркаций, соответствующие моментам перехода от неравновесных условий роста оксидной пленки к равновесным.

В различных опытах [9] чисто временные структуры (колебания) по прошествии некоторого времени превращаются в пространственно-временные - так возникают слои и другие признаки пространственных структур. Трудность рассмотрения реакций образования анодного оксида обусловлена тем, что мы не располагаем точными данными о кинетике реакции.

Тенденция неравновесных электрохимических систем к самоорганизации в виде спонтанных временных осцилляций тока, потенциала или пространственных периодичностей существенно зависит от режима электрохимической ячейки (гальвано- или потенциостатический), т.е. природы внешней цепи [11].

Процессы, происходящие в химических реакциях, при известных обстоятельствах совершенно аналогичны процессам в нелинейных механических и электрических системах [11].

Возникновение автоколебаний сопровождается необратимыми процессами изменения морфологии поверхности. Сначала происходит формирование барьерного слоя, затем происходит формирование пористой структуры.

Вдали от равновесия химические реакции могут компенсировать влияние диффузии и приводить к возникновению упорядоченных структур на макроскопическом уровне. В силу условий получения и особенностей структуры наносистемы, как правило, удалены от равновесия и нестационарны. Практически все типы наноматериалов являются неравновесными [12].

В самом общем виде удаление от равновесия и соответственно избыточная свободная энергия Гиббса могут быть связаны с характерным для наноматериалов обилием поверхностей раздела (межзеренные и межфазные границы, тройные стыки), наличием неравновесных фаз и пограничной сегрегации, остаточных напряжений и повышенного содержания дефектов кристаллического строения. Из-за высокой поверхностной энергии элементы наноструктуры являются исключительно

химически активными и интенсивно взаимодействуют с окружающей средой, изменяя и свои, и ее свойства. В массивных (компактных) материалах окружающей средой становятся соседние элементы структуры

Наличие в наносистемах параллельных конкурирующих процессов приводит к тому, что изменение свойств системы может приобретать колебательный характер.

После характерного перегиба реализуется некоторый стационарный режим, с постоянным во времени напряжением на ячейке (см. рис. 1), но при этом продолжается рост оксида.

На основании полученных кинетических зависимостей можно судить о том, что в системе реализуются два процесса. Первый - дальнейший рост оксида, явно нестационарный, но не оказывающий прямого влияния на электрохимические характеристики. Второй – функционирование поры, в которой, по-видимому, и реализуется электрохимический процесс.

Пространственно-временная упорядоченность может рассматриваться как автоколебательные и автоволновые процессы. Эти процессы поддерживаются за счет оттока энтропии из системы [13].

Автоволновой характер, сопровождающий процесс анодного оксидирования – это существенно новое явление. Автоволновой процесс – это переход устойчивость – неустойчивость – устойчивость. Он имеет иерархическую природу и возникает при достижении управляющим параметром критического значения. Автоволны, как известно [14] рождаются в результате бифуркации, сопровождающей потерю устойчивого стационарного состояния.

Благодаря наличию у наноструктурированных анодных оксидов уникальных физико-химических свойств большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе. Революционные изменения, происходящие в настоящее время в химии и технологии материалов, тесно связаны с изменением фундаментальных представлений об их пространственно-временной эволюции. При создании новых поколений материалов важную роль играют процессы самоорганизации в анодных оксидах. Диссипативная самоорганизация, идеально реализующиеся в открытых системах значительно затрудняет описание процессов эволюции исследуемых систем. Исследование явлений самоорганизации в анодных оксидах позволяет понять условия формирования наноструктур.

Главный вывод состоит в том, что новый взгляд на процессы формирования наноструктурированных анодных оксидов как процессы самоорганизации позволяет переосмыслить в новых терминах принципы технологий этих материалов и открывает вполне реальные перспективы для существенного увеличения эффективности этих технологий. Развитие

в этом направлении, вполне вероятно, приведет не только к улучшению воспроизводимости характеристик материалов или сделает существенно более быстрым процесс оптимизации технологий, но, прежде всего, позволит осмысленно синтезировать вещества с принципиально новыми свойствами.

### **Библиографический список:**

1. **Кауль, А.Р.** Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов. Ч. 2 / А.Р. Кауль. – М.: Московский государственный университет, 2008. – 212 с.
2. **Кравцов, Ю.А.** Предбифуркационное усиление шума в нелинейных системах / Ю.А. Кравцов, С.Г. Бильчинская, О.Я. Бутковский и др. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2001. – Т. 120. – Вып. 6(12). – С. 1527-1534.
3. **Малинецкий, Г.Г.** Современные проблемы нелинейной динамики / Г.Г. Малинецкий, А.Б. Потапов. – М.: Едиториал УРСС, 2000. – 336 с.
4. **Эбелинг, В.** Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур / В.Эбелинг. – М.: Мир, 2004. – 256 с.
5. **Николис Г.** Познание сложного. Введение / Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1990. – 345 с.
6. **Первухин, О.К.** Колебательные реакции: методическое пособие / О.К. Первухин. – СПб: Изд-во СПбГУ, 1999. – 44 с.
7. **Чернышев, В.В.** Автоволновые процессы при анодном окислении алюминия / В.В. Чернышев // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – Вып. 7. – С. 847-850.
8. **Весслер, Г.Р.** Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов / Г.Р. Весслер, В.С. Крылов, П. Шварц, Х. Линде // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – № 5. – С. 623-628.
9. **Васильев, В.А.** Автоволновые процессы / В.А. Васильев, Ю.М. Романовский, В.Г. Яхно. – М.: Наука, 1987. – 240 с.
10. **Полак, Л.С.** Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах / Л.С. Полак. – М.: Наука, 1983. – 281 с.
11. **Данилов, Ю.А.** Что такое синергетика / Ю.А. Данилов, Б.Б. Кадомцев. В кн.: Нелинейные волны. Самоорганизация / под ред. А.В. Гапонова-Грехова. – М.: Наука, 1983. – С. 30-43.
12. **Коноров, П.П.** Межфазная граница как самоорганизующаяся система / П.П. Коноров, Ф.М. Яфасов, В.Б. Божевольков // II Всероссийский семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»: тезисы докладов, Воронеж (3-5 февраля 1999 года). – Воронеж: ВГУ, 1999. – С. 14
13. **Третьяков, Ю.Д.** Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 8. – С. 731-763.
14. **Гапонов-Грехов, А.В.** Нелинейные волны: Самоорганизация / А.В. Гапонов-Грехов. – М.: Наука, 1983. – 264 с.

УДК 239.2

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФРУСТРИРОВАННОЙ МОДЕЛИ  
ИЗИНГА НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ  
ВТОРЫХ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ**

А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов, М.К. Бадиев

*Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии*

*367015, Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94*

*m\_zagir@mail.ru*

**Аннотация:** На основе репличного алгоритма методом Монте-Карло и гистограммного анализа данных изучены фазовые переходы в двумерной антиферромагнитной модели Изинга на квадратной решетке с учетом взаимодействий вторых ближайших соседей в диапазоне значений от  $0,1 \leq r < 1$ . Построена фазовая диаграмма зависимости критической температуры от величины взаимодействия вторых ближайших соседей.

**Ключевые слова:** *Монте-Карло, модель Изинга, фазовый переход, антиферромагнетик, фрустрация.*

Для количественного описания фазовых переходов (ФП) и критических явлений (КЯ) в современной физике конденсированного состояния применяются различные решеточные модели. Следует отметить, что с помощью теоретических методов на простых решеточных моделях удалось точно решить лишь очень ограниченное количество задач. Одним из таких моделей является двумерная модель Изинга. Исследование фазовых переходов и критических явлений для этой модели проводились различными методами и подходами, такими как, теорией среднего поля [1], теорией возмущения [2], методом Монте-Карло (МК) [3], ренормгрупповым подходом [4] и др. Тем не менее, до сих пор остаются нерешенными некоторые вопросы, касающиеся этой модели.

Модель Изинга на квадратной решетке с взаимодействиями ближайших соседей является точно решаемой и почти все ее свойства известны [5]. Однако учет взаимодействия следующих ближайших соседей в классической двумерной модели Изинга сопровождается вырождением основного состояния и появлением различных фаз и фазовых переходов. Кроме того, учет взаимодействия следующих ближайших соседей может также влиять на критическое поведение модели, в частности с появлением различных аномалий для критических индексов [6].

В настоящей работе нами предпринята попытка по возможности с максимальной точностью, с соблюдением единой методики, использованием надежной и проверенной схемы, на основе репличного алгоритма метода МК определить род ФП антиферромагнитной модели Изинга на квадратной решетке с учетом взаимодействий вторых ближайших соседей в интервале значений  $0,1 \leq r < 1$ , где  $r = J_2 / J_1$ .

Антиферромагнитная модель Изинга на квадратной решетке с

учетом взаимодействий вторых ближайших соседей описывается следующим гамильтонианом [7].

$$H = -J_1 \sum_{\langle ij \rangle} (S_i \cdot S_j) - J_2 \sum_{\langle il \rangle} (S_i \cdot S_l) \quad (1)$$

где  $S = \pm 1$  – изинговский спин. Первый член в формуле (1) учитывает обменное взаимодействие ближайших соседей ( $J_1 < 0$ ), а второй — следующих ближайших соседей ( $J_2 < 0$ ). В отсутствие магнитного поля основное состояние для ферромагнитной ( $J_1 > 0$ ) и антиферромагнитной ( $J_1 > 0$ ) моделей эквивалентно. Рассмотрим только антиферромагнитный случай. В этой модели при учете антиферромагнитных взаимодействий следующих ближайших соседей возникают эффекты фрустрации.

Исследование фазовых переходов фрустрированных спиновых систем традиционными теоретическими, экспериментальными и численными методами сталкиваются с рядом трудно преодолимых проблем. Это связано с тем, что для таких моделей характерна проблема многочисленных долин локальных минимумов энергии. Строго и последовательно на основе микроскопических гамильтонианов такие системы могут быть изучены методами МК [7-13], но обычные методы МК плохо справляются с решением этих проблем. Поэтому в последнее время разработано много новых вариантов алгоритмов метода МК, которые позволяют преодолеть эти проблемы. Наиболее мощными и эффективными в исследовании ФП и КЯ в фрустрированных системах оказались репличные алгоритмы метода МК [13].

Для наблюдения за температурным ходом теплоемкости и восприимчивости использованы выражения [8].

$$C = (NK^2) (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2), \quad (2)$$

$$\chi = \begin{cases} (NK) (\langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle^2), & T < T_N \\ (NK) \langle m^2 \rangle, & T \geq T_N \end{cases}, \quad (3)$$

где  $K = |J|/k_B T$ ,  $N$  – число частиц,  $U$  – внутренняя энергия,  $m$  – параметр порядка.

Параметр порядка системы  $m$  вычислялся, используя выражения:

$$m_\lambda = 4/N \sum_{i \in \lambda} S_i, \text{ где } \lambda = 1, 2, 3, 4,$$

$$m^a = [m_1 + m_2 - (m_3 + m_4)] / 4, \quad (5)$$

$$m^b = [m_1 + m_4 - (m_2 + m_3)] / 4, \quad (6)$$

$$m = \sqrt{(m^a)^2 + (m^b)^2}. \quad (7)$$

где  $m_1, m_2, m_3, m_4$  – параметр порядка по подрешеткам.

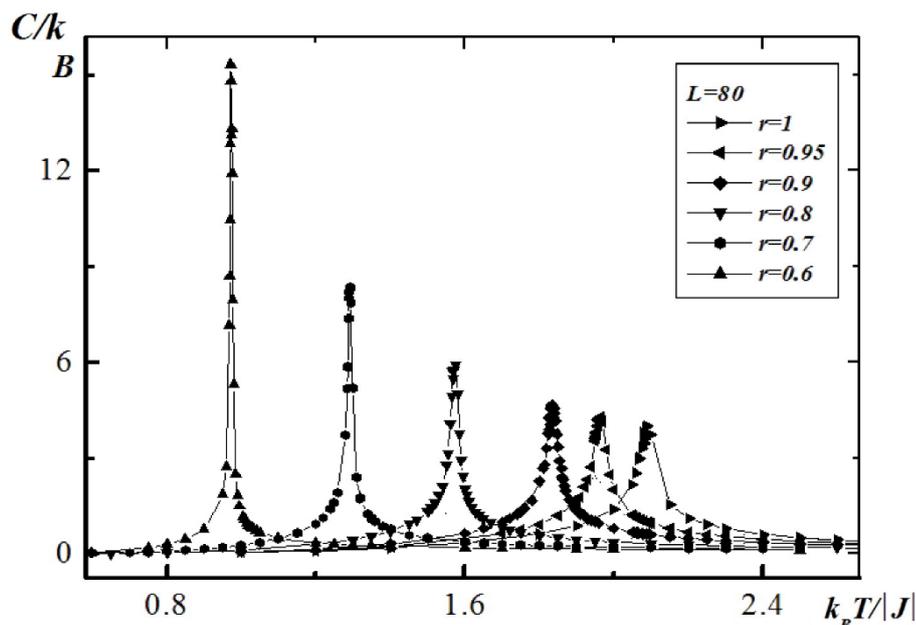


Рис. 1. Зависимость теплоемкости  $C/k_B$  от температуры  $k_B T/|J|$  для различных  $r$ .

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости, полученные при  $L=80$  для различных значений  $r$ . Замечаем, что уменьшение значения  $r$  в интервале  $1 \geq r \geq 0,6$  сопровождается сдвигом максимумов в сторону более низких температур, одновременно с этим наблюдается рост абсолютных значений максимумов. Физическая картина происходящего можно объяснить следующим образом. С увеличением взаимодействия вторых ближайших соседей, увеличивается вклад энергии взаимодействия по модулю, что укрепляет жесткость системы и соответственно повышается температура фазового перехода.

Для определения критических температур  $T_N$ , нами использовался метод кумулянтов Биндера  $U_L$  четвертого порядка, который имеет вид [11]:

$$U_L = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle_L}{3 \langle m^2 \rangle_L^2}. \quad (8)$$

Выражения (8) позволяют определить критическую температуру  $T_N$  с большой точностью. Следует отметить, что применение кумулянтов Биндера дает возможность также хорошо тестировать тип ФП в системе. Известно, что в случае ФП второго рода кривые температурной зависимости кумулянтов Биндера  $U_L$  имеют четко выраженную точку пересечения.

На рис. 2 приведена фазовая диаграмма зависимости критической температуры от величины взаимодействия следующих ближайших соседей. На этой диаграмме видно, что для значения  $r = 0,5$  критическая

температура  $T_N = 0$  и фазовый переход отсутствует. Это объясняется тем, что для рассмотренной нами модели при  $r = 0,5$  взаимодействия первых и вторых ближайших соседей одинаковое и в системе возникает полная фрустрация. Это нарушает порядок в системе и приводит к исчезновению фазового перехода.

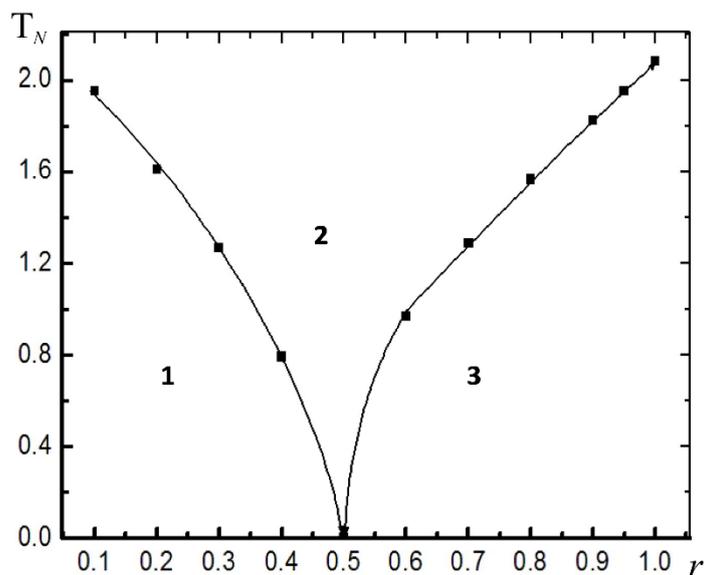


Рис. 2. Фазовая диаграмма зависимости критической температуры от величины взаимодействия следующих ближайших соседей.

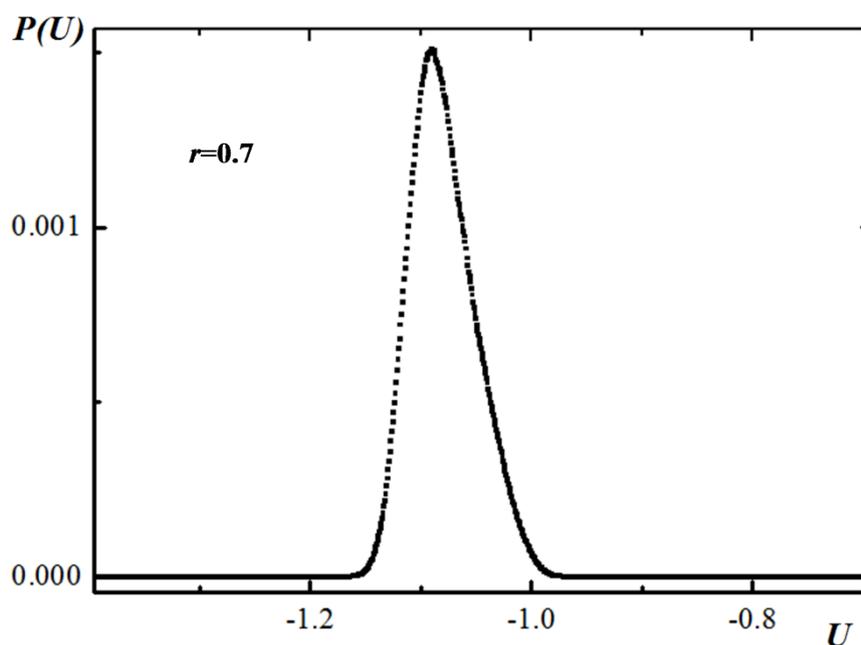


Рис. 3. Гистограмма распределения энергии для случая  $r = 0,7$

На рис. 3 приведена гистограмма распределения энергии для случая  $r = 0,7$ . График построен вблизи критической точки для размеров решетки

$L = 150$ . На рисунке мы наблюдаем один пик, что характерно для фазовых переходов второго рода. Аналогичные гистограммы были построены и для остальных значений  $r$ . Из полученных результатов следует, что во всем рассмотренном нами интервале значений  $0,1 \leq r \leq 1$  наблюдаются фазовые переходы второго рода, кроме случая  $r = 0,5$ , где ФП отсутствует. Установлено, что точка  $r = 0,5$  является точкой фрустрации.

Такая же модель была исследована в работе [14]. Авторы построили фазовую диаграмму зависимости температуры фазового перехода  $T_N$  от отношения обменных параметров  $r$ . Они обнаружили, что в интервале значений  $r < 0,5$  и  $r \geq 0,948$  происходит фазовый переход второго рода, а в интервале  $0,5 < r < 0,948$  наблюдают переход первого рода. Результаты наших исследований показали, что в области  $0,5 < r \leq 1$  наблюдается фазовый переход второго рода.

Исследование фазовых переходов в двумерной модели Изинга с учетом взаимодействий следующих соседей выполнено с использованием высокоэффективного репличного алгоритма метода МК. На основе гистограммного метода проведен анализ характера фазовых переходов для различных соотношений величины взаимодействия следующих ближайших соседей. Построена фазовая диаграмма зависимости критической температуры от величины взаимодействия вторых ближайших соседей. Показано, что для всех значений из интервала  $0,1 \leq r < 1$  наблюдается фазовый переход второго рода, кроме токи  $r = 0,5$

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-96504, 12-02-31428, 13-02-00220) и средств фонда Гаджи Махачева по поддержке науки и образования.*

### **Библиографический список:**

1. **Morran-Lopez, J.L.** / J.L. Morran-Lopez, F. Aguilera-Granja, J.M. Sanchez First-order phase transitions in the Ising square lattice with first- and second-neighbor interactions // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 5. – P. 3519-3522.
2. **Barber, M.N.** Non-universality in the Ising model with nearest and next-nearest neighbour interactions / M.N. Barber // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. – 1979. – V. 12. – I. 5. – P. 679-688.
3. **Landau D.P.** Phase diagrams and critical behavior of Ising square lattices with nearest-, next-nearest-, and third-nearest-neighbor couplings / D.P. Landau, K. Binder// *Physical Review B*. – 1985. – V. 31. – I. 9. – P. 5946-5953.
4. **Plascak J.A.** Renormalization group study of the two-dimensional Ising model with crossing bonds // *Physica A*. – 1992. – V. 183. – I. 4. – P. 563-573.
5. **Ising, E.Z.** Beitrag zur theorie des ferromagnetismus // *Zeitschrift für Physik*. – 1925. – V. 31. – I. 1. – P. 253-258.
6. **Landau, D.P.** Monte Carlo simulations in statistical physics. / D.P. Landau, K. Binder. – 3d ed. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. – 488 p.

7. **Муртазаев, А.К.** Критические свойства антиферромагнитной модели Изинга на квадратной решетке с взаимодействиями вторых ближайших соседей / А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов, М.К. Бадиев // Физика низких температур. – 2011. – Т. 37. – № 12. – С. 1258-1263.
8. **Муртазаев, А.К.** Исследование фазовых переходов фрустрированной модели Гейзенберга на треугольной решетке методами Монте-Карло / А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов, М.К. Бадиев // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – № 8. – С. 1557-1562.
9. **Муртазаев, А.К.** Исследование критических свойств фрустрированной антиферромагнитной модели Гейзенберга на треугольной решетке / А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – № 5. – С. 1004-1008.
10. **Муртазаев, А.К.** Статическое критическое поведение трехмерной фрустрированной модели Гейзенберга на слоистой треугольной решетке с переменным межслойным обменным взаимодействием / А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов, М.К. Бадиев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2007. – Т. 132. – № 15(11). – С. 1152-1159.
11. **Рамазанов, М.К.** Фазовые переходы в антиферромагнитной модели Гейзенберга на слоистой треугольной решетке с взаимодействиями вторых ближайших соседей / М.К. Рамазанов // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 94. – № 4. – С. 335-338.
12. **Муртазаев, А.К.** Фазовые переходы и критические свойства фрустрированной модели Гейзенберга на слоистой треугольной решетке с взаимодействиями следующих за ближайшими соседей / А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов, М.К. Бадиев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012 – Т. 142. – № 2(8) – С. 338-344.
13. **Муртазаев, А.К.** Исследование критических свойств трехмерной фрустрированной модели Гейзенберга на треугольной решетке методами Монте-Карло / А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов, М.К. Бадиев // Физика низких температур. – 2009. – Т. 35. – № 7. – С. 663-669.
14. **Anjos, A.R.** Phase diagram of the Ising antiferromagnet with nearest-neighbor / A.R. Anjos, J.R. Viana, J.R. Sousa // Physics Letters A. – 2008. – V. 372. – I. 8. – P. 1180-1184.

УДК 539.2

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НАПРАВЛЕННОГО РОСТА РЕГУЛЯРНОГО ГЦК КЛАСТЕРА С ЦЕНТРАЛЬНЫМ АТОМОМ

В.С. Мясниченко<sup>1</sup>, Н.Ю. Сдобняков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Научно-производственная компания «Катрен»

630117, Новосибирск, ул. Тимакова, 4

<sup>2</sup>Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35

virtson@gmail.com, nsdobnyakov@mail.ru

**Аннотация:** В данной работе рассматриваются кластеры ГЦК структуры с короткодействующими силами взаимодействия между атомами. Учитывается взаимодействие только между атомами, которые являются ближайшими соседями. Получены алгебраические соотношения для количества атомов и числа связей между соседями в кластере, что позволило выразить поверхностную энергию кластера в аналитической форме.

**Ключевые слова:** ГЦК решетка, кластер, координационное число, поверхность.

При построении «сверху вниз» кластеры заданной структуры могут быть «вырезаны» из макроскопической периодической ГЦК решетки, используемой как основа. Такой подход на основе термодинамической теории возмущений уже применялся нами для нахождения избыточной свободной энергии инертных газов, алюминия и галогенидов щелочных металлов в работах [1, 2]. Отметим три типа центрально-симметричных ГЦК-кластеров: кластеры с центральным (центрирующим) атомом; кластеры, центрированные относительно октаэдрической поры; кластеры, центрированные относительно тетраэдрической поры. В настоящей работе мы остановимся на рассмотрении модели роста для кластера первого типа.

Полная энергия связи атомов  $E_b$  в кластерах (с парным взаимодействием атомов) при нулевой температуре пропорциональна полному числу  $k$  связей между ближайшими соседями [3]:

$$E_b = -E = kD, \quad (1)$$

где  $D$  – энергия разрыва одной связи,  $E$  – полная энергия кластера. Введем в рассмотрение поверхностную энергию ГЦК-кластера, состоящего из  $N$  атомов, следующим образом:

$$E_{surf} = E + 6nD = (6N - k)D. \quad (2)$$

Для удобства рассмотрения можно ввести понятие приведенной поверхностной энергии ГЦК-кластера

$$E_{surf}^* = E_{surf} / N^{2/3}. \quad (3)$$

Рассмотрим группу регулярных кластеров различной формы: куб – усеченный куб – кубооктаэдр – усеченный октаэдр – октаэдр. Поверхность таких ГЦК кластеров образуется гранями двух типов, соответствующих основным кристаллографическим плоскостям  $\{100\}$  и  $\{111\}$ .

Исключением являются «граничные состояния», имеющие только по одному типу граней, это форма куба с гранями (100) и октаэдра с гранями (111). Все остальные структуры – промежуточные формы, реализуемые в процессе контролируемого синтеза ГЦК наночастиц [4, 5].

Для идентификации каждой конкретной структуры из выбранной группы введем целочисленные индексы  $a$  и  $b$  – расстояние от центрального атома до граней типа {100} и {111} соответственно. Основная цель нашего построения – получить выражения  $N(a,b)$ ,  $k(a,b)$  для любой пары  $(a,b)$ , принадлежащей области определения:

$$\lceil (2/3)b \rceil \leq a \leq 2b. \quad (4)$$

Это позволит выразить поверхностную энергию кластера в аналитической форме. В отличие от существующих построений (например, многогранник Вульфа [6]), мы учитываем количество атомов в вершинах и на гранях, энергетический вклад которых существенен для малых кластеров и уменьшается при их росте [1, 2]. Заполним Таблицу 1 размерами (всех возможных) кластеров, содержащих не более  $N = 2100$  атомов. Росту в направлении  $A$  соответствует строка слева направо, росту в направлении  $B$  – столбец сверху вниз. Заметим, что на главной диагонали расположены «магические числа», характерные для ГЦК кластеров.

Таблица 1. Размеры кластеров

| $b \setminus a$ | 0        | 1  | 2         | 3   | 4          | 5   | 6           | 7    | 8          | 9    | 10         | 11   | 12          |
|-----------------|----------|----|-----------|-----|------------|-----|-------------|------|------------|------|------------|------|-------------|
| 0               | <b>1</b> |    |           |     |            |     |             |      |            |      |            |      |             |
| 1               |          | 13 | <b>19</b> |     |            |     |             |      |            |      |            |      |             |
| 2               |          |    | 55        | 79  | <b>85</b>  |     |             |      |            |      |            |      |             |
| 3               |          |    | <b>63</b> | 147 | 201        | 225 | <b>231</b>  |      |            |      |            |      |             |
| 4               |          |    |           | 171 | 309        | 405 | 459         | 483  | <b>489</b> |      |            |      |             |
| 5               |          |    |           |     | 357        | 561 | 711         | 807  | 861        | 885  | <b>891</b> |      |             |
| 6               |          |    |           |     | <b>365</b> | 641 | 923         | 1139 | 1289       | 1385 | 1439       | 1463 | <b>1469</b> |
| 7               |          |    |           |     |            | 655 | 1043        | 1415 | 1709       | 1925 | 2075       |      |             |
| 8               |          |    |           |     |            |     | 1091        | 1583 | 2057       |      |            |      |             |
| 9               |          |    |           |     |            |     | <b>1099</b> | 1663 |            |      |            |      |             |
| 10              |          |    |           |     |            |     |             | 1687 |            |      |            |      |             |

Примечание:  $Z$  – координационное число; куб с атомами ( $Z = 3$ ) в вершинах имеет координаты  $(2n, 3n)$ ; усечённый куб с тройками атомов ( $Z = 5$ ) в вершинах –  $(2n-1, 3n-2)$ ; кубооктаэдр –  $(n, n)$ ; октаэдр ( $Z = 4$ ) имеет координаты  $(2n, n)$ . Жирным шрифтом отмечены конфигурации, соответствующие «граничным состояниям».

Размер кластеров определенной формы можно выразить через первую координату  $a$  следующим образом:

$$N = 4a^3 + 6a^2 + 3a + 1 - \text{куб}, \quad (5)$$

$$N = (10/3)a^3 + 5a^2 + (3 + 2/3)a + 1 - \text{кубоктаэдр}, \quad (6)$$

$$N = (2/3)a^3 + 2a^2 + (2 + 1/3)a + 1 - \text{октаэдр}. \quad (7)$$

Таким образом, значение  $N$  – общее количество атомов в кластере, может быть представлено в виде суммы:

$$N(a, b) = \sum_{i=3}^{12} N_i(a, b). \quad (8)$$

При этом количество атомов в ядре кластера (имеющих по 12 соседей) может быть получено с помощью рекуррентной формулы:

$$N_{12}(a, b) = N(a-1, b-1). \quad (9)$$

Для полного числа  $k$  связей между ближайшими соседями будем иметь

$$k(a, b) = \sum_{i=3}^{12} iN_i(a, b). \quad (10)$$

Заполним Таблицы 2 и 3 значениями для атомов в вершинах и на ребрах куба. Таблицы 4 и 5 содержат количество атомов на гранях. Заметим, что рост кластера в направлении  $A$  (добавление слоя атомов на каждой из 6 граней типа  $\{100\}$ ), уменьшает суммарную площадь граней  $\{100\}$  и увеличивает площадь граней  $\{111\}$ . Это отчетливо просматривается в каждой горизонтали данных Таблиц.

Таблица 2. Количество связей у атомов в вершинах ( $Z \leq 6$ ) и ребрах куба

| $b \setminus a$ | 1  | 2  | 3  | 4   | 5  | 6   | 7  | 8  | 9  | 10 |
|-----------------|----|----|----|-----|----|-----|----|----|----|----|
| 1               | 30 | 12 |    |     |    |     |    |    |    |    |
| 2               |    | 30 | 72 | 12  |    |     |    |    |    |    |
| 3               |    | 42 | 30 | 72  | 72 | 12  |    |    |    |    |
| 4               |    |    | 90 | 30  | 72 | 72  | 72 | 12 |    |    |
| 5               |    |    |    | 90  | 30 | 72  | 72 | 72 | 72 | 12 |
| 6               |    |    |    | 102 | 90 | 30  | 72 | 72 | 72 | 72 |
| 7               |    |    |    |     | 90 | 90  | 30 | 72 | 72 | 72 |
| 8               |    |    |    |     |    | 90  | 90 | 30 | 72 | 72 |
| 9               |    |    |    |     |    | 162 | 90 | 90 | 30 | 72 |

Примечание: куб –  $k = 30a - 18 = 20b - 18$ ; усеченный куб –  $k = 90$ ; кубоктаэдр –  $k = 30$ ; усеченный октаэдр –  $k = 72$ ; октаэдр –  $k = 12$ . Кластер не может иметь атомы  $Z = 3$  и  $Z = 4$  одновременно.

На рис. 1 приведен график для приведенной энергии поверхности по

первой координационной сфере над «дискретной» плоскостью  $XOY$  ( $x = a, y = b$ ). Значения приведенной энергии рассчитаны по формуле (3). Локальные минимумы данной поверхности определяются по формуле:

$$M_j = N(4j - 1, 3j - 1). \quad (11)$$

В частности, найдём три первых минимума:  $N = 79$  ( $a = 3, b = 2$ ),  $N = 807$  ( $a = 7, b = 5$ ),  $N = 2951$  ( $a = 11, b = 8$ ). Для кластеров золота данные размеры кластеров соответствуют наиболее стабильным конфигурациям [7, 8] среди всех кластеров с центрирующим атомом.

Таблица 3. Количество атомов на ребрах ( $Z = 7$ )

| $b \setminus a$ | 1 | 2  | 3  | 4  | 5  | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|-----------------|---|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1               | 0 | 12 |    |    |    |     |     |     |     |     |
| 2               |   | 24 | 12 | 36 |    |     |     |     |     |     |
| 3               |   | 0  | 48 | 36 | 36 | 60  |     |     |     |     |
| 4               |   |    | 24 | 72 | 60 | 60  | 60  | 84  |     |     |
| 5               |   |    |    | 48 | 96 | 84  | 84  | 84  | 84  | 108 |
| 6               |   |    |    | 0  | 72 | 120 | 108 | 108 | 108 | 108 |
| 7               |   |    |    |    | 24 | 96  | 144 | 132 | 132 | 132 |
| 8               |   |    |    |    |    | 48  | 120 | 168 | 156 | 156 |
| 9               |   |    |    |    |    | 0   | 72  | 144 | 192 | 180 |

Примечание: усечённый куб –  $N_7 = 24(3a - 2b)$ ; кубоктаэдр –  $N_7 = 24(a - 1) = 24(b - 1)$ ; усеченный октаэдр –  $N_7 = 12(2b - 3)$ ; октаэдр –  $N_7 = 12(a - 1) = 12(2b - 1)$ .

Таблица 4. Количество атомов на гранях ( $Z = 8$ ) типа (100)

| $b \setminus a$ | 1 | 2  | 3  | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|-----------------|---|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1               | 0 | 0  |    |     |     |     |     |     |     |     |
| 2               |   | 6  | 0  | 0   |     |     |     |     |     |     |
| 3               |   | 54 | 24 | 6   | 0   | 0   |     |     |     |     |
| 4               |   |    | 96 | 54  | 24  | 6   | 0   | 0   |     |     |
| 5               |   |    |    | 150 | 96  | 54  | 24  | 6   | 0   | 0   |
| 6               |   |    |    | 297 | 216 | 150 | 96  | 54  | 24  | 6   |
| 7               |   |    |    |     | 384 | 294 | 216 | 150 | 96  | 54  |
| 8               |   |    |    |     |     | 486 | 384 | 294 | 216 | 150 |
| 9               |   |    |    |     |     | 726 | 600 | 486 | 384 | 294 |

Примечание:  $N_8 = 6(2b - a - 1)^2$  при  $a \leq 2b - 1$ , в противном случае 0 (соответствует октаэдру).

Таблица 5. Количество атомов на гранях ( $Z = 9$ ) типа (111)

| $b \setminus a$ | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|-----------------|---|---|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1               | 0 | 0 |    |    |    |     |     |     |     |     |
| 2               |   | 0 | 24 | 24 |    |     |     |     |     |     |
| 3               |   | 0 | 8  | 56 | 80 | 80  |     |     |     |     |
| 4               |   |   | 0  | 24 | 96 | 144 | 168 | 168 |     |     |
| 5               |   |   |    | 0  | 48 | 144 | 216 | 264 | 288 | 288 |
| 6               |   |   |    | 0  | 8  | 80  | 200 | 296 | 368 | 416 |
| 7               |   |   |    |    | 0  | 24  | 120 | 264 | 384 | 480 |
| 8               |   |   |    |    |    | 0   | 48  | 168 | 336 | 480 |
| 9               |   |   |    |    |    | 0   | 8   | 80  | 224 | 416 |

Примечание:  $N_9 = 0$  при  $b \geq (4/3)a$  (соответствует кубу и усеченному кубу).

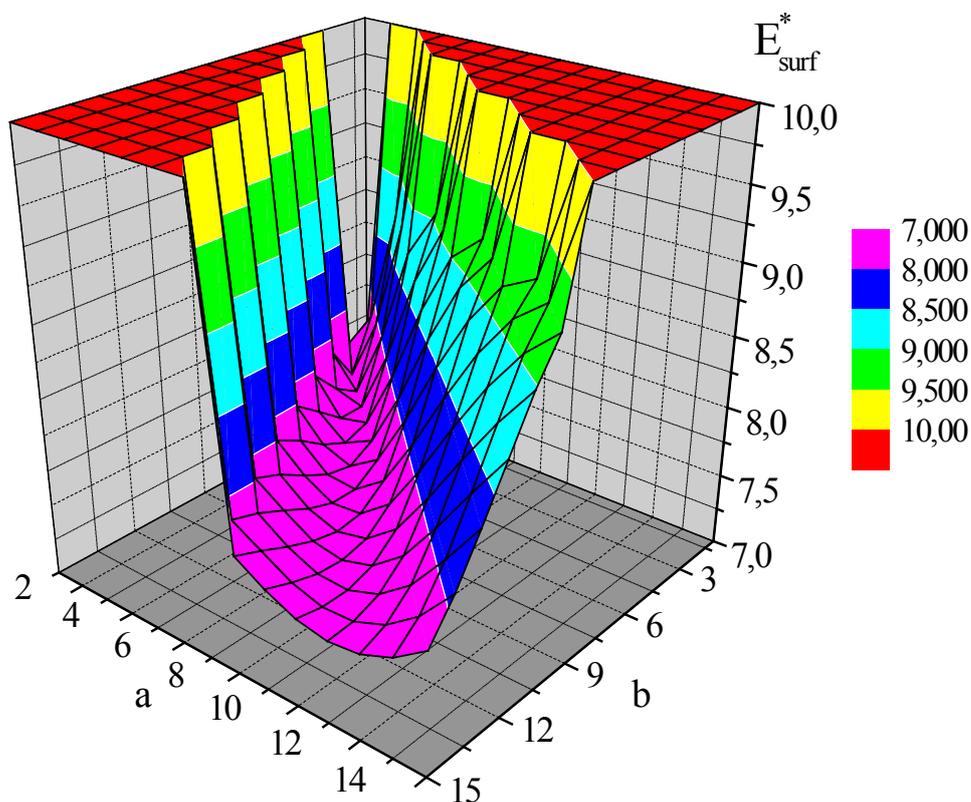


Рис. 1. Приведённая энергия поверхности  $E_{surf}^*$  по первой координационной сфере для ГЦК-кластеров.

На рис. 2 представлена геометрическая конфигурация первых трёх «оптимальных» нанокластеров.

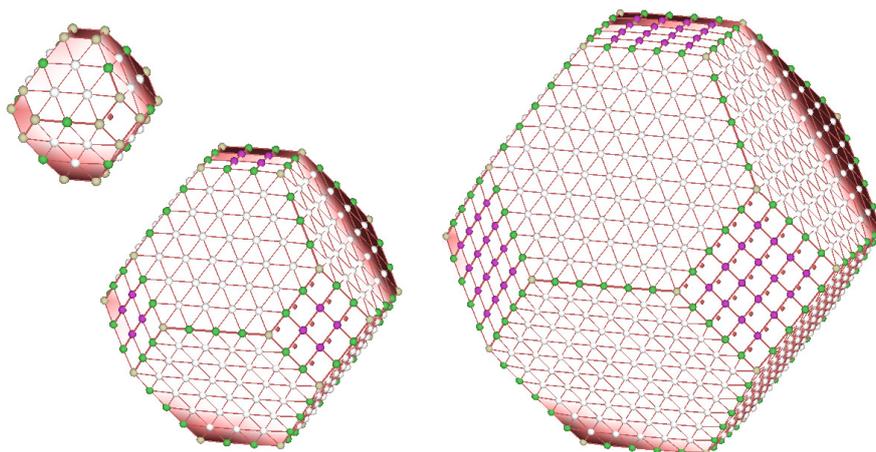


Рис. 2. Геометрические конфигурации первых трёх «оптимальных» нанокластеров.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а).*

### Библиографический список:

1. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 16.10.03: утв. 16.01.04 / Сдобняков Николай Юрьевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2003. – 217 с.
2. **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.
3. **Берри, Р.С.** Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов / Р.С. Берри, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – № 4. – С. 368-409.
4. **Sun, Y.** Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles / Y. Sun, Y. Xia // Science. – 2002. – V. 298. – № 5601. – P. 2176-2179.
5. **Gu, J.** Shape control of bimetallic nanocatalysis through well-designed colloidal chemistry approaches / J. Gu, Y.-W. Zhang, F.F. Tao // Chemical Society Reviews. The Royal Society of Chemistry. – 2012. – V. 41. – № 24. – P. 8050–8065.
6. **Schnell, U.** Dense sphere packings and the Wulff-shape crystals and quasicrystals / U. Schnell // Materials science and engineering. – 2000. – V. 294-296. – P. 221-223.
7. **Мясниченко, В.С.** Применение представления о структурных многогранниках заполнения координационных сфер в объемных кристаллах к проблеме поиска устойчивых форм нанокластеров. I / В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т. 8. – № 2. – С. 49-52.
8. **Мясниченко, В.С.** Применение представления о структурных многогранниках заполнения координационных сфер в объемных кристаллах к проблеме поиска устойчивых форм нанокластеров. II / В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – № 3. – С. 284-288.

УДК 539.3

## РАСЧЕТ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ДЕФЕКТАМИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Ю.Е. Нагорный, А.В. Оковитый, В.И. Репченков  
Белорусский государственный университет  
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4  
Nagorny.Yury@gmail.com

**Аннотация:** В данной работе представлены результаты численного расчета и анализа напряженно-деформированного состояния регулярной прямолинейной одностенной открытой углеродной нанотрубки при нагружении ее растягивающими силами в случае наличия нарушений строения в виде вакансий.

**Ключевые слова:** углеродная нанотрубка, дефекты, вакансии, напряженно-деформированное состояние.

В настоящее время особое внимание привлекают к себе регулярные структуры углерода – графен, нанотрубки и фуллерены. Они обладают уникальными механическими свойствами. Теоретический анализ при малых перемещениях атомов этих структур проведен уже достаточно полно и выявил важные особенности их упругого поведения, которые заключаются в существенной зависимости механических параметров («упругих модулей») от размеров образцов и схем нагружения [1-10]. На рис. 1 приведены графики характерных зависимостей модуля продольной упругости (модуля Юнга) одностенной нанотрубки от ее длины для различных видов нагрузки [10]. Видно, что у частиц малых размеров жесткость ниже, чем у больших. Зависимость асимптотическая, выход на прямую происходит начиная с размера  $\sim 10-15$  нм. Наибольшее значение модуля характерно для случая трехточечного изгиба с защемлением, наименьшее наблюдается при равномерном давлении на боковую стенку. Значения отличаются в несколько раз.

Естественным следующим шагом является дискретное моделирование упругого деформирования углеродных структур с дефектами, поскольку число атомов в объеме относительно невелико и поэтому даже ограниченное количество повреждений решетки может привести к значительному изменению упругих и прочностных свойств.

Углеродные нанотрубки (УНТ), открытые, как считается, в 1994 году [11], получают все более широкое применение в научных исследованиях и в сфере практического использования. Зонды в АСМ, катализаторы, топливные элементы, сенсоры, нанопровода, элементы НЭМС, армирующие добавки в композиты и покрытия – вот далеко неполный перечень областей, где уже применяются УНТ.

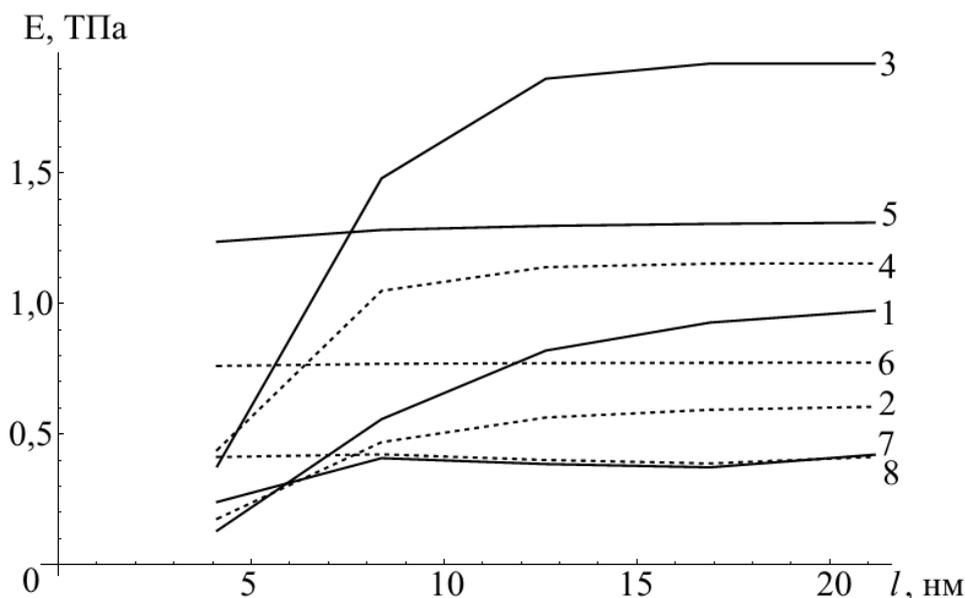


Рис. 1. Графики модуля Юнга при различных схемах нагружения: 1, 2 – изгиб, опирание, 3, 4 – изгиб, защемление, 5, 6 – растяжение-сжатие, 7, 8 – равномерное давление на боковую стенку. Нечетные – приближение поля центральных сил, четные – приближение валентно-силового поля.

К настоящему времени разработан ряд методов крупномасштабного производства углеродных нанотрубок, однако ни один из них пока не гарантирует на выходе бездефектных структур. Поэтому весьма актуальной является задача изучения изменения механических свойств нанотрубок при наличии в них несовершенств строения.

Дефекты в материале подразделяют на точечные, линейные, поверхностные и объемные. Понятно, что два последних вида не характерны для нанотрубок; к первым относят вакансии и межузельные атомы, их цепочки, группы, а также дислокации и дисклинации.

Настоящая работа посвящена численному моделированию упругого поведения УНТ при нагружении ее растягивающими силами в случае наличия нарушений регулярности строения в виде вакансий.

Рассматривается ситуация, когда нагружению в виде растяжения подвергается одностенная прямолинейная открытая углеродная нанотрубка с границами типа зигзаг. Моделирование ведется в рамках метода конечных элементов (МКЭ) в приближении поля центральных сил [12, 13]. Квадратичное силовое поле структуры формируется с учетом связей внутри окружности с радиусом, равным длине валентной связи –  $1,41\text{\AA}$  (см. рис. 1). Используются два типа элементов в виде упругих отрезков, которые соединяют соседние атомы (валентные связи) и атомы через один. Их жесткости приняты равными  $k_1 = 652,13 \text{ Н/м}$ ,  $k_2 = 178 \text{ Н/м}$  [2, 5]. Предполагается, что наличие вакансий не изменяет геометрию

прилегающей области, то есть все атомы структуры расположены в вершинах одинаковых неплоских шестиугольников [14].

Узлы (атомы), которые образуют зубцы, принадлежащие нижней границе, фиксируются по степени свободы параллельной оси симметрии трубки, при этом один из узлов закреплен полностью по всем трем степеням свободы. Еще один фиксируется так, чтобы избежать поворота структуры в плоскости, ортогональной оси симметрии. Такие граничные условия позволяют трубке деформироваться свободно. Равномерно распределенная по узлам нагрузка прикладывается к верхней границе.

Отсутствие атома учитывается обнулением шести расширенных матриц элементов моделирующих связи, которые соединяют этот атом с соседними. Это приводит к появлению в глобальной матрице жесткости  $[K]$  трех нулевых строк и соответственно столбцов, которые должны быть удалены. С учетом этого обстоятельства и граничных условий формируется матрица системы разрешающих уравнений  $[K]'$ .

На следующем этапе решается задача статики:

$$[K]' \bar{P} = \bar{F} \quad (1)$$

и находятся перемещения узлов структуры  $\bar{P}$  под действием внешних сил  $\bar{F}$ . После этого формируются локальные столбцы перемещений и затем по матрицам элементов вычисляются силы, которые возникают в элементах:

$$[K]_e \bar{P}_e = \bar{F}_e \quad (2)$$

Их значения относятся к координатам середин элементов и нормируются, строятся графики.

Компьютерная модель реализована в пакете Mathematica.

На рис. 2 представлен вид сверху и развертка расчетной сетки. Вакансия расположена на линии, обозначенной точкой, разрез сделан по линии, обозначенной крестиком.

Необходимо отметить, что по высоте трубки число слоев шестиугольников всегда нечетное, а по образующей берется четное для обеспечения симметрии НДС относительно вертикальной оси. Заштрихована область вокруг вакансии свободная от связей отсутствующего атома. Возможны два варианта ее ориентации, а именно, одним шестиугольником вверх или вниз.

Анализируется напряженно-деформированное состояние двух систем вертикальных, а следовательно, наиболее нагруженных валентных связей. К первому типу отнесены связи, которые образуют горизонтальные слои, причем первый из них начинается на нижней границе, а последний заканчивается на верхней. Оставшиеся вертикальные элементы образуют второй тип. В обоих случаях имеют место свои особенности распределения сил.

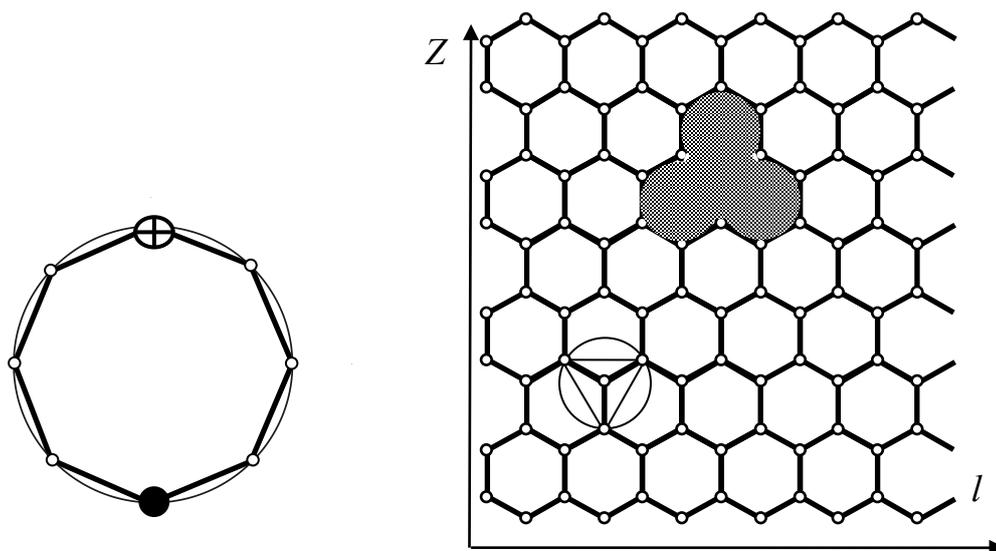


Рис. 2. Вид сверху и развертка расчетной сетки.

График на рисунке 3 соответствует регулярной бездефектной подвергнутой растяжению структуре размером  $40 \times 15$  шестиугольников. Обращает на себя внимание ярко выраженный краевой эффект. Вертикальные валентные связи, которые примыкают к атомам нижней границы, оказываются практически разгруженными. Силы в них составляют всего 5% от величины нагрузки. Это означает, что нагружению в первом слое шестиугольников сопротивляются главным образом невалентные связи. Вертикальные валентные связи во втором слое и последующих четных и нечетных нагружены одинаково. Однако, силы в них составляют все также небольшую долю от сил внешней нагрузки – около 19%. Таким образом, в модели поля центральных сил наиболее нагруженными являются гораздо менее жесткие и, как считается, менее прочные невалентные связи.

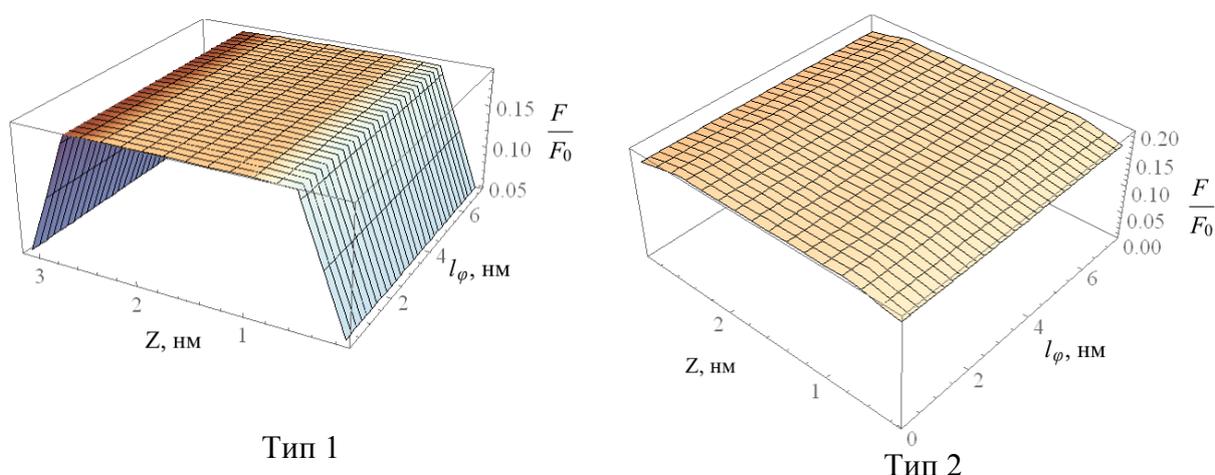


Рис. 3. Нормированные силы в элементах моделирующих вертикальные валентные связи. Дефектов нет.

Результаты расчетов НДС при наличии одного дефекта приведены на рис. 4. Видно, что изменение нагрузки существенно локализовано в окрестности вакансии. Наибольшая сила возникает в двух симметрично расположенных связях второго типа, начинающихся внизу области дефекта, и достигает примерно 33% от силы, приложенной к узлу верхней границы. В связи первого типа, которая примыкает к одиночному узлу в верхней вершине области вакансии сила почти отсутствует.

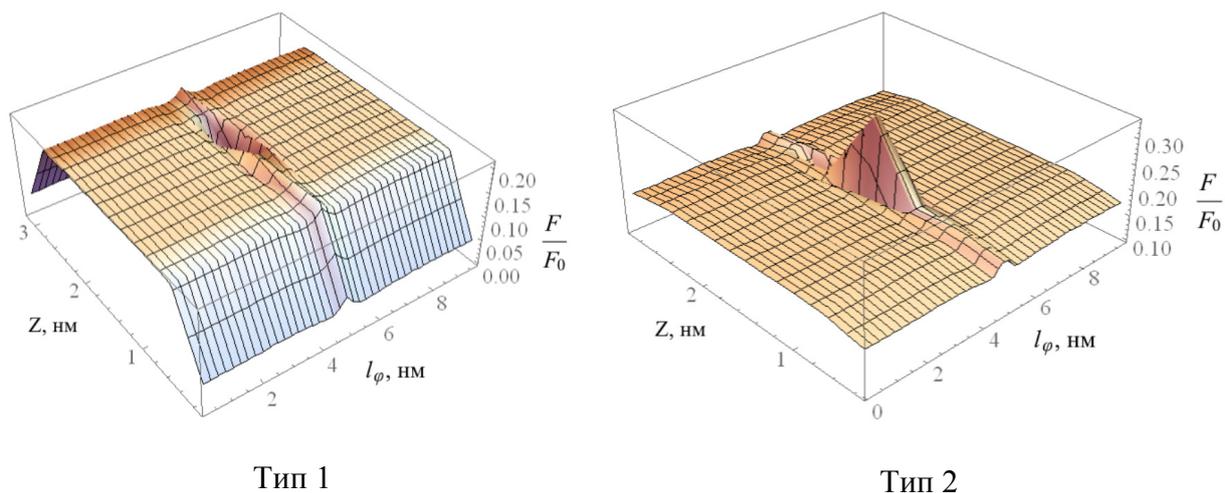


Рис. 4. Нормированные силы в элементах моделирующих вертикальные валентные связи. Один дефект.

Образование симметрично расположенной вертикальной цепочки из двух вакансий приводит к значительному росту примерно в 2,5 раза (до 44%) сил в упомянутых выше связях второго типа (см. рис. 5). Два элемента первого типа на линии цепочки, примыкающие к дефекту полностью разгружены.

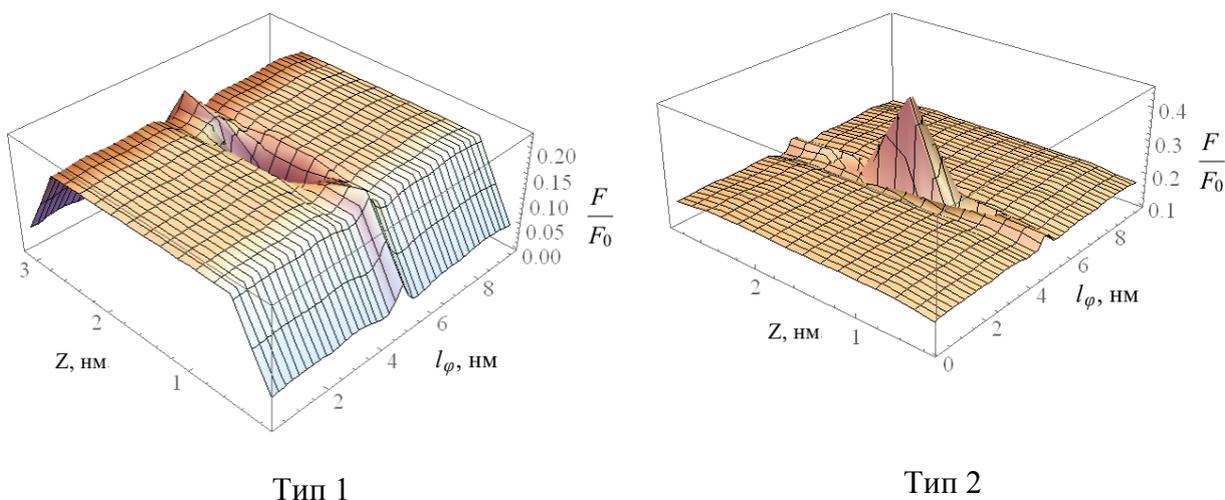


Рис. 5. Нормированные силы в элементах моделирующих вертикальные валентные связи. Два соседних дефекта на вертикальной линии

Дальнейшее наращивание длины вертикальной цепочки вакансий не приводит к изменению качественной картины распределения сил. Почти не растет максимальная сила. Эффективный модуль Юнга в рассматриваемом случае, рассчитанный по среднему значению перемещений верхних атомов границы трубки, монотонно уменьшается от 1,237 *ТПа* (дефектов нет) до 1,169 *ТПа* (шесть вакансий в цепочке).

Представляет интерес случай, когда цепочка вакансий расположена горизонтально. Соответствующие графики НДС представлены на рис. 6.

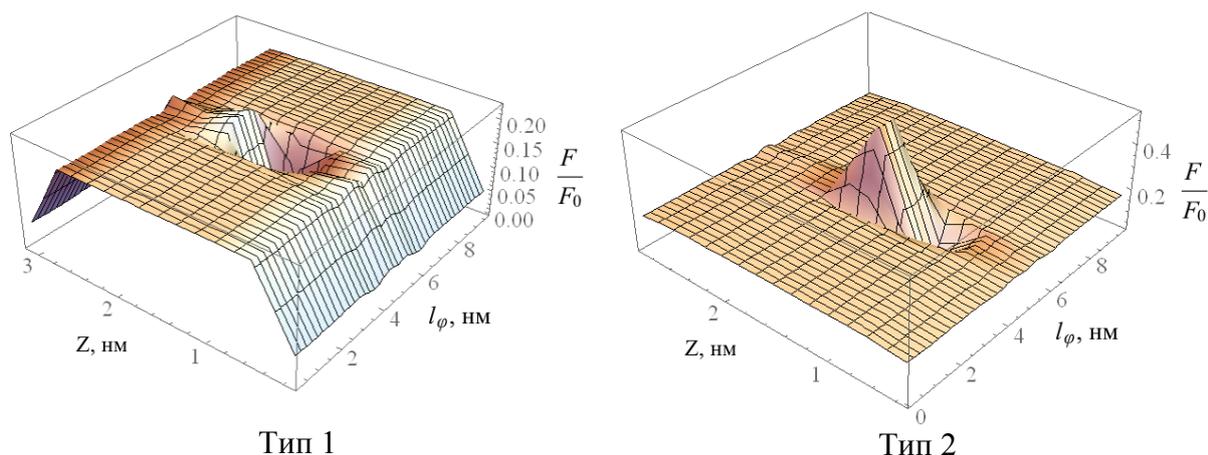


Рис. 6. Нормированные силы в элементах моделирующих вертикальные валентные связи. Горизонтальная цепочка из пяти дефектов

Цепочка состоит из пяти дефектов. Как видно, в целом вид распределения сил в связях почти не поменялся. Не изменились и количественные данные. Максимальное значение силы стабилизируется на уровне 44%. Возмущение наблюдается выше и ниже цепочки. В горизонтальном направлении имеет место предельная локализация – силы возрастают и убывают в связях, непосредственно примыкающих к области дефекта. С ростом длины цепочки эффективный модуль Юнга немного убывает от 1,237 *ТПа* до 1,219 *ТПа*.

### Библиографический список:

1. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – № 3. – С. 233-274.
2. Tsu-Wei Chou A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes / Tsu-Wei Chou, Chunyu Li // International journal of Solids and Structures. – 2003. – V. 40. – I. 10. – P. 2487-2499.
3. Репченков, В.И. Зависимость механических свойств наночастиц графена от доли граничных атомов / В.И. Репченков, С.В. Сыроежкин, С.А. Чижик // Тепло- и

массоперенос: сб. науч. тр. / под ред. В.Л. Драгун. – Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. – С. 106-111.

4. **Веременик, П.В.** Зависимость механических свойств однослойной углеродной нанотрубки с границей типа «кресло» от размеров / П.В. Веременик, Ю.Е. Нагорный // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2005. – № 5. – С. 27-30.

5. **Майсевич, Е.С.** Зависимость механических свойств однослойной нанотрубки с границами типа «зигзаг» от линейных размеров / Е.С. Майсевич, С.В. Сыроежкин // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2005. – № 5. – С. 24-26.

6. **Zhuravkov, M.A.** Finite element modeling of nanoscale structures / M.A. Zhuravkov, Yu.E. Nagornyi, V.I. Repchenkov // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – V. 6. – № 9-10. – P. 597-606.

7. **Нагорный, Ю.Е.** Расчёт механических свойств графена в модели валентно-силового поля / Ю.Е. Нагорный, В.И. Репченков, С.В. Сыроежкин, С.А. Чижик // Теоретическая и прикладная механика: сб. ст. – Минск: Белорусский национальный технический университет, 2007. – Вып. 22. – С. 182-186.

8. **Нагорный, Ю.Е.** Сравнительный численный анализ механического поведения нанотрубки в случае применения разных механических моделей / Ю.Е. Нагорный, В.И. Репченков, С.А. Чижик // Теоретическая и прикладная механика: сб. ст. – Минск: Белорусский национальный технический университет, 2008. – Вып. 23. – С. 160-161.

9. **Нагорный, Ю.Е.** Упругие характеристики углеродной нанотрубки при различных схемах нагружения / Ю.Е. Нагорный, А.В. Оковитый, В.И. Репченков // Теоретическая и прикладная механика: сб. ст. – Минск: Белорусский национальный технический университет, 2012. – Вып. 27. – С. 171-176.

10. **Оковитый, А.В.** Оценки модуля Юнга одностенной прямолинейной регулярной нанотрубки / А.В. Оковитый, В.И. Репченков // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2013. – Т. 57. – № 4. – С. 119-124.

11. **Iijima, S.** Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – V. 354. – P. 56-58.

12. **Репченков, В.И.** Физические основы метода конечных элементов: учебное пособие / В.И. Репченков, Ю.Е. Нагорный. – Минск: Белорусский государственный университет, 2009. – 91 с.

13. **Грибов, Л.А.** Колебания молекул / Л. А. Грибов. – М. : Либриком, 2009. – 544 с.

14. **Репченков, В.И.** Линейная упругость молекулярных и наноразмерных систем: учебное пособие: в 6 ч. / В.И. Репченков, Е.А. Расюкевич, Ю.Е. Нагорный. – Минск: Белорусский государственный университет, 2010. – Ч. 3. – 38 с.

УДК 544.778.4-022.532.057

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ $Y_3Fe_5O_{12}$ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Нгуен Ань Тьен

*Воронежский государственный университет*

*394036, Россия, Воронеж, Университетская пл., 1*

*Хошиминский государственный педагогический университет*

*Хошимин, Вьетнам*

*anhtien0601@rambler.ru*

**Аннотация:** Дегидратацией совместно осажденных гидроксидов иттрия и железа (III) с последующим термическим отжигом на воздухе получены нанокристаллы  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Установлено, что после отжига образцов при  $775^\circ C$  образуются кристаллы феррита иттрия со структурой граната размером до 30 нм. Показано, что образовавшиеся нанокристаллы  $Y_3Fe_5O_{12}$  характеризуются очень большим значением намагниченности и высокой коэрцитивной силой ( $H_c = 60$  Э).

**Ключевые слова:** *Метод осаждения, магнитные свойства, нанокристаллы, феррит-гранат –  $Y_3Fe_5O_{12}$ .*

### 1. Введение.

В настоящее время большое внимание уделяется изучению магнитных свойства различных наноматериалов в связи с развитием медицины и электронно-техники. Это связано с тем, что наноразмерные магнитные частицы имеют комплекс новых свойств по сравнению со своими макроразмерными химическими аналогами [1, 2].

Иттриево-железистый гранат  $Y_3Fe_5O_{12}$  является мягко-магнитным материалом, его широко используется как магнитный материал в радиотехнике, электронике, медицине и записи информации [3, 4].

Для синтеза наноразмерных материалов можно применять различные методы [5]. В случае нанопорошков ферритов наиболее простым, экономическим и приятным для среды является метод осаждения. Важным преимуществом этого метода являются: низкая температура отжига, высокая гомогенность и чистота получаемого материала на молекулярном уровне, а также простое проведение [6, 7].

Цель настоящей работы – синтез нанокристаллов  $Y_3Fe_5O_{12}$  методом осаждения, определение размера и морфологии кристаллов, а также исследование их магнитных свойств.

### 2. Экспериментальная методика.

В качестве исходных веществ в работе использовали следующие реактивы: хлорид железа (III) 6-ти водный  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  квалификации ХЧ,

хлорид иттрия 6-ти водный  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  квалификации ХЧ, водный раствор аммиака (28 масс. %,  $\rho = 0,903$  г/мл) квалификации ЧДА, дистиллированная вода. Растворы хлоридов иттрия и железа (III) готовили растворением соответствующих солей в дистиллированной воде при комнатной температуре. Полученные растворы разбавляли до концентрации 0,5 М, поскольку химическое осаждение, как известно, лучше проводить из разбавленных растворов [8]. Концентрированный раствор аммиака разбавляли до концентрации 0,5 масс.%. Растворы реагентов с отношением молей  $Y^{3+} : Fe^{3+} = 3 : 5$  смешивали непосредственно перед осаждением. Нанокристаллы  $Y_3Fe_5O_{12}$  получали дегидратацией совместно осажденных гидроксидов иттрия и железа (III) с последующим термическим отжигом на воздухе следующим образом.

К холодной воде (температура составляла  $\approx 0^\circ C$ ) добавляли при перемешивании на магнитной мешалке водный раствор, содержащий смесь хлоридов иттрия и железа (III) со отношением молей  $Y^{3+} : Fe^{3+} = 3 : 5$ ; сразу после введения солей в систему при перемешивании добавляли водный раствор аммиака (0,5 масс. %). Осажденные гидроксиды перемешивали в течение 15 – 20 мин. После отделения на вакуум-фильтре осадки промывали дистиллированной водой до отсутствия анионов  $Cl^-$  (проба на раствор  $AgNO_3$ ) и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр D8-ADVANCE, Германия,  $CuK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ). Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных JCPDS [9].

Съемку поверхности образцов проводили на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro в режиме AFM. Получаемый файл обрабатывали при помощи программы Nora RCl (версия 1.0.26.1138). Максимально площадь сканируемый региона составляла  $5 \times 5$  мкм.

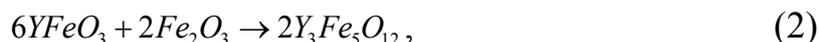
Форму и размеры частиц также определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, электронный микроскоп JEM-1400).

Магнитные характеристики нанокристаллов феррита иттрия исследовали на вибрационном магнетометре Microsene EV11 при комнатной температуре.

### **3. Результаты и их обсуждение.**

Данные рентгеновской дифракции порошков, полученных описанным выше способом, до термообработки, показали, что они являются аморфными (рис. 1 а).

Дифрактограмма порошков, прокаленных при  $700^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, показывала наличие двух фаз (рис. 1 б), одна из которых соответствует фазе феррита иттрия со структурой граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , другая –  $\text{YFeO}_3$ , объяснение это тем, что реакция гранатообразования проходит в две стадии [10]:



следовательно, наряду с соединением со структурой граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  имеется соединение со структурой перовскита  $\text{YFeO}_3$ . По химическому составу они довольно близки. Это приводит к тому, что при синтезе граната образуется соединение со структурой перовскита.

### Yttrium Iron Oxide

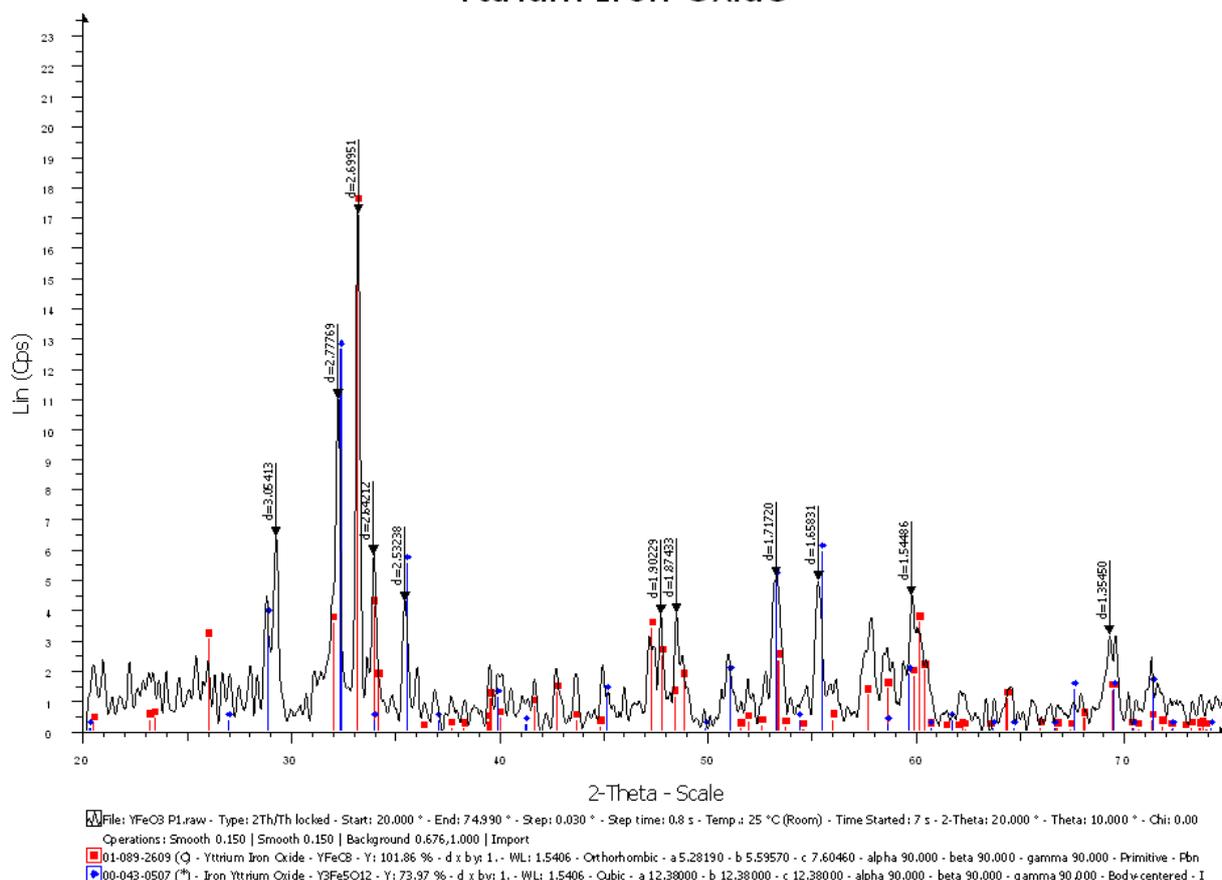


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма осадков, полученных описанным выше способом: а) – до термообработки; б) – после отжига при  $700^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч.

При увеличении температуры отжига на  $775^{\circ}\text{C}$  на дифрактограмме установлено образование только одной фазы, принадлежащей соединению  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  со структурой граната (рис. 2 а).

На рис. 3 приведены АСМ – изображения порошков  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  на поверхности слюды, полученные как в режиме топографии (рис. 3 а), так и

сечения рельефа поверхности (см. рис. 3 б). Из рис. 3 видно, что образовавшиеся кристаллы  $Y_3Fe_5O_{12}$ , синтезированные предложенным выше методом осаждения, однородны, их частицы сферической формы с диаметром до 30 нм и высотой до 1 нм.

На рис. 2 б, представлено ПЭМ – изображение порошков феррита иттрия со структурой граната, полученных предложенным выше способом, после отжига при  $775^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. На рис. 2 б отчетливо видны точечные нанокристаллы приблизительно сферической формы с несколько размытой огранкой, размер которых 20 – 30 нм.

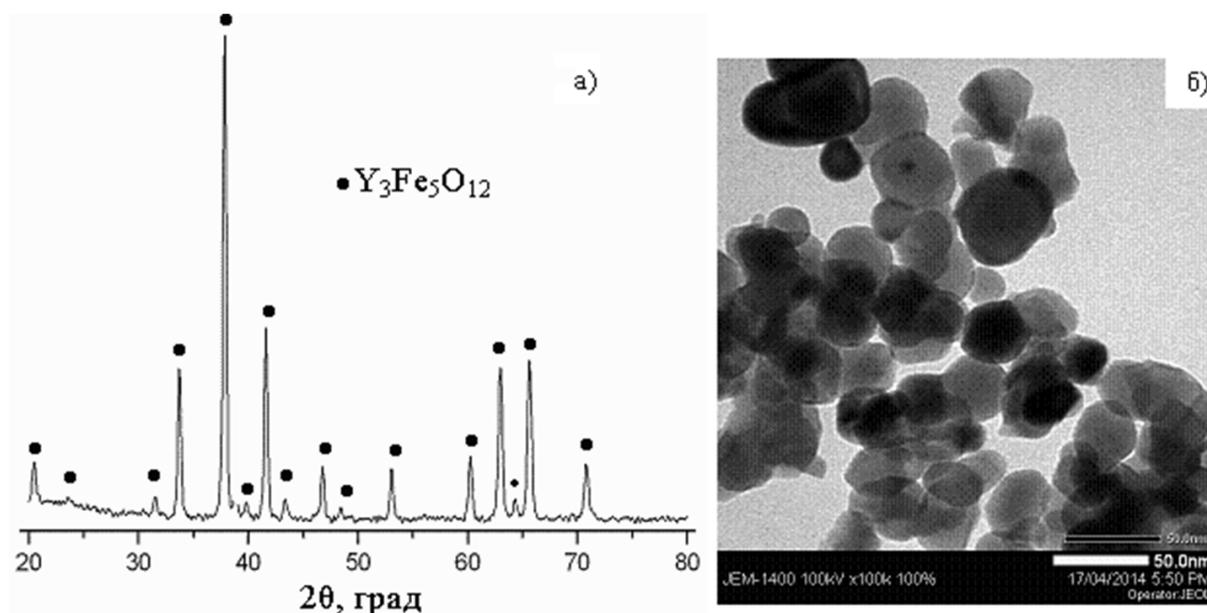


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма (а) и ПЭМ-изображение порошков  $Y_3Fe_5O_{12}$ , синтезированных методом осаждения, после отжига при  $775^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

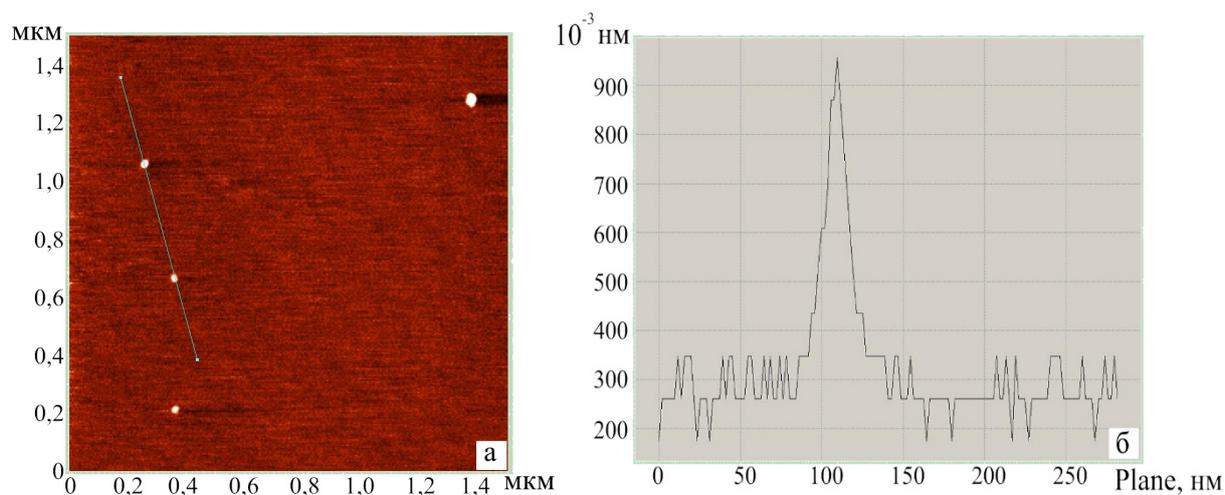


Рис. 3. АСМ – изображения порошков  $Y_3Fe_5O_{12}$  на поверхности слюды, синтезированных методом осаждения, после отжига при  $775^\circ\text{C}$ , полученные в режимах топографии (а) и сечения рельефа поверхности (б).

Известно, что в том случае, когда магнетик находится в наноструктурном состоянии, его магнитные характеристики (доменная структура, температура Кюри, коэрцитивная сила и т.д.) могут значительно меняться по сравнению с характеристиками, известными для объемных материалов, а также принципиально меняться в зависимости от размеров структурных составляющих (частицы или отдельного зерна). В этой связи целесообразным было проведение исследования магнитных свойств феррита иттрия со структурой граната, полученного методом осаждения.

На рис. 4 показана кривая намагничивания образца порошков  $Y_3Fe_5O_{12}$ , полученных предложенным нами выше методом осаждения.

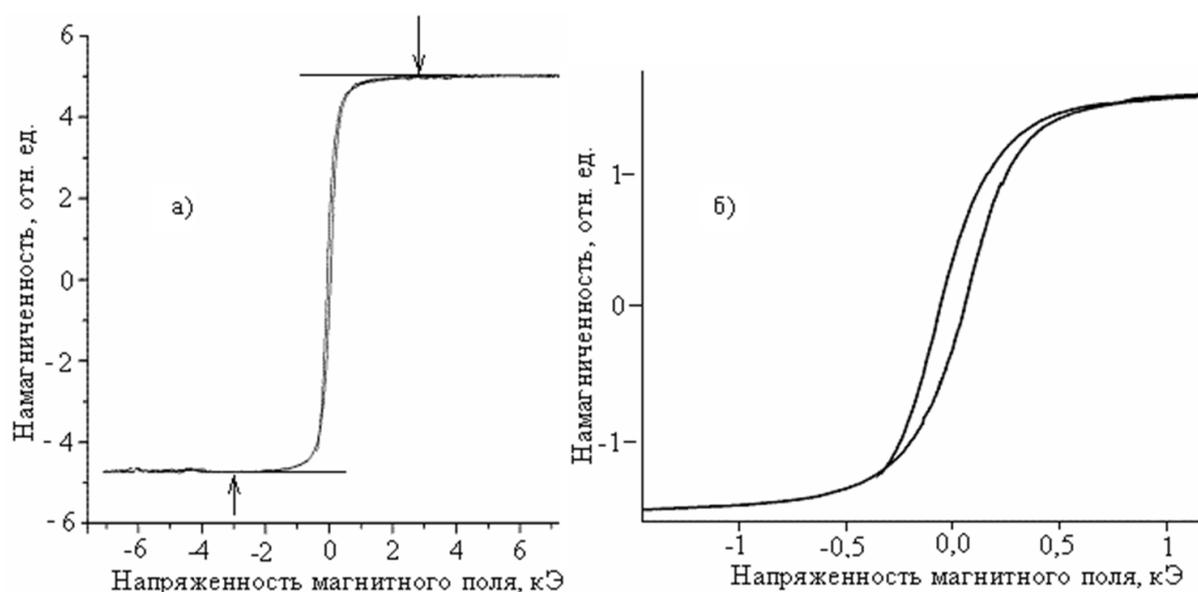


Рис. 4. Полевая зависимость намагниченности образца нанопорошка  $Y_3Fe_5O_{12}$ , полученного методом осаждения, после отжига при  $775^\circ\text{C}$  в течение 1 часа (а) и с указанием его петли гистерезиса (б).

Установлено, что нанопорошки  $Y_3Fe_5O_{12}$  характеризуются очень большим значением намагниченности и высокой коэрцитивной силой ( $H_c = 60$  Э).

Известно, что наночастицы ферромагнитных материалов при определенных размерах становятся однодоменными и процессы их перемагничивания определяются вращением вектора намагничивания [13]. Величина гистерезиса при реализации этого механизма зависит от магнитной анизотропии нанопорошков, основным вкладом в которую является кристаллографическая анизотропия. Для наших образцов методом АСМ и ПЭМ показано, что образовавшиеся нанокристаллы  $Y_3Fe_5O_{12}$  однородны и их частицы не превышают 30 нм (см. рис. 2 б и рис. 3).

Анализ кривой намагниченности нанопорошков  $Y_3Fe_5O_{12}$  (см. рис. 4) показывает, что значение намагниченности насыщения достигается в поле примерно  $3,0 \text{ кЭ}$  (на рис. 4 это значение отмечено стрелками). Тот факт, что остаточная намагниченность полученного нами нанопорошков феррита немного меньше намагниченности насыщения, позволяет утверждать, что в таких образцах имеется магнитное взаимодействие между наночастицами, а именно между магнитноактивными катионами в трех подрешетках иттриевого феррит-граната (додекаэдрической, тетраэдрической и октаэдрической) [11]. Более высокая коэрцитивная сила ( $60 \text{ Э}$ ) связана с однородностью и меньшим размером образующихся зерен; именно в этом случае в однофазной структуре процессы перемагничивания путем перемещения стенок доменов затруднены, что и приводит к повышению коэрцитивной силы [11].

#### **4. Заключение.**

Совместное осаждение катионов  $Y^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  в холодной воде водным раствором аммиака приводит к получению нанокристаллического порошка  $Y_3Fe_5O_{12}$  с диаметром частиц до  $30 \text{ нм}$ . Показано, что полученные наночастицы  $Y_3Fe_5O_{12}$  характеризуются большим значением намагниченности и высокой коэрцитивной силой ( $H_c = 60 \text{ Э}$ ).

#### **Библиографический список:**

1. **Русанов, А.И.** Удивительный мир наноструктур / А.И. Русанов // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72. – № 4. – С. 532-549.
2. **Сергеев, Г.Б.** Размерные эффекты в нанохимии / Г.Б. Сергеев // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 22-29.
3. **Рабкин, Л.И.** Ферриты. Строение, свойства и технология производства / Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эгштейн. – Л.: Ленинградское отделение издательства «Энергия», 1986. – 384 с.
4. **Кринчик, Г.С.** Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 367 с.
5. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Изд-во «ФИЗМАЛИТ». – 2007. – 416 с.
6. **Нгуен Ань Тьен.** Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана / Ань Тьен Нгуен, И.Я. Миттова, О.В. Альмяшева, С.А. Кириллова, В.В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. - № 6. – С. 992-998.
7. **Nguyen Anh Tien.** Synthesis and Magnetic Properties of  $YFeO_3$  Nanocrystals / Anh Tien Nguyen, O.V. Almjasheva, I.Ya. Mittova, O.V. Stognei, S.A. Soldatenko // Inorganic materials. – 2009. – V. 4. – I. 11. – P. 1392-1397.
8. **Назаренко, В.А.** Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.Н. Антонович, Е.М. Невская. – М.: Изд-во «Атомиздат», 1979. – 192 с.
9. **JCPDC PCPDFWIN:** A window Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data, 1997.

10. **Торопов, Н.А.** Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск 1: Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курнецва. – Л.: Ленинградское отделение издательства «Наука», 1969. – 822 с.
11. **Тикадзуми, С.** Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества / С. Тикадзуми; пер. с япон. – М.: Изд-во «Мир», 1983. – 270 с.

УДК 541.1

## КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ «ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИНДЕКС ДИАЛКЕНОВ $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ – ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ»

Д.Ю. Нилов, В.М. Смоляков

Тверской государственный университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер. 35  
smolyakov@inbox.ru

**Аннотация:** Для исследования количественных корреляций «структура 1012 диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$  - свойство» сформированы топологические индексы  $\chi_{Gi=Gj}$  и  $\psi$ . С использованием двухпараметровых функций исследованы количественные корреляции «структура диалкенов - свойство». По полученным формулам проведены численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ , не изученных экспериментально. Рассмотрены графические зависимости «структура диалкенов - свойство».

**Ключевые слова:** топологический индекс, диалкены, теплота испарения, корреляционные зависимости «ТИ-свойство диалкена».

Цель работы – исследовать корреляционные зависимости «топологический индекс диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$  – теплота испарения».

В данной работе были поставлены следующие задачи:

- построить топологические индексы для ряда диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ ;
- с использованием двухпараметровых функций исследовать количественные корреляции «ТИ диалкена – свойство»;
- провести отбор опытных данных по  $L_{HTK}$  для ряда диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ ;
- с использованием полученных в работе ТИ провести численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов, не изученных экспериментально и необходимых для практического использования;
- проанализировать графические зависимости «структура диалкенов – свойство».

Топологический индекс (ТИ) – инвариант молекулярного графа в задачах компьютерной химии, некоторое (обычно числовое) значение (или набор значений), характеризующее структуру молекулы. Обычно топологические индексы не отражают кратность химических связей и типы атомов (C, N, O и т.д.), атомы водорода не учитываются. К наиболее известным топологическим индексам относятся индекс Хосои, индекс Винера, индекс Рандича, индекс Балабана и другие [1-5].

В количественных корреляциях «структура-свойство» широко используются аддитивные схемы [6, 7] и топологические индексы, отражающие структуру молекул гомологического ряда. Используются функции - линейная, экспоненциальная, логарифметрическая и др. При таком подходе для аппроксимации свойства исследуемого ряда

необходимо подбирать свой индекс и свою функцию с приемлемыми статистическими характеристиками.

При исследовании корреляционных зависимостей «структура – свойство вещества» вида  $P = f(\text{ТИ})$  используются ТИ, построенные в терминах степеней вершин или расстояний молекулярных графов  $G$  [8].

Построение топологических индексов для ряда диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ .

А) Для учета взаимного влияния невалентных взаимодействий атомов через два скелетных атома по цепи молекулы диалкена (второе приближение) в работе сконструирован топологический индекс типа Рандича –  $\chi_{G_i=G_j}$ , учитывающий влияние первого окружения атомов по связи  $>G_i = G_j - G =$  в молекуле диалкена.

$$\chi_{G_i=G_j} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^3 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{G_i=G_j} \quad (1)$$

Здесь  $n_{G_i=G_j}$  – число невалентных взаимодействий пар атомов по связи  $>G_i = G_j - G =$  через два атома углерода в молекуле диалкена.

Запишем некоторое физико-химическое свойство  $P_{C_nH_{2n-2}}$  в виде:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{nC} \cdot a + p_{\chi_{G_i=G_j}} \cdot b, \quad (2)$$

где  $a = nC$ ,  $b = \chi_{G_i=G_j}$  – коэффициенты схемы (2), а  $p_{nC}, p_{\chi_{G_i=G_j}}$  – параметры схемы (2), найденные методом наименьших квадратов по отобраным экспериментальным данным [9] для теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов.

Так, например, для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов численные значения параметров схемы (2) найдены методом наименьших квадратов (мнк) следующими:  $p_{nC} = 2,764$  кДж/моль;  $p_{\chi} = 10,775$  кДж/моль.

Б) Построим топологический индекс  $\psi$ , учитывающий влияние первого окружения по атомам по связям:  $=G_i - G_j =$ ,  $=G_i - C_j^* -$ ,  $-C_i^* - C_j -$ ,  $-C_i - C_j -$  в молекуле диалкена:

$$\begin{aligned} \Psi = & \sum_{i,j=2; i \geq j}^3 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{=G_i-G_j=} + \sum_{i=2}^3 \sum_{j=1}^4 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{=G_i-C_j^*-} + \\ & + \sum_{i,j=1; i \geq j}^4 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{-C_i^*-C_j-} + \sum_{i,j=1; i \geq j}^4 (i \cdot j)^{\frac{1}{2}} \cdot n_{-C_i-C_j-}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $n_{=G_i-G_j=}, n_{=G_i-C_j^*-}, n_{-C_i^*-C_j-}, n_{-C_i-C_j-}$  – числа валентных взаимодействий атомов  $C$  в молекуле диалкена. Эти числа могут быть выражены через

числа соответствующих фрагментов  $= G_i - G_j =$ ,  $= G_i - C_j^*$ ,  $-C_i^* - C_j -$ ,  $-C_i - C_j -$  в молекуле диалкена.

Таблица 1. Опытные [9] и рассчитанные по (2) и (4) значения теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ , кДж/моль

| Молекула диалкена                         | $nC$ | $\chi_{G_i=G_j}$ | $\psi$ | $L_{HTK}$ , кДж/моль |            |            |
|---|------|------------------|--------|----------------------|------------|------------|
|   |      |                  |        | Опыт [9]             | Расчет (2) | Расчет (4) |
| $CH_2=CH-CH=CH(CH_3)$ cis                 | 5    | 1,2071           | 1,2071 | 26,695               | 26,826     | 26,041     |
| $CH_2=CH-CH=CH(CH_3)$ trans               | 5    | 1,2071           | 1,2071 | 26,569               | 26,826     | 26,041     |
| $CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$               | 6    | 1,1547           | 1,4880 | 28,911               | 29,025     | 30,823     |
| $CH_2=CH-C(H-C_2H_5)=CH_2$                | 6    | 1,2845           | 1,5236 | 29,277               | 30,424     | 30,440     |
| $(CH_3)CH=CH-C(CH_3)=CH_2$ cis            | 6    | 1,0774           | 1,6927 | 29,297               | 28,192     | 28,616     |
| $(CH_3)CH=C(CH_3)-CH=CH$ trans            | 6    | 1,1154           | 1,6927 | 29,385               | 28,602     | 28,616     |
| $CH_3-CH_2-CH=CH-CH=CH_2$                 | 6    | 1,2071           | 1,7071 | 29,253               | 29,590     | 28,461     |
| $(CH_3)-CH=CH-C(CH_3)=CH_2$               | 6    | 1,0774           | 1,6927 | 29,297               | 28,192     | 28,616     |
| $(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH=CH_2$               | 6    | 1,1154           | 1,6927 | 29,385               | 28,602     | 28,616     |
| $(CH_3)_2-C=CH-CH=CH-CH_2$                | 6    | 1,1154           | 1,6547 | 29,323               | 28,602     | 29,026     |
| $CH_2=CH-CH=CH-(H-C_2H_5)$ cis            | 6    | 1,2071           | 1,7071 | 29,253               | 29,590     | 28,461     |
| $CH_2=CH-C(CH_3)=C(CH_3)_2$               | 7    | 0,9856           | 2,1403 | 31,207               | 29,967     | 31,601     |
| $C(CH_3)_2=CH-CH=C(CH_3)_2$               | 8    | 0,8165           | 2,8094 | 35,087               | 30,909     | 32,197     |
| $CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)C_2H_5$ cis       | 8    | 0,9856           | 2,6783 | 33,0027              | 32,731     | 33,610     |
| $CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)(H-C_2H_5)$ trans | 8    | 0,9856           | 2,6783 | 33,0027              | 32,731     | 33,610     |
| $CH_2=C(CH_3)-CH=CH-(H-C_3H_7)$ cis       | 9    | 1,0774           | 3,0485 | 35,701               | 36,484     | 37,430     |
| $CH_2=C(CH_3)-CH=CH-(H-C_3H_7)$ trans     | 9    | 1,0774           | 3,0485 | 35,701               | 36,484     | 37,430     |
| $CH=CH-CH=CH-(H-C_6H_{13})$ cis           | 10   | 1,2071           | 3,7071 | 38,355               | 40,645     | 38,139     |
| $CH=CH-CH=CH-(H-C_6H_{13})$ trans         | 10   | 1,2071           | 3,7071 | 38,355               | 40,645     | 38,139     |

Физико-химическое свойство  $P_{C_nH_{2n-2}}$  запишем в виде:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{nC+\chi_{G_i=G_j}} \cdot a + p_{\psi} \cdot b, \quad (4)$$

где  $a = nC + \chi_{G_i=G_j}$ ,  $b = \psi$  - коэффициенты схемы (2), а  $p_{nC+\chi_{G_i=G_j}}$ ,  $p_{\psi}$  - параметры схемы (4), найденные методом наименьших квадратов по отобраным экспериментальным данным [9] для теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов.

Так, например, для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов численные значения параметров схемы (4) найдены методом наименьших квадратов (мнк) следующими:  $p_{nC} = 7,812$  кДж/моль;  $p_{\Delta} = -10,784$  кДж/моль. С использованием полученных в работе ТИ  $\chi_{G_i=G_j}$  и  $\psi$  для диалкенов проведены численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов, не изученных экспериментально и необходимых для

практического использования. Представленные опытные и рассчитанные значения свойства  $L_{HTK}$  диалкенов представлены в Таблицах 1 и 2.

Таблица 2. Рассчитанные по (2) и (4) значения теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ , не изученных экспериментально, кДж/моль

| Молекула диалкена                        | $nC$ | $\chi_{G_i=G_j}$ (1) | $\psi$ (3) | $L_{HTK}$ , кДж/моль |            |
|--|------|----------------------|------------|----------------------|------------|
|  |      |                      |            | Расчет (2)           | Расчет (4) |
| $CH_2=C(CH_3)-C(C_2H_5)=CH_2$            | 7    | 1,1547               | 2,0260     | 31,789               | 32,833     |
| $CH_2=CH-C(изоC_3H_7)=CH_2$              | 7    | 1,2845               | 1,8963     | 33,188               | 34,232     |
| $CH_2=CH-C(нC_3H_7)=CH_2$                | 7    | 1,2845               | 2,0236     | 33,188               | 32,859     |
| $CH_2=C(нC_2H_5)-CH=CH(CH_3)$            | 7    | 1,0774               | 2,2307     | 30,956               | 30,626     |
| $CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH(CH_3)$ trans    | 7    | 0,9082               | 2,3998     | 29,133               | 28,802     |
| $CH_2=CH-C(нC_2H_5)=CH(CH_3)$ trans      | 7    | 0,9856               | 2,1951     | 29,967               | 31,010     |
| $(CH_3)CH=CH-CH=CH(нC_2H_5)$             | 7    | 1,1154               | 2,2307     | 31,366               | 30,626     |
| $CH_2=C(CH_3)-CH=CH(нC_2H_5)$ cis        | 7    | 1,0000               | 2,4142     | 30,122               | 28,647     |
| $CH_2=CH-C(CH_3)=CH(нC_2H_5)$ trans      | 7    | 1,0774               | 2,1927     | 30,956               | 31,036     |
| $CH_2=CH-CH=CH(изоC_3H_7)$               | 7    | 1,1154               | 2,1927     | 31,366               | 31,036     |
| $CH_2=CH-CH=CH(нC_3H_7)$                 | 7    | 1,2071               | 2,0629     | 32,354               | 32,435     |
| $(нC_2H_5)CH=CH-CH=CH(CH_3)$             | 7    | 1,2071               | 2,2071     | 32,354               | 30,880     |
| $(CH_3)CH=C(CH_3)-CH=CH(CH_3)$ cis trans | 7    | 1,0000               | 2,4142     | 30,122               | 28,647     |
| $CH_2=C(нC_2H_5)-CH=CH(CH_3)$            | 7    | 0,9082               | 2,3998     | 29,133               | 28,802     |
| $(CH_3)CH=CH-C(CH_3)=CH(CH_3)$ cis cis   | 7    | 1,0774               | 2,2307     | 30,956               | 30,626     |
| $(CH_3)CH=CH-C(CH_3)=CH(CH_3)$ cis trans | 7    | 0,9082               | 2,3998     | 29,133               | 28,802     |
| $CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH(CH_3)$ cis      | 7    | 0,9082               | 2,3998     | 29,133               | 28,802     |
| $CH_2=CH-C(н-C_2H_5)=CH(CH_3)$ cis       | 7    | 0,9856               | 2,1951     | 29,967               | 31,010     |
| $(CH_3)CH=CH-CH=C(CH_3)_2$               | 7    | 1,1154               | 2,2307     | 31,366               | 30,626     |
| $(CH_3)CH=CH-CH=C(CH_3)_2$               | 7    | 0,9082               | 2,3618     | 29,133               | 29,212     |
| $CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)_2$              | 7    | 0,9082               | 2,3618     | 29,133               | 29,212     |
| $CH_2=CH-CH=C(CH_3)(C_2H_5)$             | 7    | 1,0404               | 2,1403     | 30,557               | 31,601     |
| $(CH_3)CH=CH-CH=CH(нC_2H_5)$ cis         | 7    | 1,1154               | 2,1927     | 31,366               | 31,036     |
| $(CH_3)CH=CH-CH=CH(н-C_2H_5)$ trans      | 7    | 1,0000               | 2,4142     | 30,122               | 28,647     |
| $CH_2=C(CH_3)-CH=CH(н-C_2H_5)$ trans     | 7    | 1,0000               | 2,4142     | 30,122               | 28,647     |
| $CH_2=CH-C(CH_3)=CH(н-C_2H_5)$ cis       | 7    | 1,0774               | 2,1927     | 30,956               | 31,036     |
| $CH_2=CH-CH=C(CH_3)(н-C_2H_5)$           | 7    | 1,1154               | 2,1927     | 31,366               | 31,036     |
| $CH_2=CH-CH=C(изо-C_3H_7)$               | 7    | 1,1154               | 2,1927     | 31,366               | 31,036     |
| $CH_2=CH-CH=C(н-C_3H_7)$                 | 7    | 1,2071               | 2,0629     | 32,354               | 32,435     |
| $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$           | 7    | 1,2071               | 2,2071     | 32,354               | 30,880     |

Статистические характеристики для  $L_{HTK}$  диалкенов схем (2) и (4), соответственно, найдены следующими:  $N$  число реперных данных – 19,

$r$  – коэффициент корреляции: 0,947 и 0,957,  $|\varepsilon|$  – средне-абсолютное отклонение: 1,00 и 0,92 (кДж/моль),  $\varepsilon_{\max}$  – максимальное отклонение: 4,18 в точке 2,5-диметил-2,4-гексадиен и 2,89 в точке 2,5-диметил-2,4-гексадиен (кДж/моль).

### Корреляционные зависимости «структура - теплота испарения при нормальной температуре кипения $L_{HTK}$ диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ »

Рассмотрим графические зависимости «структура – теплота испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ » и способы их аналитического представления (см. рис. 1, 2). Точки на рисунках (экспериментальные и рассчитанные значения свойства, соответствующие значению индексов, отражающих структуру молекул) указывают на общий характер зависимостей.

Для сравнения на рис. 1 и 2 представлены две зависимости: 1) опытные значения теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов (кДж/моль) от топологического индекса  $\chi_{G_i=G_j}$  и индекса  $\psi$ ; 2) рассчитанные значения  $L_{HTK}$  (кДж/моль) диалкенов от ТИ  $\chi_{G_i=G_j}$  и индекса  $\psi$ .

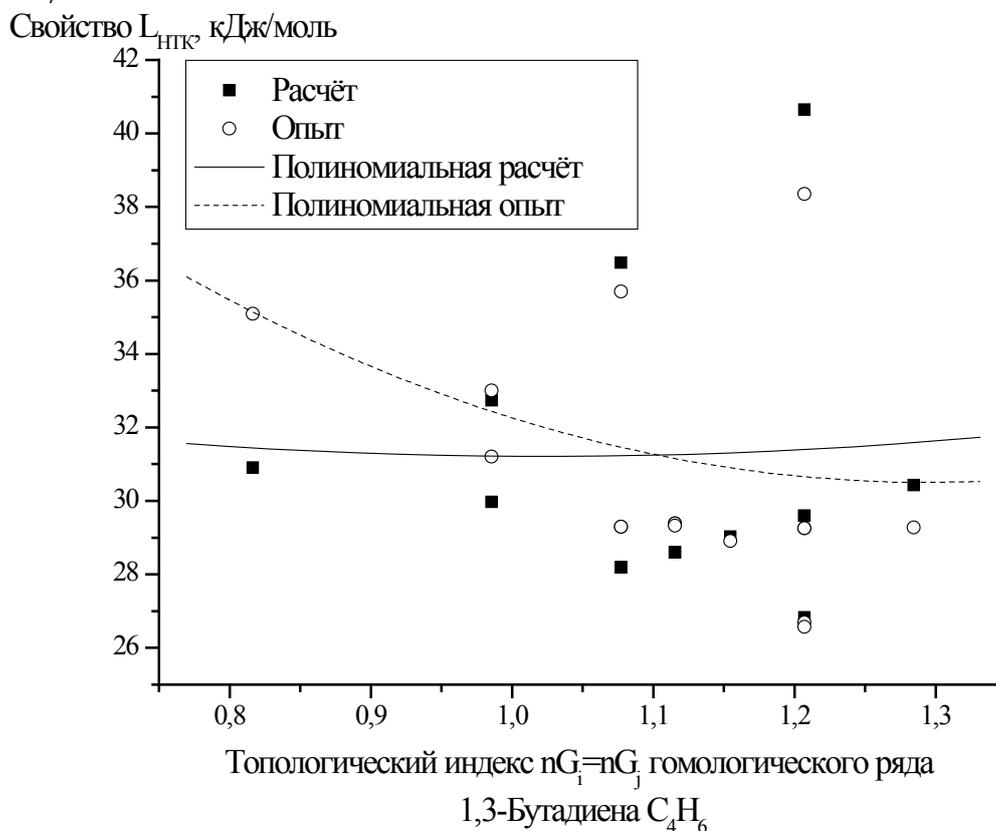


Рис. 1. Зависимость опытных и рассчитанных величин  $L_{HTK}$  диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$  от ТИ  $\chi_{G_i=G_j}$  (1).

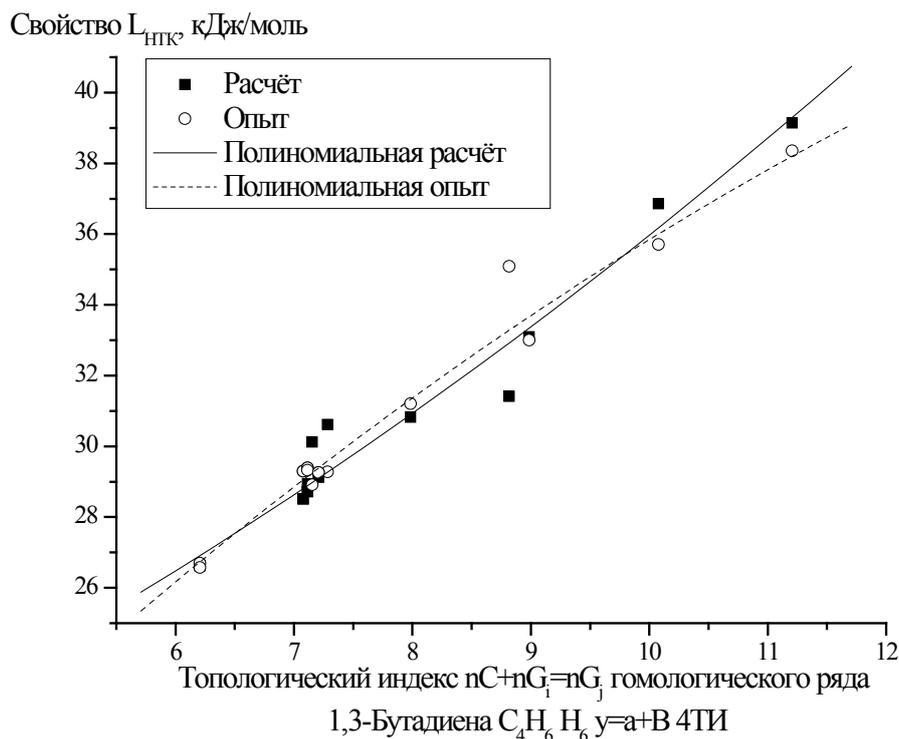


Рис. 2. Зависимость опытных и рассчитанных величин  $L_{HTK}$  диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$  от ТИ  $\psi$  (3).

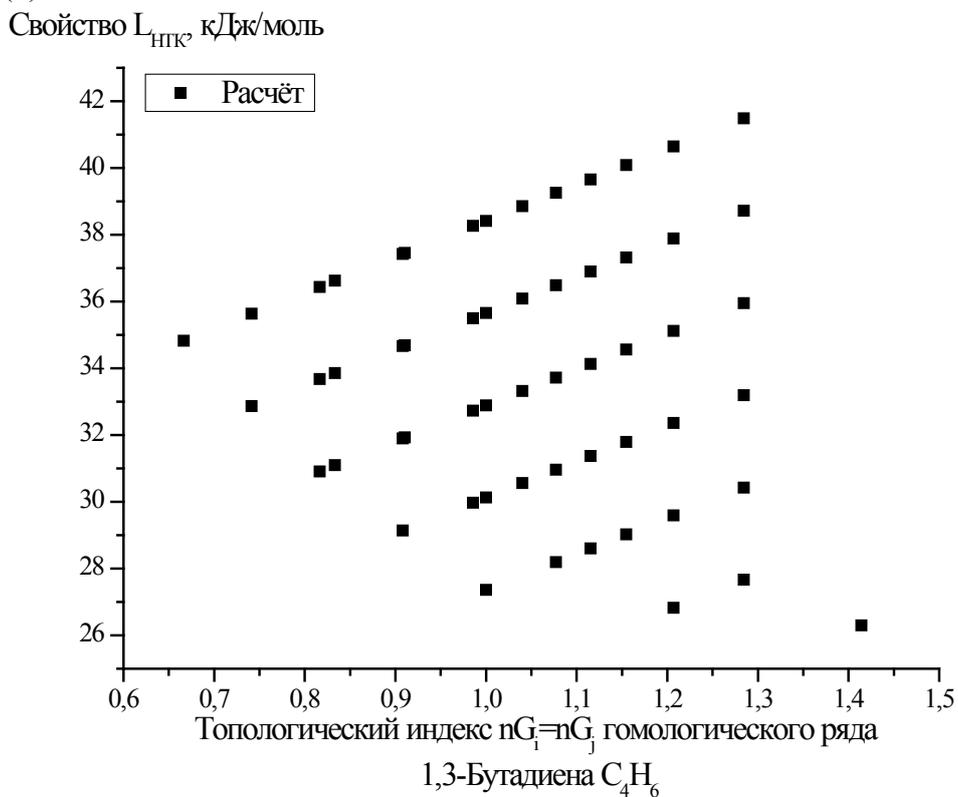


Рис. 3. Зависимость рассчитанных величин  $L_{HTK}$  1012 диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$  от ТИ  $\chi_{G_i=G_j}$  (1).

Как видно из рис. 1 и 2, ТИ  $\chi_{G_i=G_j}$  и индекса  $\psi$  хорошо воспроизводят зависимости теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  диалкенов и по-видимому такой подход можно использовать для предварительного прогнозирования свойств веществ не изученных экспериментально.

На рис. 3 и 4 представлены графические зависимости «структура - теплота испарения при нормальной температуре кипения  $L_{HTK}$  1012 диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ ».

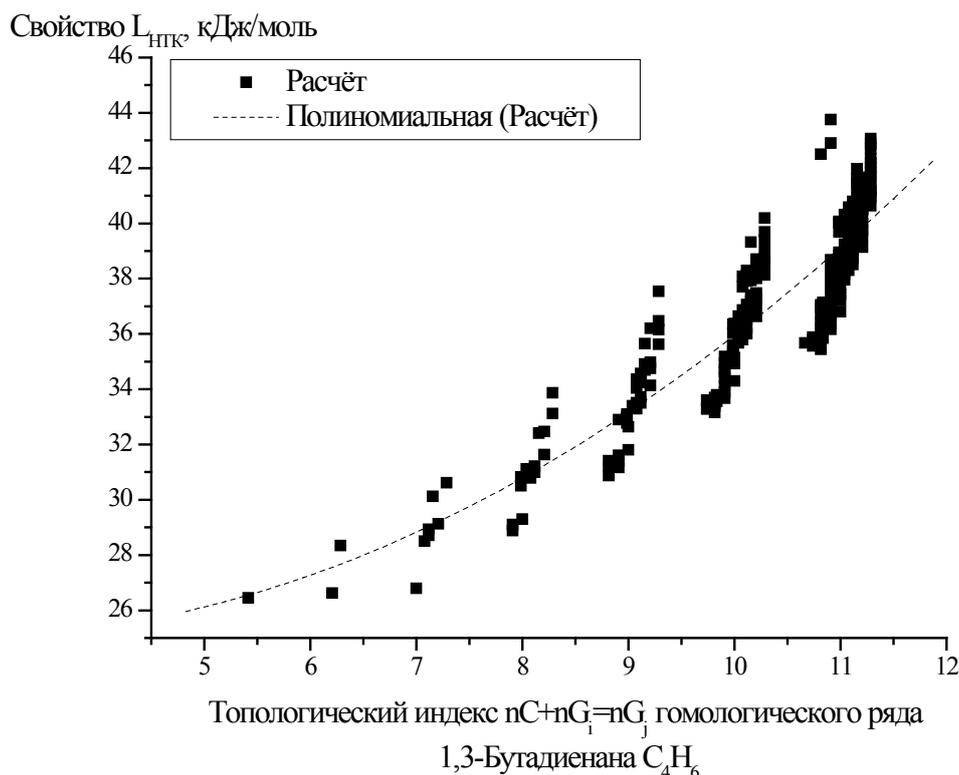


Рис. 4. Зависимость опытных и рассчитанных величин  $L_{HTK}$  1012 диалкенов  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$  от ТИ  $\psi$  (3).

### Заключение

Дано критическое сопоставление разных (независимых) ТИ для диалкенов в плане их пригодности для описания структуры химических соединений и построения количественных соотношений со свойствами. Предложены новые ТИ, обладающие хорошей дискриминирующей способностью.

Раскрыта роль топологических индексов в построении аддитивных схем расчета и прогнозирования в ряде диалкенов. Показано, что представленные ТИ участвуют в прогнозировании, что позволяет

достаточно хорошо различать структурные изомеры и добиться приемлемого согласия расчета с экспериментом.

### **Библиографический список:**

1. **Станкевич, И.В.** Графы в структурной химии / И.В. Станкевич. В кн.: Применение графов в химии / под ред. Н.С. Зефирова, С.И. Кучанова. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 7-69.
2. **Смоленский, Е.А.** Применение теории графов к расчетам структурно-аддитивных свойств углеводородов / Е.А. Смоленский // Журнал физической химии. – 1964. – Т. 38. – № 5. – С. 1288-1290.
3. **Зефиров, Н.С.** Применение теории графов в химии / под ред. Н.С. Зефирова, С.И. Кучанова. – Новосибирск: Наука, 1988. – 307 с.
4. **Кинг, Р.** Химические приложения топологии и теории графов / под ред. Р. Кинга; пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 560 с.
5. **Баскин, И.И.** Многослойные персептроны в исследовании зависимостей «структура-свойство» для органических соединений / И.И. Баскин, В.А. Палюлин, Н.С. Зефиров // Российский химический журнал. – 2006. – Т. L. – № 2. – С. 86-92.
6. **Степанов, Н.Ф.** Методы линейной алгебры в физической химии / Н.Ф. Степанов, Н.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. – М.: МГУ, 1976. – 300 с.
7. **Доди, Ж.-П.** Эмпирическое и теоретическое разбиение молекулярной энергии на локальные вклады. Аддитивность и конформационные проблемы / Ж.-П. Доди, О. Рожа. В кн.: Локализация и делокализация в квантовой химии: атомы и молекулы в основном состоянии / пер. с англ. под ред. Г.М. Жидомирова. – М.: Мир, 1978. – С. 179-240.
8. **Смоляков, В.М.** Термохимические расчеты: учебное пособие / В.М. Смоляков, Ю.Г. Папулов, В.П. Левин. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 1991. – 78 с.
9. **Yaws, C.L.** Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons / C.L. Yaws. – William Andrew Inc., 2008. – 800 p.

УДК 537.9

## АТОМНАЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРОВ ЦИРКОНИЯ $Zr_N$ ( $N = 4 \div 15$ ): МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Н.А. Панькин

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева»  
430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68  
panjkinna@yandex.ru

**Аннотация:** Исследованы различные изомеры свободных кластеров циркония  $Zr_N$  ( $N = 4 \div 15$ ). Результаты получены методом молекулярной динамики с использованием многочастичного потенциала взаимодействия Cleri и Rosato. Рассчитаны: средняя длина и энергия связи, координационное число, а также частоты появления различных изомеров.

**Ключевые слова:** кластеры циркония, классическая молекулярная динамика, многочастичный потенциал, атомная структура.

### 1. Введение и постановки цели

Цирконий, как и титан, широко применяется при ионно-плазменной модификации поверхности твердых тел – создание на ней пленок и покрытий, очистка, её распыление и т.д. [1, 2]. В данных технологиях используются или могут образовываться кластерные образования, которые по своим свойствам отличаются как от отдельных атомов, так и массивного твердого тела. Они могут образовываться в результате распыления соответствующих материалов и агломерационных процессов, протекающих в газовой фазе [3-5]. Изучение структуры, свойств, а также процессов с участием кластеров является актуальной задачей современной физики и химии. В настоящее время нет экспериментальных методов исследования (из-за ограничений научного оборудования по пространственному и временному разрешениям), которые непосредственно бы измеряли характеристики кластеров – определяется лишь некоторая величина, зависящая от структуры [4-7]. В данном случае широко применяется математическое моделирование в рамках различных подходов вычислительных физики и химии. Наилучшее согласие с экспериментом получается при квантовомеханических расчетах, но они нередко дают противоречивые данные при значительных затратах ресурсов вычислительной техники [8, 9]. К меньшим аппаратным затратам приводит использование методов классической молекулярной динамики [10].

Цель настоящей работы – расчет атомной структуры и вероятности появления различных изомеров свободных кластеров циркония  $Zr_N$  с числом атомов ( $N$ ) в них от 4 до 15. Их изучению найдено небольшое количество работ [7, 11, 12]. Они посвящены, в основном, рассмотрению

низкоэнергетических структур. Анализ литературы также не выявил публикаций, посвященных расчету вероятности (частоты) появления различных изомеров кластеров  $Zr_N$ . Подобные исследования проведены лишь для кластеров некоторых химических элементов (титана, платины, алюминия, бериллия [8, 13-15]).

## 2. Описание модели.

Оптимизация структур исследуемых кластеров проводилась в несколько этапов. Вначале, координаты атомов кластера задавались случайным образом, и проводилась процедура минимизации расстояний между атомами, которые ограничивались (снизу) радиусом первой координационной сферы массивного циркония. На следующем этапе атомам сообщались скорости согласно распределению Максвелла при температуре  $10K$ . Далее проводилась релаксация ( $2 \times 10^5$  шага по времени) в NVT-ансамбле с термостатом Нозе-Гувера [16]. Решение уравнений движения проводили методом Верлета в «скоростной» форме [17] с шагом  $1 \text{ фс}$ .

Межатомное взаимодействие описывали многочастичным потенциалом Клери и Росато [18]. Радиус обрезания потенциала соответствовал седьмой координационной сфере кристалла циркония.

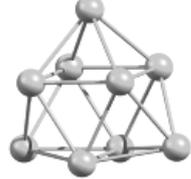
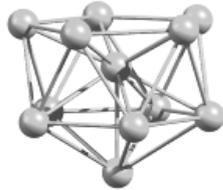
Для выявления различных изомеров кластера и расчета частоты (вероятности) их появления  $P$ , рассматривалось 500 случайных исходных конфигураций атомов. При расчете средних значений координационного числа  $\langle Z \rangle$  и длины связи  $\langle r_b \rangle$ , в качестве ближайших соседей считались атомы, расстояние между которыми не превышало 1,1 радиуса первой координационной сферы кристалла циркония. Для обозначения групп симметрии использовали символику Шенфлиса.

## 3. Результаты и их обсуждение.

Все исследуемые кластеры принимали трехмерные конфигурации. Значения некоторых параметров для изомеров кластеров с максимальными частотами приведены в таблице. Ниже приведено краткое описание структур циркониевых кластеров с  $N$  от 4 до 15 атомов с максимальными частотами (вероятностью) появления  $P$ .

Кластеры из четырех атомов циркония представляет собой правильную треугольную пирамиду - тетраэдр.  $Zr_5$  образует тригональную бипирамиду. Кластер  $Zr_6$  имеет структуру октаэдра. При  $N \geq 7$  наблюдается появление нескольких изомеров. В частности, для  $Zr_7$  обнаружено две структуры – пентагональной бипирамиды и октаэдра с правильным тетраэдром, присоединенным к одной из его граней.

Таблица 1. Изображения и параметры структуры изомеров с максимальной частотой появления. Правый столбец рядом с рисунком: 1-ая строка – энергия связи на атом ( $\text{эВ/атом}$ ), 2-ая – средняя длина связи (в  $\text{ангстремах}$ ), 3-я – среднее координационное число, 4-ая и 5-ая строки – частота появления и пространственная группа симметрии для рассматриваемого изомера, соответственно

|   |   |   |  |   |   |
|---|---|---|--|---|---|
| $N = 4$<br>    | -4,693<br>2,483<br>3,00<br>100<br>$T_d$   | $N = 5$<br>    | -4,998<br>2,535<br>3,60<br>100<br>$D_{3h}$ | $N = 6$<br>    | -5,297<br>2,549<br>4,00<br>100<br>$T_h$   |
| $N = 7$<br>    | -5,411<br>2,565<br>4,29<br>57<br>$C_{3v}$ | $N = 8$<br>    | -5,583<br>2,644<br>5,00<br>79<br>$C_{2v}$  | $N = 9$<br>    | -5,691<br>2,571<br>4,67<br>44<br>$D_{3h}$ |
| $N = 10$<br> | -5,788<br>2,623<br>5,40<br>47<br>$C_{3v}$ | $N = 11$<br> | -5,874<br>2,633<br>5,64<br>49<br>$C_{2v}$  | $N = 12$<br> | -5,995<br>2,643<br>6,00<br>87<br>$C_{3v}$ |
| $N = 13$<br> | -6,143<br>2,662<br>6,46<br>97<br>$I_h$    | $N = 14$<br> | -6,152<br>2,685<br>6,578<br>94<br>$C_{2v}$ | $N = 15$<br> | -6,221<br>2,682<br>6,67<br>98<br>$D_{6d}$ |

Первый изомер имеет ось симметрии пятого порядка, характерной для икосаэдрической структуры. Кластер  $Zr_8$  получается присоединением двух тетраэдров к смежным граням октаэдра симметричных относительно его экваториальной плоскости. Ему соответствуют максимальная энергия связи  $E_b$  и минимальные значения  $\langle r_b \rangle$  и  $\langle Z \rangle$  среди прочих изомеров данного размера.  $Zr_9$  представляет собой тетрагональную антипризму, накрытую тетрагональной пирамидой. Максимальным значениям  $P$  кластеров циркония с  $N$  от 10 до 12 соответствуют структуры пентагональной бипирамиды, с присоединением к её граням (трех, четырех и пяти) тетраэдров с достраиванием второго пентагонального кольца

икосаэдра. В результате, кластер  $Zr_{12}$  имеет структуру икосаэдра без атома в одной из его вершин.  $Zr_{13}$  является икосаэдром. Наиболее вероятная структура  $Zr_{14}$  представляет собой искаженный икосаэдр. Он получается добавлением атома в пентагональное кольцо икосаэдра. У кластера из 15 атомов пентагональные кольца икосаэдра заменены на соответствующие гексагональные.

Зависимость частоты  $P$  изомеров от энергии связи для некоторых кластеров размером  $N$  показана на рис. 1. Можно отметить увеличение частоты появления изомера с ростом модуля энергии связи (при фиксированном  $N$ ). Аналогичное поведение частоты отмечалось также при исследовании кластеров других металлов [13-15]. При значениях  $N \geq 12$  отмечается существенное преобладание  $P(> 90\%)$  изомера с максимальным значением энергии связи над частотами появления других изомерных структур данного размера.

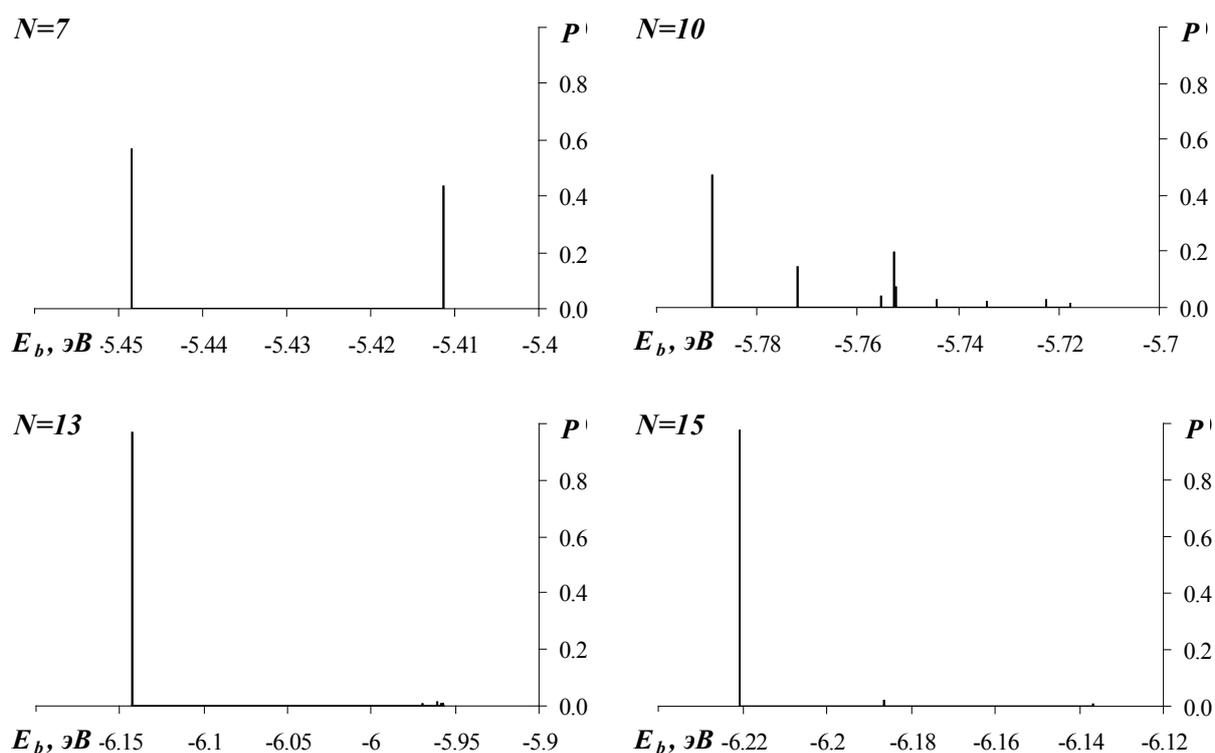


Рис. 1. Гистограммы распределения частоты появления  $P$  изомеров кластеров циркония по энергии связи на атом  $E_b$  ( $N$  – число атомов).

Увеличение размера кластера (см. Таблицу 1) сопровождается ростом параметров  $E_b$ ,  $\langle Z \rangle$  и  $\langle r_b \rangle$ . При этом значения энергии связи, координационного числа и длины связи коррелируют между собой. На рис. 2 показана зависимость  $E_b = f(\langle r_b \rangle)$  для изомеров кластеров  $Zr_N$ . На

ней выделяются (по крайней мере две-три) области с зависимостью  $E_b$  от  $\langle r_b \rangle$  близкой к линейной (линии 1, 2 и 3 на рис. 2). При этом линия 2 содержит в основном точки соответствующие структурам с максимальными значениями вероятности появления. При дальнейшем росте размера кластера возможно появление других подобных областей.

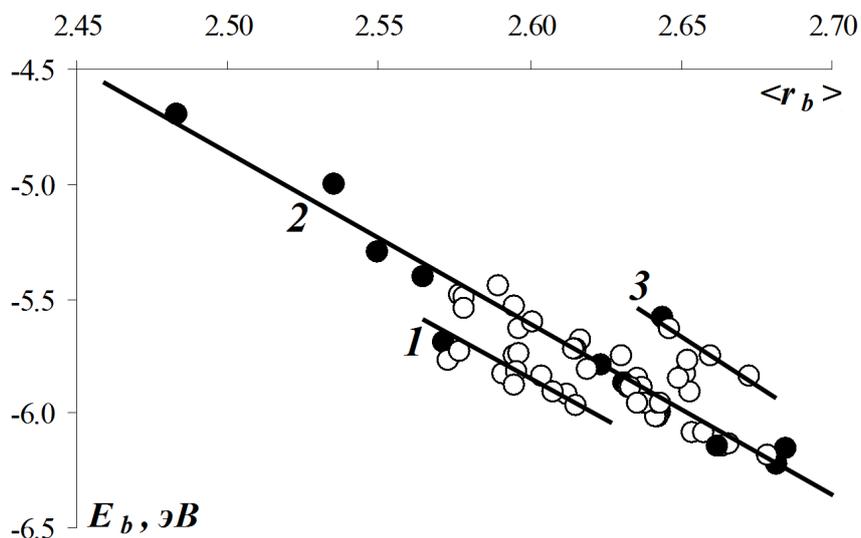


Рис. 2. Зависимости 1)  $E_b = f(\langle Z \rangle)$ ; 2)  $E_b = f(\langle r_b \rangle)$ ; 3)  $\langle r_b \rangle = f(\langle Z \rangle)$  (● – изомер с максимальной частотой появления; ○ – прочие изомеры).  $\langle r_b \rangle - \text{Å}$ .

Можно также отметить, что кластерам с  $N=10 \div 15$  и наибольшей частотой  $P_i$  соответствуют максимальные значения  $E_b$ ,  $\langle r_b \rangle$  и  $\langle Z \rangle$  среди прочих изомеров с данным числом атомов. Подобная закономерность не наблюдалась для кластеров меньшего размера.

### Библиографический список:

1. **Панькин, Н.А.** Рентгенографическое исследование покрытий, полученных вблизи катода при ионно-плазменном осаждении нитрида титана / Н.А. Панькин, Н.А. Смоланов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 6. – С. 102-105.
2. **Benia, H.M.** Investigations on non-stoichiometric zirconium nitrides / H.M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber // Applied Surface Science. – 2002. – V. 200. – I. 1-4. – P. 231-238.
3. **Матвеев, В.И.** Энергетические спектры и температурные распределения кластеров при ионном распылении металла / В.И. Матвеев, С.А. Кочкин // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – № 3. – С. 65-71.
4. **Макаров, Г.Н.** Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью / Г.Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – № 2. – С. 121-174.
5. **Смирнов, Б.М.** Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181. – № 7. – С. 713-745.

6. **Liu, S.-R.** Photoelectron spectroscopy of  $Ti_n^-$  clusters ( $n=1-130$ ) / S.-R. Liu, H.-J. Zhai, M. Castro, L.-S. Wang // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 118. – I. 5. – P. 2108-2115.
7. **Sakurai, M.** Magic numbers in transition metals (*Fe, Ti, Zr, Nb* and *Ta*) clusters observed by time-flight mass spectrometry / M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki // The Journal of Chemical Physics. – 1999. – V. 111. – № 1. – P. 235-238.
8. **Панькин, Н.А.** Структура изомеров кластеров титана  $Ti_N$  ( $N=6-15$ ) / Н.А. Панькин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 145. – № 6. – С. 976-983.
9. **Михайлов, Е.А.** Атомная структура нанокластеров  $Pd_n$  ( $4 \leq n \leq 15$ ) / Е.А. Михайлов, А.Т. Косилов // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 397-401.
10. **Хеерман, Д.В.** Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике / Д.В. Хеерман. – М.: Наука, 1990. – 210 с.
11. **Wang, C.-C.** Geometries and magnetisms of the  $Zr_n$  ( $n=2-8$ ) clusters: The density functional investigations / C.-C. Wang, R.-N. Zhao, J.-G. Han // Journal of Chemical Physics. – 2006. – V. 124. – I. 19. – P. 194301-1-194301-8.
12. **Wang, X.-Q.** Density functional theory study of geometry and stability of small  $Zr_n$  ( $n=2-10$ ) clusters / X.-Q. Wang, Z.-Y. Jiang, J.-Q. Li, Q.-L. He, S.-Y. Chu // International Journal of Quantum Chemistry. – 2011. – V. 111. – I. 1. – P. 182-190.
13. **Sebetci, A.** Energetics and structures of small clusters:  $Pt_N$ ,  $N=2-21$  / A. Sebetci, Z.B. Guvenc // Surface Science. – 2003. – V. 66. – I. 1-3. – P. 525-531.
14. **Boyukata, M.** MD study of energetics, melting and isomerization of aluminum microclusters / M. Boyukata, Z.B. Guvenc // Brazilian Journal of Physics. – 2006. – V. 36. – № 3A. – P. 720-724.
15. **Бажин, И.В.** Электронная структура наноразмерных металлических кластеров / И.В. Бажин, О.А. Лещева, И.Я. Никифоров // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 726-731.
16. **Hoover, W.G.** Canonical dynamics – equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // Physical Review A. – 1985. – V. 31. – I. 3. – P. 1695-1697.
17. **Verlet, L.** Computer experiments on classical fluids / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103.
18. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato. // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.

УДК 636.7:539. 196

## НОВЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ СОКРАЩЕННОЙ МОДЕЛИ СФЕРИЧЕСКИХ ОБОЛОЧЕК

Г.Г. Петрик

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН*

*367030, Россия, Республика Дагестан, Махачкала, просп. Шамиля, 39а*

*galina\_petrik@mail.ru*

**Аннотация:** Продолжены исследования молекулярной модели сферических оболочек. Доказана обоснованность замены полного адекватного потенциала сферических оболочек (восемь вкладов) на усеченный потенциал (два члена), отвечающий взаимодействию ближних дуг – «диполей». Это дает возможность применять в компьютерных и других расчетах гораздо более простую физически обоснованную функцию, сохранив при этом полученные ранее расчетные соотношения.

**Ключевые слова:** моделирование, молекулярная модель, потенциал сферических оболочек, модельные потенциалы, параметры, особые точки, усеченный потенциал.

### Введение

Изучение свойств систем из многоатомных молекул методами статфизики и компьютерного моделирования (Монте-Карло и молекулярной динамики) основано на задании лежащего в основе расчетов потенциала парного взаимодействия молекул. Вследствие сложности задача получения адекватного межмолекулярного потенциала не решена до сего дня. Во многих работах и до сих пор применяют потенциал Леннарда-Джонса (12–6) – частный случай семейства центральных потенциалов  $M_n$  ( $m-n$ ). Среди множества функций, предложенных для моделирования потенциальной энергии взаимодействия указанных объектов, мы уже на ранней стадии поисков выделили псевдоцентральный потенциал сферических оболочек (ПСО) [1-3]. В то же время, если бы он рассматривался только как стандартный – с подгоночными по свойствам веществ параметрами, это просто увеличило бы число подобных полуэмпирических моделей [4, 5]. Однако наши исследования модели оболочек [6-16] выявили новые аналитико-расчетные возможности ее: удалось найти наиболее общую характеристику объекта и показать, что именно она формирует адекватную потенциальную кривую (ПК), определяя ее форму и значения параметров – координат особых точек. Особый интерес представили найденные соотношения, связывающие координаты точек перегиба двух уровней моделирования – ПК (молекулярного) и критической изотермы (термодинамического). Они послужили основой прогнозирования критических параметров веществ. В [16] мы подробно рассмотрели некоторые из перечисленных аспектов.

Подчеркнем, что авторы, имеющие дело с моделью оболочек [17-18], подчеркивали ее наглядность следующим образом: при свободном вращении «жесткой» молекулы каждый из внешних атомов «размазывается» по своей оболочке. Взаимодействие объектов определяется взаимодействием оболочек. Настоящая работа содержит изложение части результатов, позволяющих предложить новый потенциал межчастичного взаимодействия на основе сокращенной модели сферических оболочек.

### **Модель сферических оболочек**

Предполагается, что взаимодействие пары свободных атомов-точечных центров (ТЦ) описывает потенциал Леннарда-Джонса (12-6), с параметрами  $\sigma, \varepsilon$ :  $U(r) = 4\varepsilon \left[ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right]$ ,  $U(r^*) = -\varepsilon$ ,  $U(\sigma) = 0$ ,  $r^{*6} = 2\sigma^6$ .

Допущение о свободном вращении многоатомной молекулы, положение каждого из атомов-ТЦ которой характеризуется своей длиной химической связи  $\rho_i$ , дает возможность получить потенциал взаимодействия пары связанных в молекулах атомов-оболочек диаметра  $d = 2\rho$  (он был назван потенциалом сферических оболочек [1-3]; подробности и новые результаты – в наших работах [6-8, 10, 11-16]):

$$U_{s-s}^{(n)} = U(r^*, d) = \frac{A_n P^{*(9)}}{r^*} - \frac{B_n P^{*(3)}}{r^*}. \quad (1)$$

Здесь  $r^*$  – приведенное, в единицах  $d$ , расстояние между центрами молекул,  $P^{*(N)}(r^*) = (r^* + 1)^{-N} + (r^* - 1)^{-N} - 2(r^*)^{-N}$ ,  $A_n$ ,  $B_n$  – коэффициенты. Индекс  $n$  вводится нами специально и указывает на то, что для коэффициентов  $A$  и  $B$  может быть получено несколько выражений, что, в конечном счете, и позволило нам получить новые результаты. Приведем эти выражения. Первая пара коэффициентов:

$$A_1 = 4\varepsilon(\sigma/d)^{12}/90, \quad B_1 = 4\varepsilon(\sigma/d)^6/12, \quad (2)$$

потенциала, описывающего взаимодействие связанных в молекулах атомов, выражена через параметры  $(\varepsilon, \sigma)$  потенциала (12-6), описывающего взаимодействие свободных атомов.

Выражения для коэффициентов  $A_2$  и  $B_2$  были получены из стандартных математических условий экстремума функции в точке  $r_m$   $U_{s-s}(r_m) = -\varepsilon_{s-s}$ ,  $U'_{s-s}(r_m) = 0$ , а именно

$$A_2 = \varepsilon_{s-s} \frac{(3r_m \cdot P_m^{(4)} + P_m^{(3)})}{(9P_m^{(10)} \cdot P_m^{(3)} - 3P_m^{(4)} \cdot P_m^{(9)})}, \quad (3)$$

$$B_2 = \varepsilon_{s-s} \frac{(9r_m P_m^{(10)} + P_m^{(9)})}{(9P_m^{(10)} \cdot P_m^{(3)} - 3P_m^{(4)} \cdot P_m^{(9)})}. \quad (4)$$

В этом случае коэффициенты выражены через «собственные» параметры – глубину ямы  $\varepsilon_{s-s}$  и положение минимума  $r_m$  потенциала  $U_{s-s}$ , описывающего энергию взаимодействия пары связанных в молекулах атомов, каждый из которых моделируется сферической оболочкой.

Именно в модели сферических оболочек нам [8-10] удалось найти наиболее общую характеристику объекта. Она обозначена  $g_s$  и названа жесткостью оболочки. Значения ее рассчитываются по минимальной информации об устройстве молекулы,  $g_s = \sigma/d$ . При этом динамическая модель молекулы представляется в виде пакета сферических оболочек диаметров  $d_i$ , каждая из которых рассматривается как связанный атом.

Все параметры и факторы формы ПК ПСО атом-атомного и межмолекулярного взаимодействия определяются заданием единственного фактора  $g_s$ . В работе будут использованы расчетные выражения, полученные для координат трех особых точек ПК (нуль, минимум, перегиб) для всей области изменения фактора  $g_s$  (0,3–3,5) и приведенные в [11] в виде полиномов следующего вида:

$$\begin{aligned} r_0^* &= 1,00 + 0,699g_s + 0,0342g_s^2, \\ r_m^* &= 1,005 + 0,82g_s + 0,0342g_s^2, \\ r_p^* &= 1,01865 + 0,92687g_s + 0,0413g_s^2 - 0,00108g_s^3. \end{aligned} \quad (5)$$

### «Структурированные» оболочки. Сокращенная модель

Займемся анализом полученного потенциала оболочек. Первый, отталкивательный вклад в (1) – это преобразованное отталкивание пары точечных центров, описываемое частью  $a/r^{12}$  межатомного потенциала (12–6), а второй, притягивательный – преобразованное притяжение  $b/r^6$  центров. Эти модифицированные вклады учитывают теперь факт связанности атома с жесткой оболочкой диаметра  $d$ .

Подставим в (1) выражения для функций  $P^{(9)}$  и  $P^{(3)}$ . Получим:

$$\begin{aligned} U_{s-s}^* &= (a_1 + a_2 - 2a_3) - (b_1 + b_2 - 2b_3), \text{ где} \\ a_1 &= \left( \frac{A}{r(r-d)^9} \right), \quad a_2 = \left( \frac{A}{r(r+d)^9} \right), \quad 2a_3 = 2 \left( \frac{A}{rr^9} \right), \\ b_1 &= \left( \frac{B}{r(r-d)^3} \right), \quad b_2 = \left( \frac{B}{r(r+d)^3} \right), \quad 2b_3 = 2 \left( \frac{B}{rr^3} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Будем считать, как обычно, что вклады со знаком плюс отвечают энергии отталкивания, а со знаком минус – энергии притяжения. Из вида (6) следует, что модифицированный отталкивательный вклад содержит не

только положительные члены, но и отрицательные, которые мы должны связать с притяжением неких объектов. Аналогично – для модифицированного притягивательного вклада, куда вошли отталкивательные вклады неких объектов. Полный потенциал представляет сумму двух «смешанных» вкладов.

Преобразуем выражение (6) для функции ПСО. Соберем все положительные – отталкивательные – вклады в одной скобке, все притягивательные – в другой. Запишем потенциал в виде:

$$U_{s-s}^* = (a_1 + a_2 + 2b_3) - (b_1 + b_2 + 2a_3). \quad (7)$$

В этом виде потенциал представляет сумму двух вкладов: первый полностью отвечает отталкиванию оболочек, второй – их притяжению. Из той же формы (7) ПСО следует, что полное отталкивание оболочек определяется суммой энергий отталкивания неких отдельных объектов, представляющих, очевидно, некие части тех же оболочек. Соответственно то же для притяжения. Из вида приведенных уже формул следует, что расстояния между этими объектами составляют:  $r-d$ ,  $r+d$ ,  $r$ . Это значит, во-первых, что каждую оболочку фиксируют четыре точечных центра: два на «экваторе» (ближний и дальний), два на полюсах (см. рис. 1). И, во-вторых, можно сказать, что центры связаны попарно – при этом окружность, определяющая «структурированную» оболочку, состоит из четырех дуг – двух ближних и двух дальних (см. рис. 1) – в зависимости от расстояний между точками, фиксирующими их концы. Последнее дает некоторое основание рассматривать эти дуги как некие диполи.

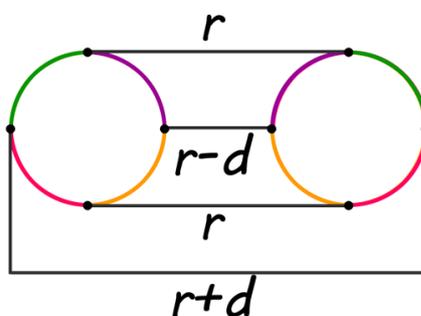


Рис. 1. Структурированные на дуги взаимодействующие оболочки.

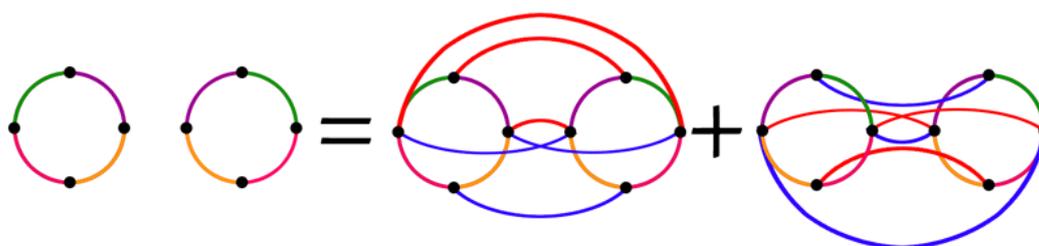


Рис. 2. Полный ПСО в виде суммы двух «смешанных» вкладов – уравнение (6).

Следовательно, полная энергия  $U_{s-s}$  взаимодействия пары оболочек (ПСО) складывается из взаимодействий (отталкивания и притяжения) отдельных «сегментов» или дуг («диполей»). Далее будем представлять энергию  $U_{s-s}$  графически в виде диаграммы, введя условное обозначение для энергии отталкивания  $\cap$ , притяжения  $\cup$ .

На рис. 2 представлен графический, или иначе, – диаграммный вид ПСО, соответствующий стандартной записи в «смешанной» форме (6).

Выражение (7) означает, что полная энергия  $U_{s-s}$  есть сумма энергий отталкивания и притяжения оболочек в целом. Графически эта запись представлена на рис. 3.

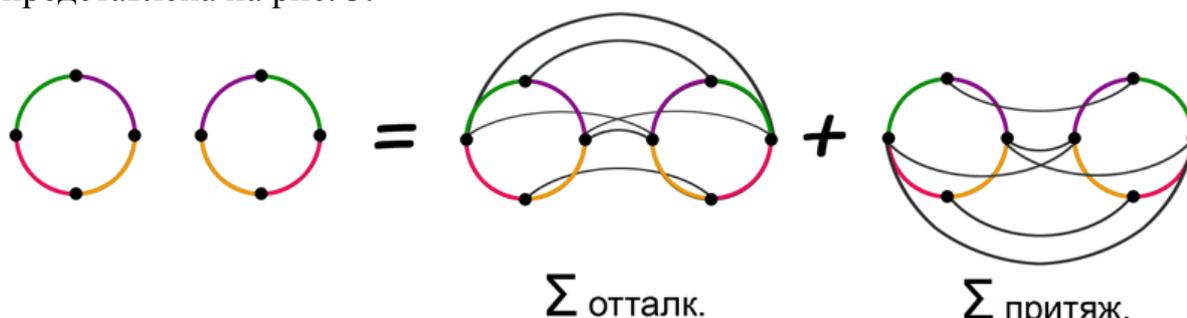


Рис. 3. Полный ПСО в виде суммы двух «одноименных» вкладов – уравнение (7).

Прделаем очередное преобразование: подставим в (1) выражения для  $P^{(9)}$  и  $P^{(3)}$  и сгруппируем члены определенным образом. Получим

$$\frac{U_{s-s}}{\varepsilon} = \left( \frac{A}{r(r-d)^9} - \frac{B}{r(r-d)^3} \right) + \left( \frac{A}{r(r+d)^9} - \frac{B}{r(r+d)^3} \right) - 2 \left( \frac{A}{rr^9} - \frac{B}{rr^3} \right). \quad (8)$$

Формально такая запись означает, что полная энергия  $U_{s-s}$  взаимодействия пары оболочек складывается из суммы полных взаимодействий некоторых объектов («дуг»), разделенных следующими расстояниями:  $r-d$ ,  $r+d$ ,  $r$ . Иначе говоря,  $U_{s-s}$  в виде (8) представляет сумму полных энергий взаимодействия «одноименных» (типа ближний-ближний,  $u_{n-n}$  и дальний-дальний,  $u_{f-f}$ ) и двух «смешанных» (ближний-дальний,  $u_{n-f}$ , равных по величине) и эти вклады отражают факт охвата объема модельного объекта:

$$U_{s-s} = u_{n-n} + u_{f-f} + u_{f-n} + u_{n-f}. \quad (9)$$

Эта ситуация представлена в виде диаграммы на рис. 4.

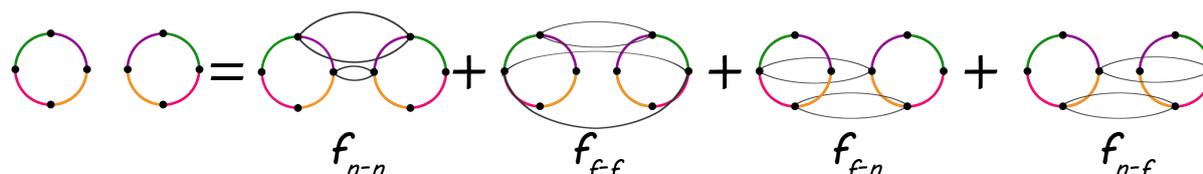


Рис. 4. Полный ПСО в виде суммы четырех полных взаимодействий дуг-диполей: ближних, дальних и двух – ближний-дальний – уравнение (9).

Сравним отдельные вклады в (6) по абсолютной величине для отдельных (особых) точек. Пусть  $r^* = 2$ . (Это значение равно параметру  $r_m^*$  ПСО, когда фактор  $g_s$  немного больше 1 ( $g_s = 1,16$ )). Получим:

$$a_1 / a_2 = 3^9, \quad a_1 / a_3 = 2^9, \quad a_2 / a_3 = (2/3)^9.$$

Первый вклад гораздо больше двух других по величине. Все три соотносятся следующим образом:  $a_1 > a_3 > a_2$ .

Для вкладов второй скобки в (6) для того же значения  $r^* = 2$ :

$$b_1 / b_2 = 3^3, \quad b_1 / b_3 = 2^3, \quad b_2 / b_3 = (2/3)^3.$$

Здесь разница не такая большая, как для вкладов первой скобки, но первый вклад также больше двух остальных. Имеет место соотношение:  $b_1 > b_3 > b_2$ .

Вывод: основные по величине вклады в ПСО (6) вносят  $a_1$  и  $b_1$ .

Теперь сравним два максимальных по величине вклада (возьмем коэффициенты ПСО в форме (2)):

$$a_1 / b_1 = \frac{A_1}{B_1(r-d)^6} = \frac{12}{90} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^6 \frac{1}{(r^*-1)^6} = \frac{12}{90} \left( \frac{g_s}{(r^*-1)} \right)^6. \quad (10)$$

Для значения  $r^* = 2$  имеем  $a_1 / b_1 = 0,32$ , т.е. величины – одного порядка.

Проведенный анализ позволяет выдвинуть предположение, что полный потенциал сферических оболочек (ПСО) может быть заменен на усеченный, «сокращенный», описывающий полную энергию взаимодействия – сумму отталкивания и притяжения – ближних дуг-диполей, заменяющих собой пары оболочек. Условно этот переход представлен на диаграмме (см. рис. 5).

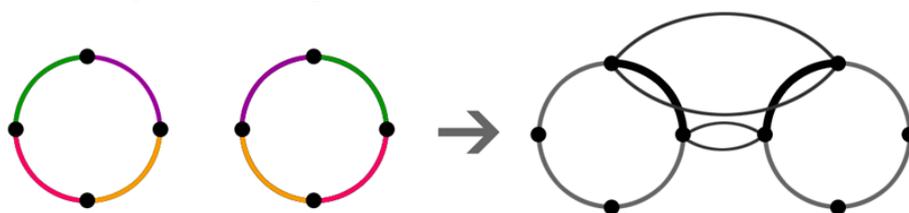


Рис. 5. Замена полного потенциала оболочек на «сокращенный» потенциал ближних дуг.

### Проверка на основе расчетов гипотезы о возможном «сокращении» модели

Выше мы привели набор (5) из трех формул, полученных нами для расчета приведенных (в единицах  $d$ )  $r$  – координат трех особых точек ПК ПСО. Используем эти формулы для дальнейшего анализа и проверки сделанного предположения о модельном потенциале следующим образом. Рассчитаем значения координат особых точек. Оценим отношение «главных» вкладов по формуле (10) в трех особых точках ПК – нуль,

минимум, перегиб – для различных значений жесткости оболочки  $g_s$ .  
Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Значения координат трех особых точек ПК ПСО и отношения в них главных вкладов в потенциал

| $g_s$ | $r_0^*$ | $r_m^*$ | $r_p^*$ | $a_1 / b_1$<br>(нуль) | $a_1 / b_1$<br>(минимум) | $a_1 / b_1$<br>(перегиб) |
|-------|---------|---------|---------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,3   | 1,2131  | 1,25406 | 1,3005  | 1,0379                | 0,3619                   | 0,132                    |
| 0,4   | 1,285   | 1,3384  | 1,3950  | 1,0191                | 0,3637                   | 0,1438                   |
| 0,5   | 1,358   | 1,4235  | 1,4923  | 0,9896                | 0,3611                   | 0,1462                   |
| 0,8   | 1,5819  | 1,6828  | 1,7860  | 0,9003                | 0,345                    | 0,1482                   |
| 1,0   | 1,733   | 1,859   | 1,9857  | 0,8596                | 0,33                     | 0,1454                   |
| 1,16  | 1,857   | 2,00    | 2,1478  | 0,8198                | 0,325                    | 0,1421                   |
| 1,5   | 2,125   | 2,3115  | 2,4982  | 0,7491                | 0,2984                   | 0,1343                   |
| 2,0   | 2,5368  | 2,781   | 3,02905 | 0,6477                | 0,267                    | 0,1223                   |
| 3,0   | 3,4048  | 3,771   | 4,14165 | 0,5025                | 0,215                    | 0,1011                   |
| 3,5   | 3,8689  | 4,2915  | 4,7227  | 0,4396                | 0,193                    | 0,0921                   |

Анализ полученных результатов дает следующее. Что касается точки нуль ПК, в которой должно быть  $U_{s-s}(r_0^*)=0$ , то для выполнения в ней необходимого математического условия, оба вклада в потенциал здесь должны быть равны по величине. Отсюда следует, что это условие выполняется тем точнее, чем ближе отношение двух вкладов к единице. По результатам расчетов (столбец  $a_1 / b_1$  (нуль) в Таблице 1) видно, что для довольно большого интервала значений жесткости это условие в точке  $M$  выполняется довольно хорошо.

О конкретном соотношении вкладов в ПСО в двух других особых точках –  $M$  и  $P$  нам не известно. Поэтому результаты двух последних колонок, подтверждая, что величины эти одного порядка, не могут дать информации о качестве замены полного потенциала усеченным.

В то же время мы можем использовать математические условия, относящиеся к первым производным функции: в точке  $M$  минимума должна обращаться в нуль первая производная, а в точке  $P$  перегиба – вторая производная функции. Представляется, что чем точнее будут эти совпадения, тем точнее усеченный потенциал заменит полный ПСО.

Проведем анализ. Первая производная полного ПСО имеет вид:

$$U'_{s-s} = \frac{A(-9r \cdot P^{(10)} - P^{(9)})}{r^2} - \frac{B(-3r \cdot P^{(4)} - P^{(3)})}{r^2}.$$

После «усечения» получим

$$U'_{s-s} \rightarrow U'_{n-n} = \frac{A(-9r(r-d)^{(10)} - (r-d)^{(9)})}{r^2} - \frac{B(-3r(r-d)^{(4)} - (r-d)^{(3)})}{r^2}, \quad U'_{n-n} = a' - b'$$

Для искомого отношения получаем:

$$\frac{a'}{b'} = \frac{12}{90} g_s^6 \frac{9r_m^*(r_m^*-1)^{-10} + (r_m^*-1)^{-9}}{3r_m^*(r_m^*-1)^{-4} + (r_m^*-1)^{-3}}.$$

Выражение для второй производной ПСО имеет вид:

$$U_{s-s}'' = \frac{2A(45r^2 \cdot P^{(11)} + 9r \cdot P^{(10)} + P^{(9)})}{r^3} - \frac{2B(6r^2 \cdot P^{(5)} + 3r \cdot P^{(4)} + P^{(3)})}{r^3}.$$

Произведем предполагаемую замену  $P^{(N)} \rightarrow (r-d)^{-N}$ .

Для отношения вкладов усеченной функции получим:

$$\frac{a''}{b''} = \frac{12}{90} g_s^6 \frac{(r_p^*-1)^{-9} + 9r_p^*(r_p^*-1)^{-10} + 45r_p^{*2}(r_p^*-1)^{-11}}{(r_p^*-1)^{-3} + 3r_p^*(r_p^*-1)^{-4} + 6r_p^{*2}(r_p^*-1)^{-5}}.$$

Рассчитаем для нового «сокращенного» потенциала отношение двух вкладов в трех особых точках для разных значений жесткости  $g_s$ . Оценки приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Значения координат трех особых точек ПК ПСО и отношения в них главных вкладов и их производных

| $g_s$ | $r_0^*$ | $r_m^*$ | $r_p^*$        | $a_1 / b_1$<br>(нуль) | $a' / b'$<br>(минимум) | $a'' / b''$<br>(перегиб) |
|-------|---------|---------|----------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 0,3   | 1,2131  | 1,25406 | 1,3005 (1,3)   | 1,0379                | 1,144                  | 1,037                    |
| 0,5   | 1,358   | 1,4235  | 1,4923 (1,49)  | 0,9896                | 1,07                   | 1,019                    |
| 0,8   | 1,5819  | 1,6828  | 1,7860         | 0,9003                | 0,976                  | 0,9697                   |
| 1,0   | 1,733   | 1,859   | 1,9857         | 0,8596                | 0,901                  | 0,9339                   |
| 1,16  | 1,857   | 2       | 2,1478 (2,15)  | 0,8198                | 0,8817                 | 0,873                    |
| 1,5   | 2,125   | 2,31    | 2,4982 (2,5)   | 0,7491                | 0,8059                 | 0,829                    |
| 2     | 2,5368  | 2,781   | 3,03 (3,0)     | 0,6477                | 0,7097                 | 0,812                    |
| 3     | 3,4048  | 3,771   | 4,14165 (4,14) | 0,5025                | 0,557                  | 0,5979                   |
| 3,5   | 3,8689  | 4,2915  | 4,7227 (4,72)  | 0,4396                | 0,4975                 | 0,463                    |

В столбце значений параметра  $r_p^*$  в скобках приведены округленные значения, для которых конкретно проводились расчеты.

## Выводы

Проведенные расчеты, имеющие целью сравнение полной энергии  $U_{s-s}$  взаимодействия двух оболочек и вкладов от ближних дуг-диполей для различных значений  $g_s$ , показывают, что во всех исследованных случаях основной вклад в  $U_{s-s}$  действительно вносит первое слагаемое из (8) или (9), т.е. функция  $U_{n-n}$ :

$$\frac{U_{n-n}}{\varepsilon} = \left( \frac{A}{r(r-d)^9} - \frac{B}{r(r-d)^3} \right).$$

Полученный физически обоснованный потенциал может быть применен несколькими способами. Во-первых, обычно – как межмолекулярная функция с подгоночными по свойствам веществ параметрами. Во-вторых, новая функция с параметрами, для которых нами уже получены расчетные выражения в модели оболочек:  $g$ -координаты особых точек в виде (5) и полином для расчета глубины ямы атом-атомного взаимодействия в виде [11]:

$$\varepsilon_s^* = 0,0138 - 0,1318g_s + 0,3877g_s^2 - 0,1491g_s^3 + 0,0229g_s^4 - 0,00119g_s^5.$$

В-третьих, к новому потенциалу может быть применен реализованный нами в модели оболочек подход, что позволит выразить коэффициенты нового потенциала через параметры, фиксирующие именно его особенности и связать их с параметрами исходного потенциала (12-6). Эта работа потребует отдельного исследования.

Заметим, что применение существенно усеченного реалистичного потенциала, каковым является ПСО (а этот факт следует из результатов всех работ нашего цикла по модели оболочек), должно положительным образом сказаться при проведении экспериментов компьютерного моделирования типа Монте-Карло или молекулярной динамики.

Интересно, что расхождение между полной энергией  $U_{s-s}$  и «главным» вкладом  $U_{n-n}$  увеличивается по мере того, как смягчается потенциал, по форме приближаясь к потенциалу (12-6). Для жестких оболочек (малые  $g_s$ ) можно считать, что равенство  $U_{s-s} = U_{n-n}$  полной энергии и основного вклада выполняется с достаточной точностью (для молекул-глобул значения фактора  $g_s$  группируются около 1). Проведенные предварительно оценочные расчеты (в особых точках ПК) показывают, что явный учет взаимодействия типа «ближний»-«дальний» улучшает совпадение для более «мягких» молекул. В этом случае потенциал описывает взаимодействие не ближних дуг-четвертей, но ближних полусфер.

### **Библиографический список:**

1. **Lambert, J.A.** The potential between pairs of quasi-spherical molecules / J.A. Lambert // Australian Journal of Chemistry. – 1959. – V. 12. – I. 2. – P.109-113.
2. **De Rocco, A.G.** Second virial coefficient for the spherical shell potential / A.G.de Rocco, W.G. Hoover // Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 36. – I. 4. – P. 916-926.
3. **McKinley, M.D.** Intermolecular potential-energy functions for pairs of simple polyatomic molecules / M.D. McKinley, T.M. Reed III // Journal of Chemical Physics. – 1965. – V. 42. – I. 11. – P. 3891-3899.
4. **Гиршфельдер, Дж.** Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, К. Кертисс, Р. Берд. – М.: Иностранная литература, 1961. – 930 с.

5. **Каплан, И.Г.** Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И.Г. Каплан. – М.: Наука, 1982. – 311 с.
6. **Алибеков, Б.Г.** Расчет параметров потенциала сферической оболочки молекул. Учет взаимодействий с центральным атомом / Б.Г. Алибеков, Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59. – № 8. – С. 1974-1978.
7. **Петрик, Г.Г.** Связь потенциала сферической оболочки с потенциалом Ми ( $m-n$ ). Критерий выбора индексов ( $m-n$ ). Расчет параметров / Г.Г. Петрик, Б.Г. Алибеков // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61. – № 5. – С. 1228-1234.
8. **Петрик, Г.Г.** Потенциал сферической оболочки. Общие соотношения между параметрами потенциалов взаимодействия свободных и связанных атомов / Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62. – № 12. – С. 3257-3263.
9. **Петрик, Г.Г.** О системном подходе к моделированию объектов и их свойств на молекулярном и термодинамическом уровнях / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 2. – С. 86-101.
10. **Петрик, Г.Г.** О возможности расчета критических параметров ( $T_c, V_c$ ) вещества на основе информации о взаимодействии образующих его молекул / Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский, З.Р. Гаджиева // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – Специальный выпуск № 10. – С. 301-304.
11. **Петрик, Г.Г.** О некоторых возможностях модели сферических оболочек в атом-атомном приближении / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 1 (10). – С. 86-98.
12. **Петрик, Г.Г.** К вопросу о выборе формы потенциалов межчастичного взаимодействия на основе молекулярной информации / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 2 (11). – С. 71-83.
13. **Петрик, Г.Г.** Об иерархии связей критического молярного объема веществ с эффективными собственными объемами молекул в особых точках межмолекулярных кривых / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 4 (13). – С. 80-92.
14. **Петрик, Г.Г.** Выбор межмолекулярной потенциальной кривой и расчет критической температуры флюида на основе молекулярной информации / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2013. – № 1 (14). – С. 77-89.
15. **Петрик, Г.Г.** Выбор адекватной межмолекулярной кривой и прогноз критической температуры на ее основе / Г.Г. Петрик // Вестник Новгородского государственного университета. – 2013. – № 73. – Т. 2. – С. 43-48.
16. **Петрик, Г.Г.** Адекватный потенциал на основе молекулярной информации – выбор и апробирование / 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: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 245-260.
17. **Филиппов, Л.П.** Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1988. – 252 с.
18. **Филиппов, Л.П.** Закон соответственных состояний / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1983. – 87 с.

УДК 538.9;539.213.2

## ФОРМИРОВАНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА (ИНТЕРФЕЙСА) ПРИ КОНТАКТЕ ПЛАНАРНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ГРАФЕНА, СИЛИЦЕНА И ГЕРМАНЕНА НА ПОВЕРХНОСТЯХ D-МЕТАЛЛОВ

В.А. Полухин<sup>1,2</sup>, Н.С. Митрофанова<sup>2</sup>, Э.Д. Курбанова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Металлургии УрО РАН, Екатеринбург, ул. Амурдсена 101

<sup>2</sup>Институт материаловедения и металлургии УрФУ, Екатеринбург, ул. Мира 19  
*kurbellya@mail.ru*

**Аннотация:** На основе компьютерного моделирования термической эволюции 2D и 3D нанокластеров *d* – металлов выявлены особенности зарождения и активации кинетических процессов, определяющих температуры начала структурных трансформаций и потери термической устойчивости функциональных элементов, происходящих в двумерных системах нанокластеров и пленок переходных металлов, размещенных на графеновых (*Pd, Ni, Cu*), силициновых (*Ag, Pt*) и германеновых (*Pt, Au*) подложках и образующих с ними в результате контакта специфическую поверхность раздела (интерфейс) с разными по величине энергиями связи.

**Ключевые слова:** нанокластеры, МД-моделирование, граница раздела (металл/графен, металл/силициен, металл/германен), графеновая подложка.

Кластерное, как промежуточное состояние материи, будучи стабилизированным, позволяет создать материалы с уникальными свойствами (и особой структурой) – катализаторы со структурами двумерных кластерных массивов, закрепленных на подложке, или трехмерных – в цеолитах или коллоидных растворах. Так, благодаря развитию метода химического газофазного осаждения (CVD), а также лучевой эпитаксии металлов на заранее приготовленные (CVD – методом) подложки получены материалы пригодные для разработки на их основе элементов оптоэлектронных устройств. Именно этим методом успешно проведен синтез материалов – со специфическими контактными поверхностями раздела графен/переходный металл [1, 2]. Этот успешный опыт применения техники лучевой эпитаксии и газофазного синтеза с формированием структур монолистов и стопок графена приемлемых размеров стимулировали попытки получения таким же методом двумерных кристаллов других полупроводников – *Si, Ge, Sn* [3-15]. Так на покрытых флюидной пленкой аргона поверхностях высокой чистоты (до одного атома) большинства металлов (переходных металлов, алюминия и др.) методом парогазового осаждения (CVD) удалось синтезировать не только двумерные кристаллы углерода (графен), а также графеновые стопки нанометровой толщины. Как и графен, поверхность раздела (интерфейс) сформировалась в результате сорбции (адсорбции или хемосорбции), во многом, благодаря нанодиапазону и особому характеру межплоскостного взаимодействия. Высокая проводимость электронов в

гетероструктурных материалах  $Me$ /графен,  $Me/Si$  достигнута под воздействием электромагнитных полей в произведенных переключателях электропроводности и накопителях заряда (конденсаторах), фоточувствительных транзисторах, химических сенсорах и др. [4-7]. Подобные функциональные гетероструктуры (свитчеры, транзисторы и т.д.) могут быть сформированы (как и уже имеющиеся для графена), в контактных областях при эпитаксиальном осаждении атомов  $Si, Ge$  и даже  $Sn$  на металлические подложки, воспроизводя взаимоналожение несоизмеримых по периоду гексагональных решеток, соответственно, силицена, германена и станена с поверхностями металлов. Как и графан (соединение с водородом), методом «мокрой» химии был получен германан ( $GeH$ ), стабилизированный при замене атомов водорода по границам метиловой группой. Первоначальные попытки синтезировать германен как двумерный кристалл германия на поверхности (111)– $Ag$  были безуспешными из-за нестабильности, обусловленной «магической» несоизмеримостью параметров решеток – гексагональной германия и ГЦК  $Ag$ , когда более устойчивой оказалась интерфейсная структура, формируемая фазой  $Ag_2Ge$  (треть атомов  $Ag$  поверхности контактного монослоя замещались атомами  $Ge$ ), в отличие от синтеза силицена с волнистой поверхностью на (111)– $Ag$  с четкой границей раздела. Это приводило не только к неконтролируемым структурным искажениям координаций германия, но и к нежелательным изменениям электронных свойств.

В представленной работе проведен сравнительный анализ процессов формирования как элементарных  $2D$ –кластеров ( $C_N, Si_N$ ) так и гетероструктурно-слоистых композитов (с интерфейсами  $C_N / Me, Si_N / Me : Pd, Ni, Cu, Al$ ) их термической эволюции на основе МД-моделирования с привлечением разработанных потенциалов межчастичных взаимодействий [9-11].

Как интерфейс  $Me$ –графен унаследовал уникальные свойства графена с незначительным сдвигом энергии Ферми (и ненулевой запрещенной зоной), так и обладают схожими с ним электронными характеристиками (линейной зависимости дисперсии энергии  $E(k)$ ) силицен и германен. Они получены методом «сухой» эпитаксии со стабильной структурой поверхностей раздела (интерфейса), сформированных при сверхвысоком вакууме из осажденных двумерных кристаллов  $Si_N$  на поверхностях (111)– $Ag, Ir, Au$ ;  $Ge_N$  на  $Pt$  и на менее дорогом  $Au$  (через 4 года после теоретического предсказания самой возможности синтеза стабильного германена [5, 6]).

Таким образом, реализация теоретического прогноза возможности

получения композитов с устойчивыми поверхностями раздела (стабильными интерфейсными состояниями) двумерных кристаллов кремния (силицена) на металлических субстратах привела к успешному синтезу силицена с устойчивой структурой только на поверхностях (111) и (001)–*Ag*. Структура оказалась не вполне планарной (при суммарной толщине интерфейса *Si–Me* 1,6 нм), а ребристой (волнистой), но не настолько с выраженными  $sp^2/sp^3$  гибридованными координациями, как в случае модельных ребристых *Si*–сфероидов (аналогов фуллерена [12]). Также как и у графена формирование монослойной структуры основано на образовании гексагональных колец, но с небольшим отклонением от планарности примерно в 0,044 нм, как и было предсказано расчетами DFT-методом (density functional theory) [7]. Согласно этим расчетам 2D (планарные) конфигурации нанокластеров  $Si_N$  оказались более стабильными, чем 3D–полиэдры.

Что касается анализа координационной специфики структуры силицена, то согласно СТМ (сканирующая туннельная микроскопия) и LEED (низко-энергетической электронной дисперсии) экспериментам выполненными в работах [5, 15, 16] несмотря на идентификацию общего подобия гексагонально-ромбических конфигураций, соответственно, говорится о формировании на поверхности (111)–*Ag* (с решеткой периодичности  $1 \times 1$ ) рингкластерной суперструктуры силицена периодичности  $3 \times 3$  [5] в то время как в работах [15, 16] приводились доводы в пользу ступенчатого характера (ребристости) гексагональноподобной и когерентной структуры суперрешетки силицена с периодичностью  $4 \times 4$ . Предлагались и другие варианты расшифровки рингкластерной структуры монослоя силицена на основе периодичности с элементарными суперячейками  $(13^{1/2} \times 13^{1/2})R13,9^\circ$  и  $(2,3^{1/2} \times 2,3^{1/2})R30^\circ$  [16], схожими с идентифицированными при анализе структуры германена, синтезированного на субстратах *Pt* и *Au*.

При формировании силицена, германена и станена, как известно, на процесс оказывает влияние гибридизация  $sp^2/sp^3$  орбиталей, поскольку стабильных аллотропных аналогов с  $sp^2$ –орбиталями (подобных графиту, УНТ и фуллерену) для таких элементов пока в природе не обнаружено. В отличие от графена в процессах формирования эпитаксиальной структуры первичных нанокластеров  $Si_N$  отсутствуют куполообразные координации благодаря стабилизирующему влиянию специфической электронной структуры, соответствующей силицену/(111)–*Ag* и германену/*Pt* или *Au*. При этом отклонения от планарности координаций 2D–кристалла силицена, вызванные ребристостью (волнистостью) его поверхности,

изолированного или на подложке, составляют менее 0,05 нм то есть менее 25% от межатомных расстояний  $Si-Si$  (0,21–0,23 нм). Отметим, что только в случае малых кластеров силицена (с числом атомов менее 24) на поверхности (111)–Ag, как следует из анализа электронной структуры и результатов ab-initio квантовой динамики (AI–МД) [7], все еще обнаруживается преимущественно влияние  $sp^3$  над  $sp^2$ . При этом с повышением температуры и увеличением масштаба монослоя на поверхности (111)–Ag, согласно расчетам квантовой динамики, именно орбитали  $sp^2$  стабилизируют подобные координации силицена, в то время как на (111)–Rh преобладают  $sp^3$ –координационные связи, приводящие к существенным дефектам, гофрированию и образованию 3D–координаций. Стабильность формируемых на Me–субстратах из осаждаемых адсорбированных атомов (C, Si, Ge, Sn) рингкластерных конфигураций можно оценивать энергией потраченной на их образование  $E_s$ :

$$E_s = (E_t - NE_0 - E_{sub})N,$$

где  $E_t$  – полная энергия взаимодействия рингкластерной конфигурации из  $N$  атомов с субстратом,  $E_0$  – энергия связи атомов в соответствующих им кристаллических фазах (здесь сфалерита – для C, Si, Ge),  $E_{sub}$  – энергия связи атомов субстрата в случае изолированных 2D–конфигураций отсутствуют. Так в теоретических работах [12, 17] главное внимание уделялось изучению стабильности фуллеренов углерода и магических кластеров кремния ( $Si_N, 6 \leq N \leq 500$ ), а также сферических и планарных конфигураций (из кластеров рингкластерного типа с 5–6 атомными кольцами), объединенных атомами мостиковых групп [17]. Поскольку основу гексагонально-ромбических (планарных) структур составляют кластерные группы из  $M$  шестиугольников ( $M \times 6RC$ ), им будет уделено в предпринятом анализе главное внимание. Естественно, как в экспериментах, так и при моделировании планарные структуры  $M \times 6RC$ , объединенные  $sp^2$  связями в случае кремния и германия, не являются устойчивым в отсутствие стабилизирующих субстратов. Так для кремния в отличие от углерода с тем же типом координаций энергия связи в расчете на атом уменьшается (при сопоставимости по числу атомов) в кластерах.

В отличие от ситуации в вакууме для более крупных кластеров (с  $N = 10, 13, 16, 19, 22, 24$ ), адсорбированных на поверхности (111)–Ag гексагональные координации оказались устойчивыми, за исключением  $Si_{13}$  [7]. Адсорбция на поверхности (111)–Ag оказалась решающим фактором для достижения стабильности планарных конфигураций  $Si_N$ , при этом кластер  $Si_6 / (111)–Ag$  отвечает бифуркационному состоянию формируемых

координаций, выбора их приоритетности. Подобная ситуация была предметом анализа результатов наблюдений (СТМ, REELS – спектр низкоэнергетических потерь отраженных электронов и ARUPS – ультрафиолетовый фотоэмиссионный спектр углового расширения связей) [5, 18]. Однако, как показывают расчеты методом DFT триангулярные структуры  $Si_{10}$  и  $Si_{13}$  на поверхности (111)–Ag также оказались неустойчивыми при релаксации, так как трансформировались в энергетически более устойчивые структуры аморфного типа: энергия связи кластера  $Si_{10}$  оказалась выше, чем у соответствующих им планарных кластеров: для сравнения, для  $Si_{10}$  –  $\Delta E = 0,10$  эВ, а для  $Si_{13}$  –  $\Delta E = 0,26$  эВ [7].

Сравнительно небольшое в интерфейсе C/(111)–Ag перераспределение заряда, вызванное дипольно-дисперсной поляризацией, как основным вкладом в силы Ван-дер-Ваальса, более слабые чем силы связи при хемосорбции (имеет место лишь в контактах C–Ag по границам  $C_N$  – конфигураций). Силы хемосорбционного типа присущи не только по границам 2D – кристаллических фрагментов размещенных на поверхности (111)–Ag, но и для контактов  $Si$ –Ag в центральных частях фрагментов. Для кластеров  $Si_N$  на поверхности (111)–Ag эта энергия меняется от  $E_s \sim 0,25$  эВ при  $N = 6$  до  $E_s \sim 0,52$  эВ при  $N = 24$  [7]. Планарные кластеры углерода  $C_N$  оказались более устойчивыми за исключением  $C_{10}$  (трансформированных из двух смежных  $C_6$  в отличие от изолированных в вакууме), даже если они не являются каноническими (в данном случае  $C_{10}$  получены трансформацией двух смежных  $C_6$  в отличие от изолированных в вакууме). Наиболее устойчивыми они оказались и по сравнению со стабильными кластерами 3D – аналогами, а для кластеров  $C_{10}$  и  $C_{13}$  оказались стабильными их размещения под углом к поверхности Ag благодаря высоким энергиям связей их концевых атомов с атомами металла, а для  $C_{22}$  и  $C_{24}$  – куполообразные формы.

Специфику температурной зависимости интенсивностей диффузионных движений атомов Ag в интерфейсах графена и силицена иллюстрируют графики соответствующих компонент – горизонтальной  $D_{xy}$  (в плоскости X–Y) и нормальной  $D_z$  (вдоль оси Z), рис.1. Поскольку размещение на листах графена и силицена 2D – кластеров  $Ag_N$  с геометрической точки зрения все же означает переход от двумерной системы к трехмерной, представляет интерес отдельно рассмотреть подвижность атомов в плоскости X–Y и в направлении Z, перпендикулярном этой плоскости.

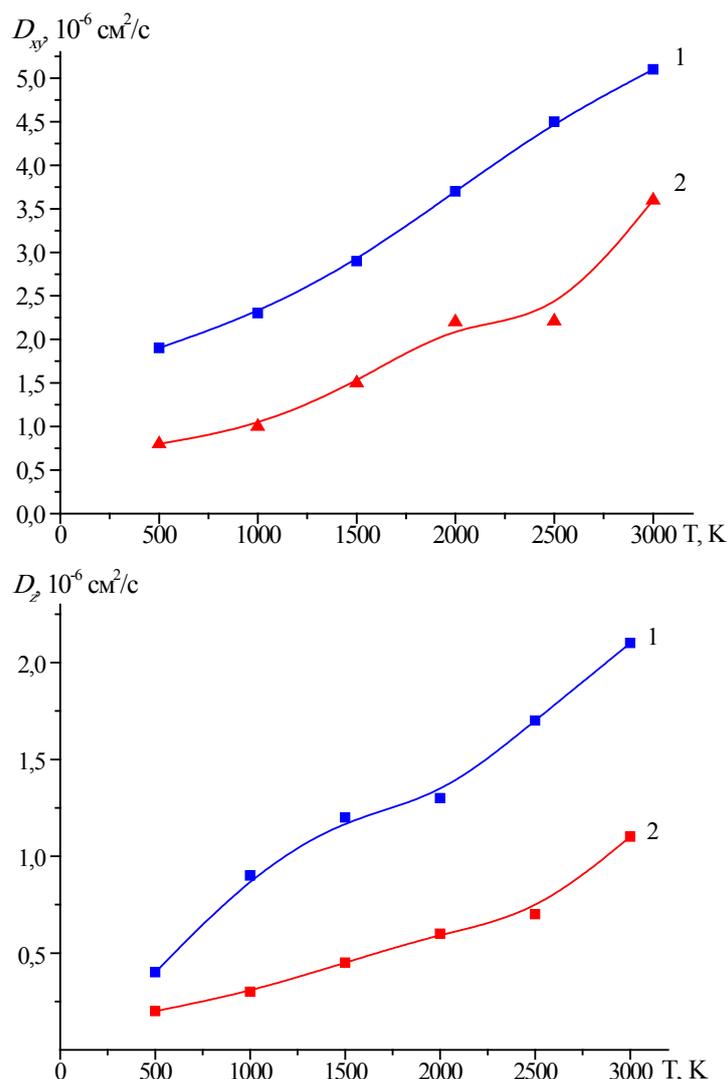


Рис. 1. Сравнительный анализ температурной зависимости коэффициентов диффузии атомов Ag в плоскости интерфейса (1 – Ag / графен, 2 – Ag / силицен) , компонента  $D_{xy}$  (верхний рисунок), и вдоль нормали к нему, компонента  $D_z$  (нижний рисунок).

Но в отличие от графена формирование планарных  $\pi$ -связей в силицене не является энергетически конкурентным в сравнении с более сильными взаимодействиями состояний  $3p-Si$  и  $4d-Ag$ . При этом значения углов связей  $\alpha$  и  $\beta$  в гексогональных координациях испытывают флуктуационные изменения ( $\alpha = 12^\circ - 21^\circ, \beta = 15^\circ - 118^\circ$ ), соответствующие состоянию  $sp^2/sp^3$  [5]. Отметим, что спектр локальной плотности  $3p$  состояний кристалла кремния характеризуется наличием на уровне Ферми псевдощели, такой же, как и у графена и силицена, отражающий парциальный (двойной) характер  $sp^2$ -связей (т.е. склонность к разделению) [5, 19]. Таким образом, наряду с орбитальным взаимодействием  $p_z-Si$  и  $4d-Ag$  имеет место частичная  $sp^2$ -

гибридизация в ринг-кластерах  $Si_N$ , формируемых на поверхности (111)– $Ag$ . Двойной характер  $sp^2$ –гибридизации  $Si$  определяют специфическую стабильность силицена на основе не только одной или двух координаций в сравнении с таковой графена (гексагональной и ромбической).

Для того, чтобы понять механизмы формирования ринг-кластеров, определяющих тот или иной тип суперрешеток силицена и найти соответствие с экспериментально найденными структурами целесообразно провести анализ разновидностей суперячеек, периодическая трансляция которых приведет к наименьшим эффектам параметрической несоразмерности с поверхностью (111)– $Ag$  субстрата. Среди таковых подходящими представляются интерфейсные суперструктуры: (I) –  $(3 \times 3)$ – $Si$  на поверхности (111)– $Ag$  периодичности  $(4 \times 4)$  [в иной записи  $(111)$ – $Ag(1 \times 1)$ –силицен]; (II)  $(7^{1/2} \times 7^{1/2})$ – $Si / (111)$ – $Ag$  периодичность  $(2 \times 3^{1/2} \times 2 \times 3^{1/2})$  [16]; (III)  $(7^{1/2} \times 7^{1/2}) / (111)$ – $Ag /$  периодичности  $(13^{1/2} \times 13^{1/2})$  [20]. Проекция этих суперструктур муаре (сверху и в профиль) сопоставлены с моделированными СТМ – образами на рис. 2 [7].

Таким образом, влияние подложки (111)– $Ag$  на силицен весьма ощутимо, что следует не только из сравнительного анализа температурной зависимости коэффициентов диффузии атомов кластеров  $Ag_N$  на слоях графена и силицена, но и из изменения формы ребристости поверхности последнего за счет пассивации и эффекта параметрической несоразмерности взаимоприлегающих решеток. Из анализа внешней поверхности силицена моделируемой структуры (I), рис. 2 (с) очевидно, что двойные кольца (внутренние – из 6 атомов, внешние – из 12) сформированы только из  $1/3$  атомов  $Si$ , что вполне согласуется с СТМ – проекциями [5]. Тогда как для структуры (II) в формировании ячеек суперрешетки участвуют только пары атомов  $Si$ , дистанцированные на  $0,576$  нм и являющиеся  $1/7$  атомов  $Si$ , находящихся на его внешней стороне, рис. 2 (f) [16].

Из анализа суперструктуры (III) следует, что в формировании гексагональных колец задействовано по 1 внешнему атому  $Si$ . Таким образом, имеет место существенное снижение в ряду структур I – III числа атомов  $Si$ , нарушающих планарность силицена (рис. 2 (i)), что соответствует экспериментальным наблюдениям СТМ [21], где на одну ромбическую ячейку размером  $1,04$  нм приходилось по одному светлomu рефлексу (относящемуся к внешним атомам).

Однако величина отклонения от планарности вместе с тем заметно повышается от  $0,085$  нм для структуры (I),  $0,119$  нм – для структуры (II), и

до 0,139 нм для структуры (III). Оценка в процентах эффектов параметрической несоразмерности рассматриваемых решеток, соответственно дает следующие значения:  $-0,86\%$ ;  $+2,73\%$ ;  $-1,24\%$ , т.е. корреляции с амплитудами отклонения от планарности не прослеживается. Экспериментальные результаты [16, 20] и теоретические оценки [7] длин связи довольно близки. Так статистически усредненные значения длин связи  $Si-Si$  ( $d_{Si-Si}$ ) однослойного силицена на субстрате (111)-Ag для структур  $(4 \times 4)$ ,  $(2 \times 3^{1/2} \times 2 \times 3^{1/2})$  и  $(13^{1/2} \times 13^{1/2})$  составляют, соответственно, 0,2351 нм, 0,2322 нм и 0,2357 нм. Следует отметить, что в этом случае все же имеется некоторое соответствие с оценками эффекта параметрической несоразмерности этих структур.

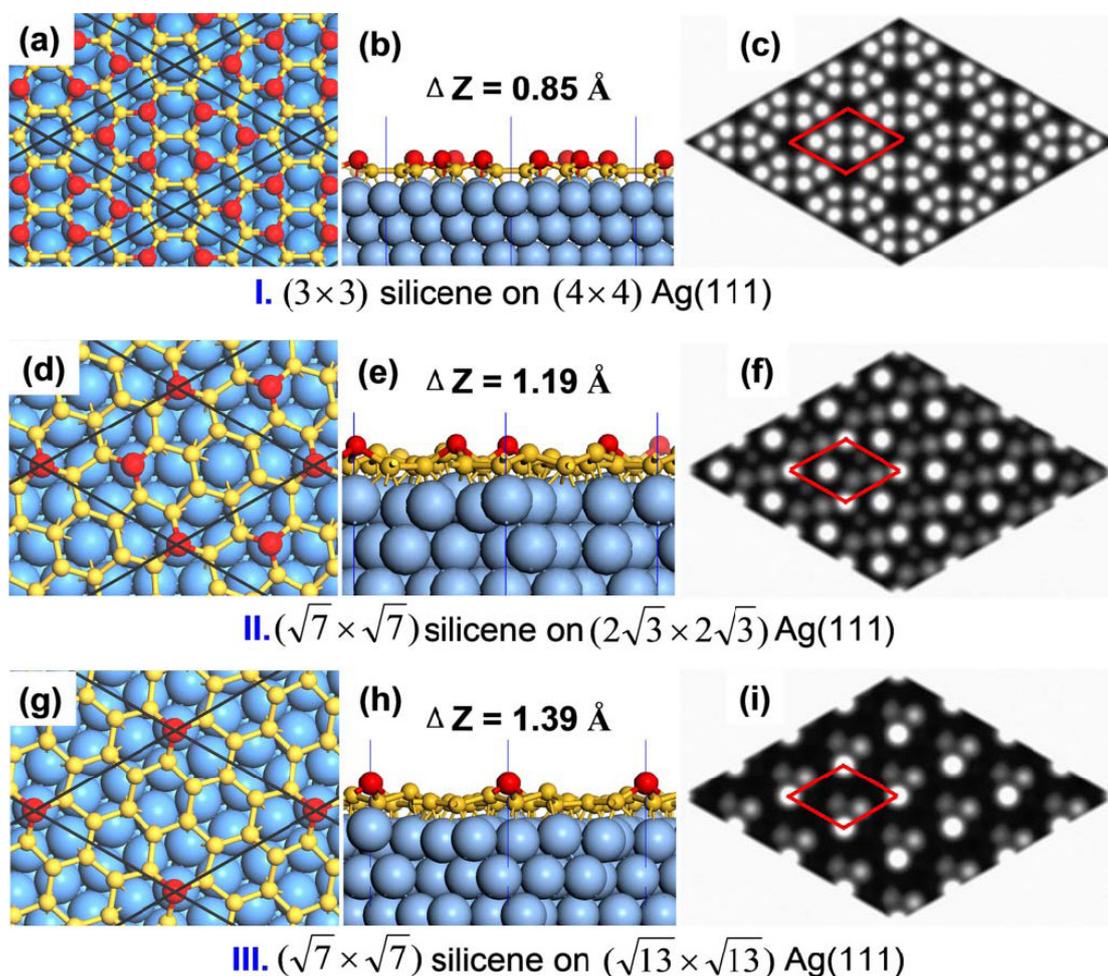


Рис. 2 Характер размещения атомных структур (I-III типа) силицена (размещенных на суперструктурах Ag) и соответствующие им модельные СТМ – образы (с, f, i): (a), (d), (g) – вид сверху; (b), (e), (h) – вид сбоку;  $\Delta Z$  – отклонение по отношению к поверхности (111)-Ag, размеры атомов максимально удаленных ( $\sim 0,2$  нм) даны с увеличением и окрашены темным [7].

Таким образом устойчивость роста  $2D$ -кристалла силицена на  $(111)-Ag$  субстрата обусловлена  $p-d$  гибридизацией орбиталей атомов из взаимоприлегающих плоскостей  $(111)-Ag$  и  $Si$  (внутренних ребристых поверхностей). Вторым немаловажным фактором является пассивация подложкой  $Ag$  ненасыщенных связей кремния и прежде всего периферийных (пограничных) атомов растущих нанокластеров. Оба эти фактора нивелируют дестабилизирующее влияние с одной стороны эффектов параметрической несоразмерности рингкластерной (ребристой) суперструктуры силицена и решетки  $Ag$ , с другой – это неравноценность участия самих атомов кремния в процессах сорбции как результат  $sp^2 / sp^3$  – гибридизации с разделением на два подслоя атомов, создающих ребристость, и лежащих в основной плоскости силицена (более близких атомов к  $(111)-Ag$  поверхности). Однако с повышением температур и ростом амплитуд атомных колебаний это дестабилизирующее влияние усиливается, вызывая рост локальных напряжений в узлах рингкластерной суперструктуры силицена, что конечно будет снижать надежность материала не смотря на все его функциональные преимущества в сравнении с традиционными.

В рамках развиваемого метода, комбинирующего квантовомеханические оценки энергетики процессов межатомных взаимодействий и МД-моделирование атомной динамики (транспортных процессов за период в  $7-10$  пс) довольно с хорошей точностью достигнуто воспроизведение процесса термоактивируемой реструктуризации, вызванной нагревом (до критических экспериментально установленных температур  $450-550K$ ). К примеру, масштаб эффекта разупорядочения наблюдаемого при моделировании термического воздействия (нагрев до  $500K$ ) на композит силицен/ $(111)-Ag$  в течение  $\sim 7,5$  пс оказался вполне допустимым без потери функциональности материала, а с ростом локальных напряжений для мономеров отклонения энергий связи атомов не превышали  $0,03$  эВ. Для сравнения МД-эксперимент был проведен для силицена в случае композита с другой интерфейсной парой  $Si_N / (111)-Rh$  [с периодичностью  $(4 \times 4)$  ячеек суперструктуры силицена и  $(6 \times 6)$  поверхности  $(111)-Rh$ ] [7]. Эффект параметрической несоразмерности ячеистых структур был более значительным ( $3,7\%$ ), т.е. выше чем в композитах  $Si_N / (111)-Ag$  даже не смотря на высокие силы адгезии (с более сильной  $p-d$  гибридизацией). Однако гексагонально-ромбическая структура, как показали результаты МД-моделирования (длительности  $\sim 6$  пс) этого композита при температурах до  $500K$  была относительно устойчивой даже при возрастающей локальной напряженности в

рингкластерных узлах суперструктуры. Однако с повышением до 900K и последующего МД-моделирования этого интерфейсного состояний в течение  $\sim 5$  пс стабильность суперструктуры снижалась с увеличением масштаба разупорядочения ( $\sim 1$  пс моделирования), вызванного воздействием локальной напряженности на рингкластерные координации. И в итоге был реализован структурный переход от регулярной рингкластерной суперструктуры к аморфной (за  $t > 2$  пс). Этот МД-эксперимент еще раз подтвердил, что при выборе интерфейсной пары следует естественно учитывать характер сорбции, возможность  $p-d$ -гибридизации, но также учитывать структурную устойчивость формируемых рингкластерных узлов суперструктуры с учетом возрастающего дестабилизирующего влияния эффекта параметрической несоразмерности в условиях нагрева.

### Библиографический список:

1. **Kosimov, D.P.** Carbon clusters: From ring structures to nanographene / D.P. Kosimov, A.A. Dzhurakhalov, F. Peeters // *Physical Review*. – 2010. – V. 81. – I. 19. – P. 195414-1-195414-12.
2. **N'Diaye, A.T.** A versatile fabrication method for cluster superlattices / A.T. N'Diaye, T. Gerber, C. Buss et al. // *New Journal of Physics*. – 2009. – V. 11. – P. 103045-1-103045-19.
3. **Moseler, M.** Dynamic catalyst restructuring during carbon nanotube growth / M. Moseler, F. Cervantes, S. Hofmann et al. // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – I. 12. – P. 7587-7595.
4. **Brumfiel, G.** Sticky problems snares wonder material / G. Brumfiel // *Nature*. – 2013. – V. 495. – P. 152-153.
5. **Vogt, P.** Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon / P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima et al. // *Physical Review Letters*. – 2012. – V. 108. – I. 15. – P. 155501-155501-5.
6. **Dávila, M.E.** Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicone / M.E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov // *New Journal of Physics*. – 2014. – V. 16. – P. 095002-1-095002-10.
7. **Gao, J.** Initial geometries, interaction mechanism and high stability of silicene on *Ag*(111) surface / J. Gao, J. Zhao // *Scientific Reports*. – 2012. – V. 2. – P. 861-1-861-5. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3498736>
8. **Yong, X.** Large-gap quantum spin hall insulators in tin films / X. Yong, Y. Binghai, H.J. Zhang // *Physical Review Letters*. – 2013. – V. 111. – I. 13. – P. 136804-1-136804-5.
9. **Polukhin, V.A.** Classification of functional  $d$ -metal/graphene interfaces according to a sorption mechanism and the resistance to thermoactivated disordering and melting. MD simulation / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, A.E. Galashev // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2014. – № 8. – С. 633-646.
10. **Полухин, В.А.** Зависимость термостабильности интерфейсных состояний  $d$ -металлов (*Cu, Pd, Ti, Ni*) и *Al* с графеном от характера сорбции и диффузионной подвижности в контактной зоне / В.А. Полухин, Э.Д. Курбанова // *Журнал физической химии*. – 2015. – Т. 89. – № 3. – С. 1-18.

11. **Xu, Z.** Interface structure and mechanics between grapheme and metal substrates: a first – principles study / Z. Xu, J. M // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – V. 22. – I. 48. – P. 136804-1-136804-5.
12. **Galashev, A.Y.** Computer investigation of the stability & structure of  $Si$  &  $SiO_2$  nanoparticles / A.Y. Galashev, V.A. Polukhin. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2012. – 130 p.
13. **Wang, X.-Q.** Induced ferromagnetism in one-side semihydrogenated silicene and germanene / X.-Q. Wang, H.-D. Li, J.-T. Wang, // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – V. 14. – I. 9. – P. 3031-3036.
14. **Ding, Y.** Electronic structures of silicene fluoride and hydride / Y. Ding, Y.Wang // Applied Physics Letters. – 2012. – V. 100. – I. 8. – P. 083102-083104.
15. **Fleurence, A.** Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films / A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films et al. // Physical Review Letters. – 2012. – V. 108. – I. 24. – P. 24550-1-24550-5
16. **Jamgotchian, H.** Growth of silicene layers on  $Ag(111)$ : unexpected effect of the substrate temperature / H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2012. – V. 24. – I. 17. – P. 172001-1-1720014.
17. **Yoo, S.** Structures and relative stability of medium-sized silicon clusters. IV. Motif-based low-lying clusters  $Si_{21} - Si_{30}$  / S. Yoo, X.C. Zeng // Journal of Chemical Physics. – 2006. – V. 124. – I. 5. – P. 054304-1054306.
18. **Chen, L.** Evidence for dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon / L. Chen, C.-C. Feng, B. He et al. // Physical Review Letters. – 2012. – V. 109. – I. 5. – P. 056804-1-056804-5
19. **Kara, A.** Silicon nano-ribbons on  $Ag(110)$ : a computational investigation / A. Kara, S. Vizzini, C. Leandri et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – V. 22. – I. 4. – P. 045004-1-045004-8
20. **Lin, C.-L.** Structure of silicene grown on  $Ag(111)$  / C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara et al. // Applied Physics. – 2012. – V. 5. – № 4 – P. 045802-1-045802-3.

УДК 669.017.3:539.2:539.3:061.3

## СТРУКТУРНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ГАЗОПЛАМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

П.О. Русинов, Ж.М. Бледнова

Кубанский государственный технологический университет  
350000, Россия, Краснодар, ул. Московская, 2  
ruspiter5@mail.ru

**Аннотация:** Предложена универсальная установка для получения наноструктурированных покрытий с эффектом памяти формы, позволяющая выполнить нанесение покрытия и необходимую последующую обработку. Установлены управляющие параметры поверхностного модифицирования стали материалом с ЭПФ, контролирующие структурное состояние материала.

**Ключевые слова:** эффект памяти формы, высокоскоростное газопламенное напыление, наноструктура, никелид титана.

### Введение

Расширяющееся практическое применение сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) на основе никелида титана в различных областях техники, таких как авиа- и автомобилестроение, медицина, приборо- и машиностроение, космическая техника выдвигает на первый план не только непрерывно повышающиеся требования к обеспечению функциональных свойств, но и требования ресурсосбережения [1,2]. Поэтому задача создания поверхностно-модифицированных слоев из материалов с ЭПФ, обеспечивающих функционально-механические характеристики объемного материала с памятью, доведенных до уровня, приемлемого для практического использования в деталях машин и элементах конструкций является и в обозримом будущем останется актуальной [3]. Для формирования поверхностно-модифицированных слоев из сплавов с ЭПФ на основе  $TiNi$  используется метод термического переноса масс, аргонно-дуговая и лазерная наплавка [4,5]. Одним из перспективных методов формирования поверхностных слоев является высокоскоростное газопламенное напыление.

Известно, что традиционные методы обработки материалов с ЭПФ приводят к формированию в сплавах развитой дислокационной субструктуры. Дополнительные же возможности повышения комплекса функциональных свойств  $TiNi$  заключаются в применении к ним нетрадиционных схем комбинированной обработки, включающей термическую обработку и интенсивное пластическое деформирование, приводящих к формированию нанокристаллической или аморфной структуры. В этом направлении в последнее время получены



особенностям порошки  $TiNi$  в состоянии утряски имеют биполярную структуру, она представлена очень мелкими внутрочастичными и крупными межчастичными порами. Как показывает анализ, исходный размер частиц порошка оказывает существенное влияние на свойства, формируемого слоя. Перед высокоскоростным газопламенным напылением порошок ПН55Т45 просушивался в вакуумном сушильном шкафу в течение 3–5 часов при температуре 120–180°C на противнях из нержавеющей стали при толщине засыпки до 25 мм. Для повышения прочности сцепления покрытия с подложкой проводили предварительную дробеструйную обработку поверхности стали с последующим её травлением 15% раствором азотной кислоты.

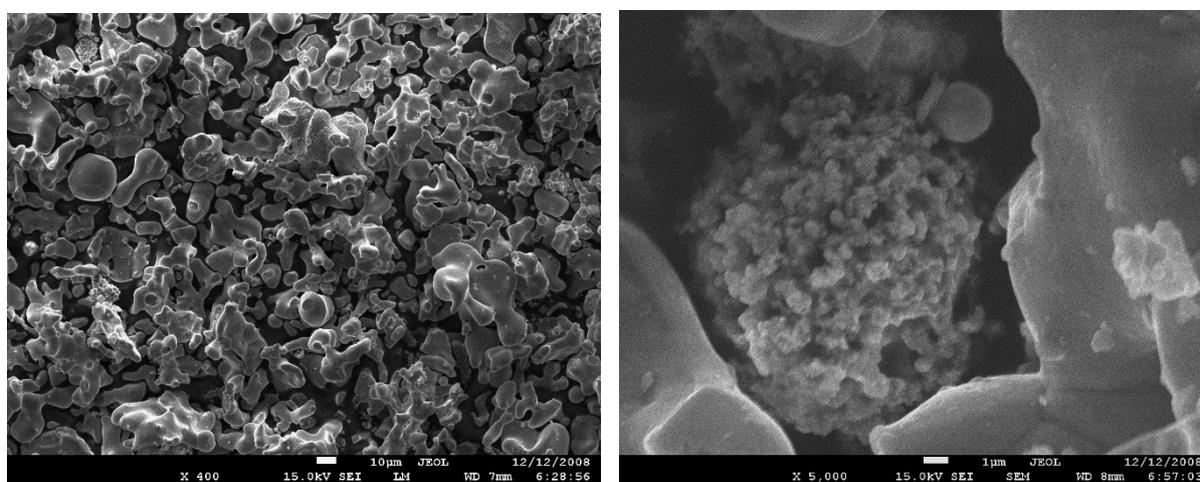


Рис. 2. Морфология частиц порошка марки ПН55Т45.

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Shimadzu XRD-7000 в  $Cu-K_{\alpha}$  излучении. Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе сверхвысокого разрешения JSM-7500F.

### **Технология получения наноструктурированных поверхностных слоев из сплава с ЭПФ**

Формирование поверхностных наноструктурированных слоев из материалов с ЭПФ производилось на модернизированной установке GLC (см. рис. 3), позволяющей осуществлять последующую поэтапную термомеханическую обработку. Комбинированный процесс получения наноструктурированных слоев из материалов с ЭПФ осуществлялся следующим образом: упрочняемая деталь 16 устанавливалась в патроне 4 и в задней бабке 12, которые закреплены на раме 15. Посредством электродвигателя 13 шкивов 14 системе придается вращательное движение.

При помощи источника питания 2 и блока управления 1 производится включение устройства для перемещения газопламенной горелки 6 и поджиг дуги. Одновременно производят включение порошкового дозатора 9 для подачи порошка из материалов с ЭПФ в плазменную струю. Измерение температуры упрочняемой детали перед фронтом плазменной дуги и в зоне ППД осуществляется пирометрами 10. На устройстве для перемещения 7 горелки 6 закреплено трехроликное приспособление 5, с помощью которого сразу после формирования покрытия производят его поверхностное пластическое деформирование. Напыление покрытия производится газопламенной горелкой 6 расположенной под углом 40–90°. На обрабатываемой детали устанавливается приспособление 8 для подачи жидкого азота с целью охлаждения детали с поверхностным слоем из материалов с ЭПФ в случае отрицательного интервала температур мартенситных превращений полученного слоя. ППД сразу же после высокоскоростного газопламенного напыления осуществляется в два этапа: на первом этапе в интервале температур 1073–1273K, на втором – в интервале температур мартенситных превращений ( $M_s - M_f$ ). В случае охлаждения детали с покрытием из сплава с ЭПФ после газопламенного напыления до температуры менее 1073K для разогрева детали до указанной температуры используется сварочный трансформатор 3.

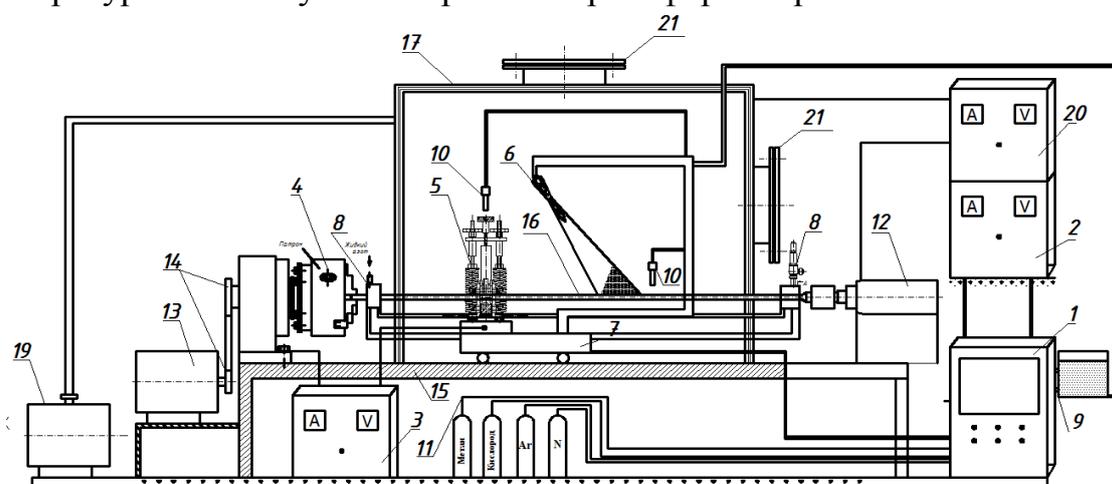


Рис. 3. Модернизированная установка GLC для получения поверхностно-модифицированных слоев из материалов с ЭПФ в вакууме: 1 – блок управления, 2 – источник питания, 3 – сварочный трансформатор, 4 – патрон, 5 – трехроликное приспособление для ППД полученного покрытия, 6 – газопламенная горелка для высокоскоростного газопламенного напыления, 7 – устройство для перемещения газопламенной горелки, 8 – устройство для подачи жидкого азота, 9 – порошковый дозатор, 10 – пирометр для измерения температуры, 11 – система подачи газов, 12 – задняя бабка, 13 – электродвигатель, 14 – шкивы для передачи крутящего момента от электродвигателя 13 на патрон 4, 15 – рама, 16 – обрабатываемая деталь, 17 – вакуумная камера, 19 – вакуумный насос, 20 – технологический модуль для ионной очистки поверхностей деталей 16, 21 – смотровые окна.

## Результаты исследований и их обсуждение

В процессе отработки технологии поверхностного модифицирования сталей 45 и 40Х никелидом титана при непосредственном высокоскоростном газопламенном напылении на сталь дефекты (растрескивание, отшелушивание) не наблюдались. Металлографические исследования шлифов покрытий, полученных высокоскоростным газопламенным напылением, показали, что при прохождении частиц порошка через газопламенную струю они нагреваются и при ударе о подложку затвердевают в виде деформированных дисков, которые имеют диаметр 10–20 мкм и толщину 1–2 мкм. Основными функциональными параметрами, характеризующими свойства газопламенных покрытий, являются адгезия, пористость, структура и фазовый состав.

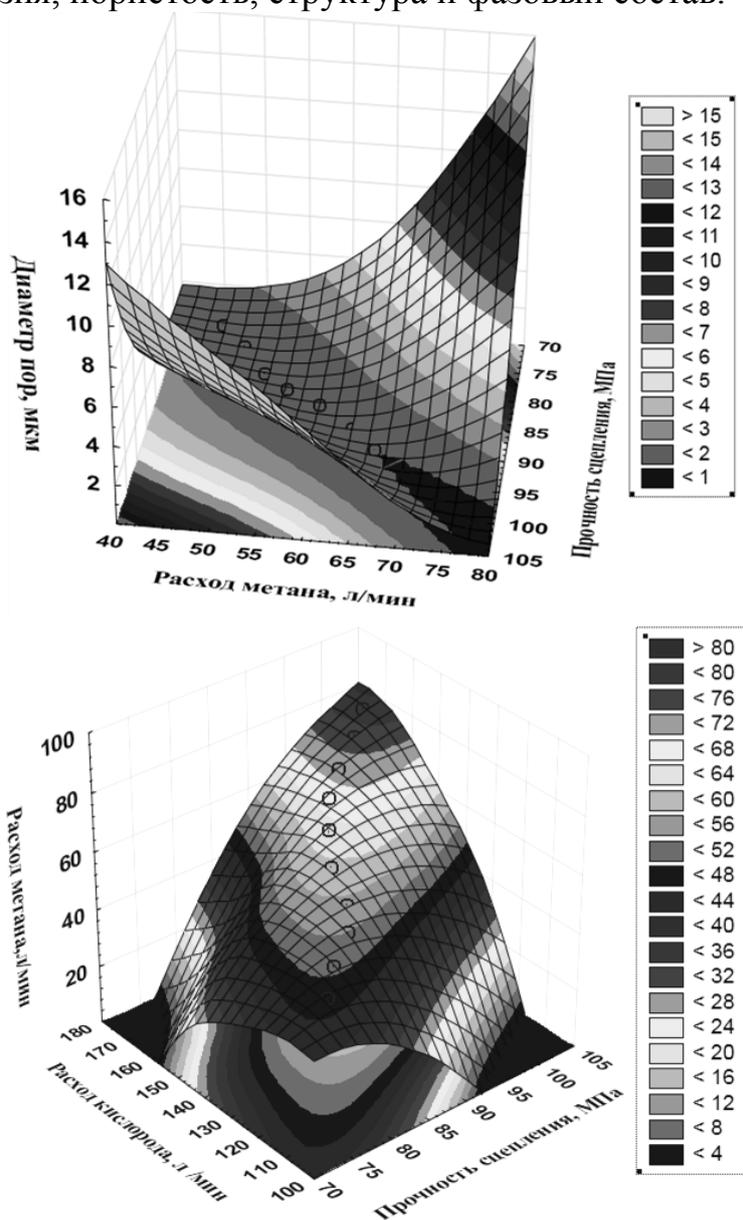


Рис. 4. Влияние состава горючих газов на прочность сцепления покрытия с ЭПФ  $TiNi$ .

Проведенный предварительный анализ показал, что к основным параметрам высокоскоростного газопламенного напыления, влияющим на структуру и качество покрытия, следует отнести: расход горючих газов (метан, кислород), расход порошка и транспортирующего газа (аргон), дистанцию напыления, угол напыления, скорость перемещения и подача газопламенной горелки, скорость вращения покрываемой детали. Проведенные исследования показали, что при формировании поверхностного слоя с ЭПФ на основе  $TiNi$  наилучшее качество покрытия достигается при расходе горючих газов метан 70–75 л/мин, кислород 150–160 л/мин (см. рис. 4).

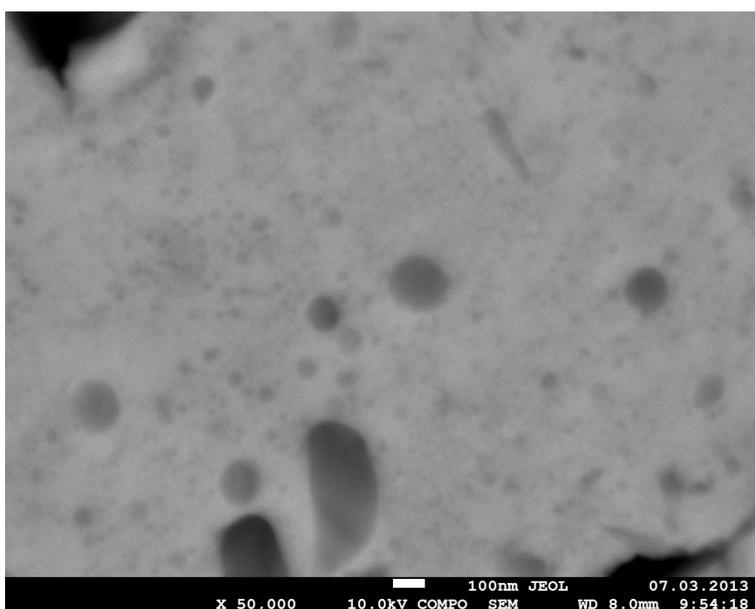
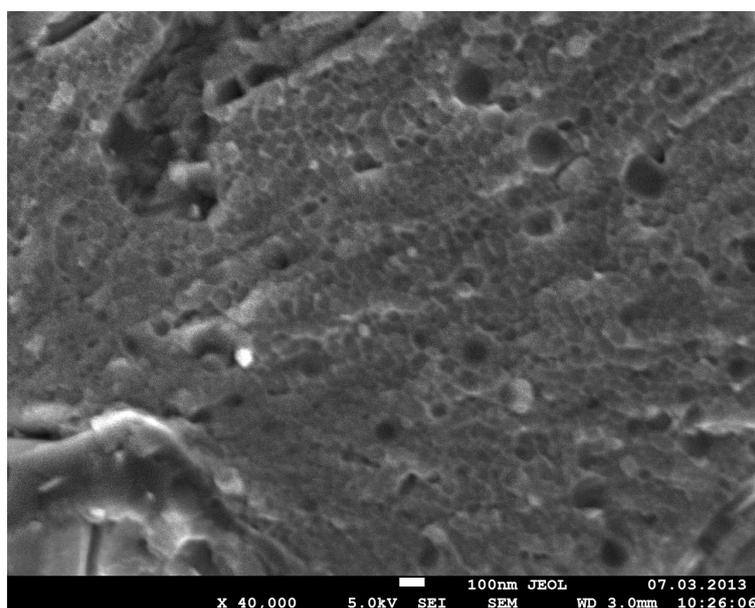


Рис. 5. Наноразмерное  $TiNi$  покрытие, полученное высокоскоростным газопламенным напылением: верхний рисунок –  $\times 40000$ ; нижний рисунок –  $\times 50000$ .

Макроанализ поверхностных слоев сплава  $TiNi$ , полученного по отработанной технологии, показал, что структура покрытия достаточно плотная, с минимальным содержанием и размерами пор. Граница раздела между покрытием  $TiNi$  и подложкой без видимых трещин. При комнатной температуре основными структурными составляющими поверхностного слоя  $TiNi$  являются: аустенитная B2-фаза с кубической решеткой, мартенситная фазы B19' с моноклинной решеткой, интерметаллидные фазы  $Ni_3Ti$  в небольшом количестве отмечено наличие оксида титана ( $TiO$ ).

Как показал металлографический анализ, структура формируемых в результате высокоскоростного газопламенного напыления слоев сплава  $TiNi$  имеет крайне слабую травимость обычными реактивами вследствие сильного измельчения зерна. Исследования микроструктуры поверхностного слоя  $TiNi$  на растровом электронном микроскопе высокого разрешения показало, что  $TiNi$  покрытие на 60–70% имеет наноразмерную структуру с размером зерна 30–170 нм (см. рис. 5). Во многом образование такого покрытия связано с особенностями высокоскоростного газопламенного напыления (высокая скорость соударения частиц с подложкой, высокая скорость их охлаждения и быстрая закалка сплава). Измельчение зерна в свою очередь приводит к уменьшению объемной концентрации пор на 18–24% и формированию более плотных границ раздела. Покрытие  $TiNi$  исследовано методами растровой электронной микроскопии, размер зерна интерметаллидной фазы  $Ni_3Ti$  составляет 20–60 нм.

Для всех исследованных образцов наблюдалось повышенное значение микротвердости напыленного слоя никелида титана по сравнению с микротвердостью основного металла. Микротвердость  $TiNi$ -слоя колеблется в пределах  $H_{\mu} = 8,5 \div 12,1$  ГПа. Такое повышение микротвердости объясняется образованием высокопрочной, метастабильной структуры вследствие высоких скоростей охлаждения и быстрой закалки сплава.

### **Выводы:**

- предложена универсальная установка для получения наноструктурированных покрытий с эффектом памяти формы, позволяющая выполнить нанесение покрытия и необходимую последующую обработку;
- установлены управляющие параметры поверхностного модифицирования стали материалом с ЭПФ на основе  $TiNi$ , контролирующие структурное состояние материала.

*Работа выполнена при поддержке грантов министерства образования и науки и Президента Российской Федерации.*

### **Библиографический список:**

1. **Горынин, И.В.** Создание технологий и освоение промышленного производства конструкционных металлических материалов с двукратным повышением важнейших эксплуатационных свойств / И.В. Горынин // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 1-2. – С. 37-40.
2. **Лякишев Н.П.** Наноматериалы конструкционного назначения / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1-2. – С. 71-81.
3. **Панин, В.Е.** Конструкционные материалы с наноструктурными поверхностными слоями: фундаментальные проблемы и области промышленного освоения / В.Е. Панин // Ультрадисперсные (нано-) материалы. Научная сессия МИФИ-2005: Сборник тезисов, Москва (24-28 января 2005). – М.: НИЯУ МИФИ, 2005. – Т.9. – С. 168-169.
4. **Бледнова, Ж.М.** Поверхностное модифицирование материалами с эффектом памяти формы для получения разъемных соединений / Ж.М. Бледнова, Д.Г. Будревич, Н.А. Махутов, М.И. Чаевский // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2002. – № 5. – С. 64-71.
5. **Blednova, J.M.** The functional and mechanical possibilities of surface alloying by shape memory materials for producing demountable couplings. / J.M. Blednova, M.I. Chaevsky, D.G. Budrevich // Journal de Physique IV (Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT-02)). Helsinki (10-12 June 2002). – 2003. – V. 112. – P. 1151-1155.
6. **Blednova, Zh.M.** Formation of nanostructured surface layers by plasma spraying the mechanoactivated powders of alloys with shape memory effect / Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – V. 5. – № 5-6. – P. 352-363.
7. **Blednova, Zh.M.** Formation of nanostructured surface layers from materials with shape memory effect *TiNiCu* in conditions / Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov // Materials Science Forum. – 2013. – V. 738-739. – P. 512-517.
8. **Blednova, Zh.M.** Superficial modifying by SME materials in engineering appendices / Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov, M.A. Stepanenko // Materials Science Forum. – 2013. – V. 738-739. – P. 595-600.
9. **Blednova, Zh.M.** Mechanical and tribological properties of the composition «Steel-nanostructured surface layer of a material with shape memory effect based *TiNiCu*» / Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – V. 592-594. – P. 1325-1330.
10. **Blednova, Zh.M.** Influence of superficial modification of steels by materials with effect of memory of the form on wear-fatigue characteristics at frictional-cyclic loading / Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov, M.A. Stepanenko // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 915-916. – P. 509-514.

УДК 532.6:546.22

## ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

В.М. Самсонов

Тверской государственной университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35  
samsonoff@inbox.ru

**Аннотация:** Размерная зависимость температуры плавления нанокластеров  $T_m$  проанализирована с использованием соображений подобия и обобщенной формулы Томсона  $T_m = T_m^{(\infty)}(1 - \alpha/R)$ , где  $R$  – радиус частицы,  $T_m^{(\infty)}$  – макроскопическая температура плавления,  $\alpha$  – параметр, имеющий размерность длины и выступающий в роли параметра приведения для  $R$ . С использованием формулы Томсона путем экстраполяции к  $T_m = 0K$  проведены расчеты параметра  $\alpha$  для ряда металлов с различными типами решетки. Установлено, что в большинстве случаев этот параметр близок по величине к радиусу первой координационной сферы.

**Ключевые слова:** температура плавления, размерная зависимость, металлические нанокластеры, термодинамическое подобие.

Практическое применение наночастиц и наноструктурированных материалов требует знания их физических характеристик, которые зависят от размера частиц. При фазовых переходах, включая плавление, структура и свойства наночастиц качественно изменяются. В качестве примера можно отметить, что нанокластеры переходных металлов  $Ni$  и  $Au$  обладают свойствами сильных многогранников только при наличии ГЦК-структуры, которая, естественно, разрушается при плавлении. В свою очередь, температура плавления нанокластеров  $T_m$  зависит от их радиуса  $R$ , т.е. характеризуется наличием размерной зависимости.

Впервые размерная зависимость  $T_m$  анализировалась еще В. Томсоном, предложившим для ее описания формулу

$$\lambda_{\infty} \frac{T_m^{(\infty)} - T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{2\sigma_{sl}}{R} v_s, \quad (1)$$

где  $T_m^{(\infty)}$  – макроскопическая температура плавления,  $R$  – радиус частицы,  $\lambda_{\infty}$  – макроскопическое значение удельной теплоты плавления,  $\sigma_{sl}$  – межфазное натяжение на границе раздела кристалла с собственным расплавом,  $v_s$  – удельный объем твердой (кристаллической) фазы. Большинство аналогов формулы Томсона отвечает соотношению [1]

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{2A}{\rho_s \lambda_{\infty} R}, \quad (2)$$

причем параметр  $A$  может иметь различный вид в зависимости от выбранной модели плавления малых частиц. В [1] отмечаются три базовых модели:

- 1) модель гомогенного плавления без жидкой оболочки ( $A = \sigma_s - \sigma_l$ , где  $\sigma_s, \sigma_l$  – поверхностные напряжения твердой и жидкой частиц, соответственно);
- 2) модель плавления с образованием жидкой оболочки ( $A = \sigma_{sl}$ );
- 3) модель нуклеации и роста зародыша жидкой фазы ( $A$  изменяется от низкотемпературного предела  $1,5(\sigma_s - \sigma_l)$  до высокотемпературного предела  $\sigma_{sl}$ ).

Более общий аналог формулы Томсона (1) может быть записан в виде

$$T_m = T_m^{(\infty)}(1 - \alpha/R), \quad (3)$$

где  $\alpha$  – постоянная, имеющая размерность длины. В частности, этому виду соответствует формула

$$T_m = T_m^{(\infty)} \left\{ 1 - \frac{3}{\rho_s \lambda_\infty R} [\sigma_s - \sigma_l (\rho_s / \rho_l)^{2/3}] \right\}, \quad (4)$$

которая, согласно [2], дает минимальное значение  $T_m$ . Следует только отметить, что формула (2) не соответствует тем вариантам выбора параметра  $A$ , которые отмечены в [1].

В свою очередь, формулу (3) можно представить в виде простого безразмерного соотношения

$$T_m^* = 1 - R^{*-1} \quad (5)$$

между приведенной температурой плавления  $T_m^* = T_m / T_m^{(\infty)}$  и приведенным радиусом частицы  $R^* = R / \alpha$ , причем постоянная  $\alpha$  вступает в роли параметра приведения, т.е. некоторого характерного линейного масштаба, определяющего размерную зависимость температуры плавления. Согласно (3), при  $R = \alpha$  температура плавления должна обращаться в ноль.

Расчетные значения параметра  $\alpha$ , найденные с использованием формул (1) и (4) представлены в Таблице 1, причем,  $\alpha_1 = 2\sigma_{sl}v_s/\lambda_\infty$  отвечает формуле (1), а  $\alpha_2 = 3[\sigma_s - \sigma_l(\rho_s/\rho_l)]/\rho_s\lambda_\infty$  – формуле (4). В Таблице 1 приведены для сравнения значения параметра  $\alpha_2$  для нанокластеров некоторых металлов, представленные в монографии [2] со ссылкой на работу [3]. Видно, что значения параметра  $\alpha_1$  имеет один порядок величины, тогда как найденные нами значения параметра  $\alpha_2$  различаются на порядок, а результаты наших расчетов и расчетов [3] могут отличаться даже на два порядка. В связи с этим следует особо отметить, что при расчетах по формуле (4) мы использовали наиболее надежные значения поверхностного натяжения металлов в твердом состоянии, взятые из обзора [4]. Автор обзора [5], посвященного плотности жидких металлов также является известным специалистом в области экспериментального

исследования свойств жидких металлов. Таким образом, найденные нами значения параметра  $\alpha_2$  должны быть вполне достоверными. Малый разброс значений параметра  $\alpha_1$  по сравнению с параметром  $\alpha_2$  позволяет сделать заключение, что исходная формула Томсона (1) является более адекватной, чем ее более поздний аналог (4).

Таблица 1. Расчет характерных радиусов нанокластера  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$

| Металл    | $\rho_s$ ,<br>кг/м <sup>3</sup><br>[6] | $\rho_l$ ,<br>кг/м <sup>3</sup><br>[5] | $\lambda_\infty$ ,<br>кДж/моль<br>[6] | $\sigma_{sl}$ ,<br>мДж/м <sup>2</sup> |                     | $\sigma_s$ ,<br>мДж/м <sup>2</sup><br>[4] | $\sigma_l$ ,<br>мДж/м <sup>2</sup><br>[4] | $\alpha_1$ , нм | $\alpha_2$ , нм |       |
|-----------|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|---|---|-----------------|-----------------|-------|
|           |  |  |                                       | [7]                                   | Правило<br>Ангонова |   |   |                 | Наши<br>расчеты | [3]   |
| <i>Pb</i> | 11336                                  | 10969                                  | 4,8                                   | 40                                    | 87                  | 557                                       | 470                                       | 0,307           | 0,880           |       |
| <i>Cu</i> | 8960                                   | 7992                                   | 13,0                                  | 200                                   | 123                 | 1473                                      | 1350                                      | 0,218           | 0,026           | 0,407 |
| <i>Ag</i> | 10500                                  | 9320                                   | 11,3                                  | 143                                   | 235                 | 1155                                      | 920                                       | 0,260           | 0,433           |       |
| <i>Au</i> | 19320                                  | 17361                                  | 12,6                                  | 190                                   | 193                 | 1363                                      | 1170                                      | 0,307           | 0,259           |       |
| <i>In</i> | 7310                                   | 7023                                   | 3,3                                   | 43                                    | 66                  | 631                                       | 565                                       | 0,404           | 0,715           |       |
| <i>Co</i> | 8900                                   | 7760                                   | 16,3                                  | 342                                   | 574                 | 2404                                      | 1830                                      | 0,278           | 0,486           |       |
| <i>Ni</i> | 8910                                   | 7905                                   | 17,6                                  | 378                                   | 150                 | 1920                                      | 1770                                      | 0,283           | 0,003           | 0,382 |
| <i>Pt</i> | 21450                                  | 18910                                  | 20,0                                  | 323                                   | 194                 | 1940                                      | 1746                                      | 0,294           | 0,056           |       |
| <i>Al</i> | 2689                                   | 2369                                   | 10,8                                  | 158                                   | 226                 | 1140                                      | 914                                       | 0,294           | 0,405           | 0,443 |
| <i>Ti</i> | 4505                                   | 4140                                   | 15,1                                  | 153                                   | 288                 | 1938                                      | 1650                                      | 0,215           | 0,406           | 0,580 |

Таблица 2. Значения отношения  $\alpha_1/r_1$  для различных металлов

| Металл    | Структура объемной фазы [8] | $\alpha_1$ , нм | $r_1$ , нм [8] | $\alpha_1/r_1$ |
|-----------|-----------------------------|-----------------|----------------|----------------|
| <i>Pb</i> | ГЦК                         | 0,307           | 0,350          | 0,88           |
| <i>Cu</i> | ГЦК                         | 0,218           | 0,256          | 0,85           |
| <i>Ag</i> | ГЦК                         | 0,260           | 0,289          | 0,90           |
| <i>Au</i> | ГЦК                         | 0,307           | 0,288          | 1,07           |
| <i>In</i> | тетрагональная              | 0,404           | 0,325          | 1,24           |
| <i>Co</i> | ГПУ                         | 0,278           | 0,250          | 1,11           |
| <i>Ni</i> | ГЦК                         | 0,283           | 0,249          | 1,14           |
| <i>Pt</i> | ГЦК                         | 0,294           | 0,288          | 1,02           |
| <i>Al</i> | ГЦК                         | 0,294           | 0,286          | 1,03           |
| <i>Ti</i> | ГПУ                         | 0,215           | 0,289          | 0,74           |

Как видно из Таблицы 2 параметр  $\alpha_1$  приблизительно равен радиусу первой координационной сферы  $r_1$ , а отношение  $\alpha_1/r_1$  близко к единице для всех рассмотренных металлов, за исключением *Ti*. Примечательно, что какой-либо выраженной корреляции между отклонением отношения  $\alpha_1/r_1$  от единицы и типом кристаллической решетки, характерным для данного металла, не наблюдается. В частности, *Ti* отвечает ГПУ-структуре, которая так же, как и ГЦК, относится к плотноупакованным структурам. Вместе с тем, максимальное значение указанного отношения отвечает нанокластерам *In*, т.е. металла, для которого характерна особая – тетрагональная структура объемной фазы, не характерная для других металлов, представленных в Таблице 2.

Разумеется, представляет интерес сравнить расчетные значения параметра  $\alpha_1$  со значениями, найденными по экспериментальным размерным зависимостям температуры плавления. К сожалению, однако, эти экспериментальные данные являются в ряде случаев противоречивыми, хотя они подтверждают, что параметр  $\alpha_1$  равен по порядку величины 1 нм. Однако в количественном отношении результаты разных авторов различаются очень существенно. Так, согласно [1], метод дифракции рентгеновских лучей дает для нанокластеров *Pb* значение параметра  $\alpha_1$ , равное 0,040 Дж/м<sup>2</sup>, которое идеально соответствует экспериментальному значению межфазного натяжения  $\sigma_{sl}$ , представленному в Таблице 1. В той же работе для нанокластеров *Pb* приведена формула

$$T_m(D) = T_m^{(\infty)}(1 - 0,62/D),$$

где  $D = 2R$  – диаметр частицы в нм. Значение величины  $(0,62/2)$  нм = 0,31 нм также очень хорошо согласуется с найденным нами значением параметра  $\alpha_1 = 0,307$  нм. Вместе с тем, экстраполяция электронографических результатов для нанокластеров *Pb*, представленных в работе [9], дает для параметра  $\alpha_1$  значение, приблизительно равное 2 нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-98006-р-сибирь-а).*

### **Библиографический список:**

1. **Peters, K.F.** Melting of *Pb* nanocrystals / K.F. Peters, J.B. Cohen, Y.-W. Chung // *Physical Review B*. – 1998. – V. 57. – I. 21. – P. 13430-13438.
2. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – С. 200-212.

3. **Kai, H.Y.** Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization / H.Y. Kai. – PhD Thesis. – Netherlands, Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993. – 113 p.
4. **Alchagirov, A.B.** Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values / Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov K.B. // Transactions of Joining and Welding Research Institute. – 2001. – V. 30. – P. 287-291.
5. **Ниженко, В.И.** Плотность жидких металлов и ее температурная зависимость / В.И. Ниженко. В кн.: Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова думка, 1977. – С. 125-163.
6. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
7. **Шебзухова, М.А.** Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып.1. – С. 173-181.
8. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
9. **Kofman, R.** Melting of clusters approaching  $0D$  / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, A. Stella // The European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – I. 1-4. – P. 441-444.

УДК 621.357.7

## СОНОХИМИЧЕСКАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ МОЛИБДЕН-ОКСИДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ К ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ

Т.В. Свиридова, А.С. Логвинович, А.В. Кондратюк, Д.В. Свиридов

*Белорусский государственный университет*

*220030, Республика Беларусь, Минск, пр-т Независимости, 4*

*sviridova@bsu.by*

**Аннотация:** В работе обсуждается возможность сонохимического модифицирования поверхности гальванического никеля нанокластерными продуктами поликонденсации неорганических кислот-полимеров (на примере молибденовой кислоты), а также результаты исследования свойств получаемых при этом металл-оксидных пленочных наноконкомпозитов.

**Ключевые слова:** металл-оксидные кластеры, олигомеры, молибденовая кислота, сонохимический синтез, электрохимические никелевые покрытия.

Молибденовая кислота является типичным представителем неорганических полимеров, существующих в водном растворе не в виде отдельных молекул, а в виде олигомеров и полимерных цепей различной степени полимеризации. В отличие от других неорганических полимеров (таких, например, как вольфрамовая и ванадиевая кислоты) в водных растворах молибденовой кислоты поликонденсационные процессы завершаются на стадии формирования олигомеров и не приводят к формированию наночастиц или гелей. Продуктами спонтанной поликонденсации молибденовой кислоты, как правило, являются молибден-оксидные кластеры, включающие небольшое (несколько десятков) количество атомов молибдена. Как результат водные растворы молибденовой кислоты характеризуются низкими значениями  $pH$ , а, следовательно, демонстрируют высокую реакционную способность по отношению к металлам различной природы, что открывает широкие перспективы для их химической иммобилизации к металлической поверхности [1–2]. Дополнительные возможности по химической иммобилизации оксидно-молибденовых кластерных структур к поверхности металла открывает сонохимическая (ультразвуковая) обработка. Механизм сонохимического модифицирования металлов до настоящего времени до конца неясен, поэтому априори предсказать масштаб влияния ультразвукового воздействия на поверхностные характеристики металлов различной природы, как правило, не представляется возможным [3].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности сонохимической иммобилизации молибден-оксидных кластеров к поверхности гальванического никеля и изучение свойств получаемых при этом металл-оксидных пленочных композитов.

В качестве объекта исследования были выбраны никелевые покрытия толщиной 20 мкм, электрохимически осажденные на медную фольгу из стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава:  $NiSO_4$  – 200 г/л,  $NiCl_2$  – 50 г/л,  $H_3BO_3$  – 35 г/л, pH 4,5 – 5,5; температура осаждения – 25 °С. Никелевые покрытия подвергали сонохимическому облучению с использованием ультразвукового генератора Vandelin мощностью 2200 Вт в водных растворах молибденовой кислоты, концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, полученных из растворов молибдата натрия по ионообменной методике с использованием катионита КУ-2 в Н-форме.

Исследование морфологии поверхности металлических покрытий проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwin (диаметр зондируемого участка – 3 мкм). Состав металлических пленок был изучен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр ЭС 2401 с рентгеновским источником  $Mg-K\alpha$ ,  $h\nu=1253,6$  эВ). Исследование устойчивости к коррозии никелевых покрытий было выполнено гравиметрическим и электрохимическим методами (потенциостат Р150) в среде водного раствора серной кислоты, концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Оценка устойчивости к износу металлических покрытий в условиях сухого трения была проведена с использованием лабораторной установки, работающей по принципу «шар – плоскость».

Исследования, выполненные с использованием рентгенофотоэлектронной спектроскопии, свидетельствуют о том, что на поверхности никелевых пленок, модифицированных молибденовой кислотой в ультразвуковом поле, молибден находится преимущественно в высшем окисленном состоянии ( $MoO_3$ ) ( $E_{Mo3d5/2} = 231,5 - 231,8$  эВ), наряду с которым зафиксировано наличие восстановленной формы  $MoO_2$  ( $E_{Mo3d5/2} = 229,2$  эВ [4]) в количестве ~5% (см. рис. 1). Есть также основания полагать, что некоторая часть  $Mo(VI)$  восстановлена до  $Mo(V)$ , о чем свидетельствует наличие низкоэнергетического плеча у фотоэлектронного пика  $Mo3d5/2$  (чтобы выявить наличие скрытого пика с максимумом при  $E_{Mo3d5/2} = 230,8$  эВ, на рисунке приведена вторая производная фотоэлектронного спектра, которая чувствительна к наличию перегибов на исходном профиле фотоэлектронного пика). Расщепление центральной части пика  $Mo3d5/2$  на две составляющие с близкими энергиями связи (что хорошо прослеживается в спектре второй производной) позволяет предположить, что в исследуемом образце  $Mo(VI)$  присутствует в двух состояниях, несколько отличающихся по величине химического сдвига. В пользу этого говорит и наличие высокоэнергетического плеча в области

532,4 эВ в спектре O1s (см. рис. 1). С учетом данных работы [4] можно предположить, что речь идет об образовании поверхностных групп типа  $(NiO)_2MoO_2$ .

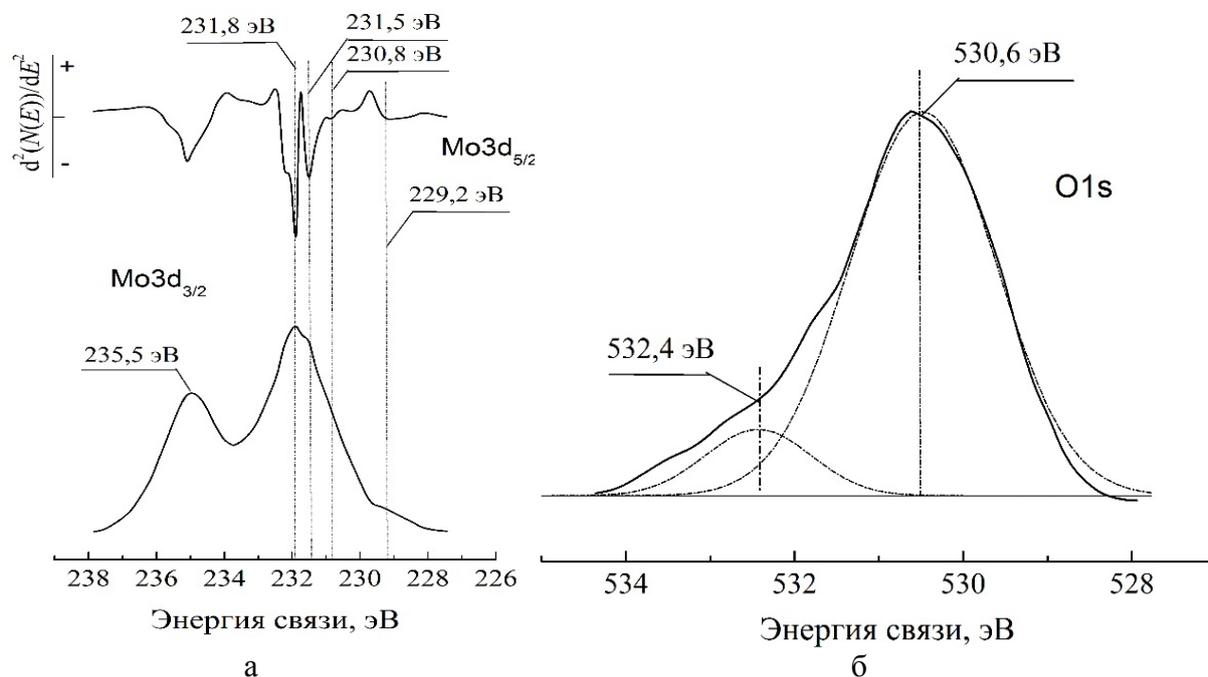


Рис. 1. Фрагменты рентгенофотоэлектронного спектра никеля, модифицированного оксид-молибденовой пленкой: а – структура линии Mo3d, б – структура линии O1s.

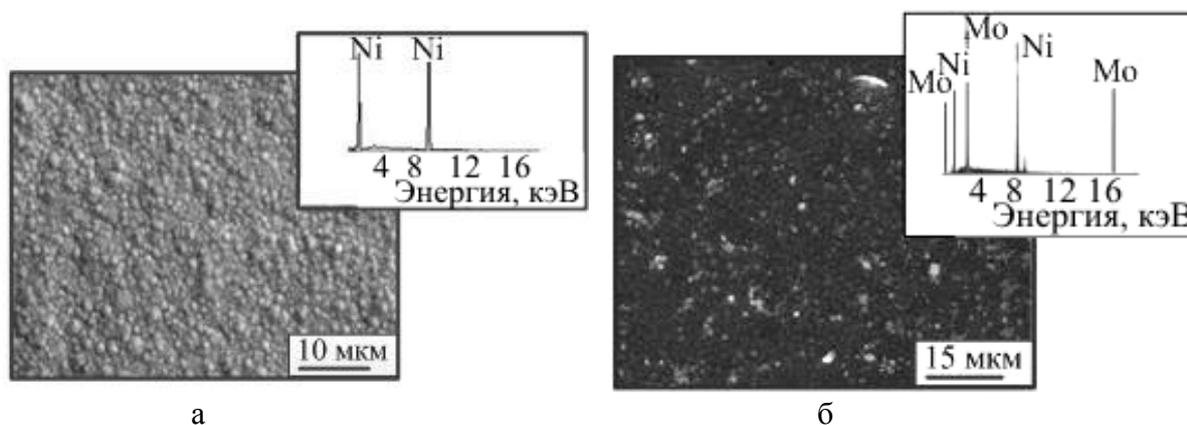


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения (сканирующая электронная микроскопия) и спектры рентгенофлуоресцентного анализа поверхности электрохимически сформированного никелевого покрытия до (а) и после сонохимической модификации в водном растворе молибденовой кислоты (б).

По-видимому, поверхностные комплексы такого рода обеспечивают иммобилизацию продуктов полимеризации молибденовой кислоты к поверхности никеля.

Факт иммобилизации оксид-молибденовых кластеров к поверхности никеля с формированием пленки подтверждается и данными сканирующей

электронной микроскопии, а также результатами рентгенофлуоресцентного анализа (см. рис. 2).

Как видно из рис. 2, оксид-молибденовая пленка является тонкой, бездефектной, непористой и декорирует микрорельеф поверхности электрохимического никеля. При этом на поверхности модифицированного металла отчетливо различимы дискретные частицы, которые идентифицированы как частицы индивидуального триоксида молибдена.

По данным ускоренных коррозионных испытаний, устойчивость в агрессивной среде гальванического никеля, модифицированного оксид-молибденовыми кластерами, в 2–3 раза превышает коррозионную устойчивость пленок индивидуального никеля (см. рис. 3 а). В то время как в процессе проведения коррозионных испытаний гальванический никель полностью разрушается в течение первого часа, образцы, покрытые защитной молибден-содержащей пленкой в течение всего эксперимента (2 часа и более) сохраняют целостность (частичное нарушение целостности защитной пленки, как показало выполненное электронно-микроскопическое исследование (см. рис. 4), носит точечный характер).

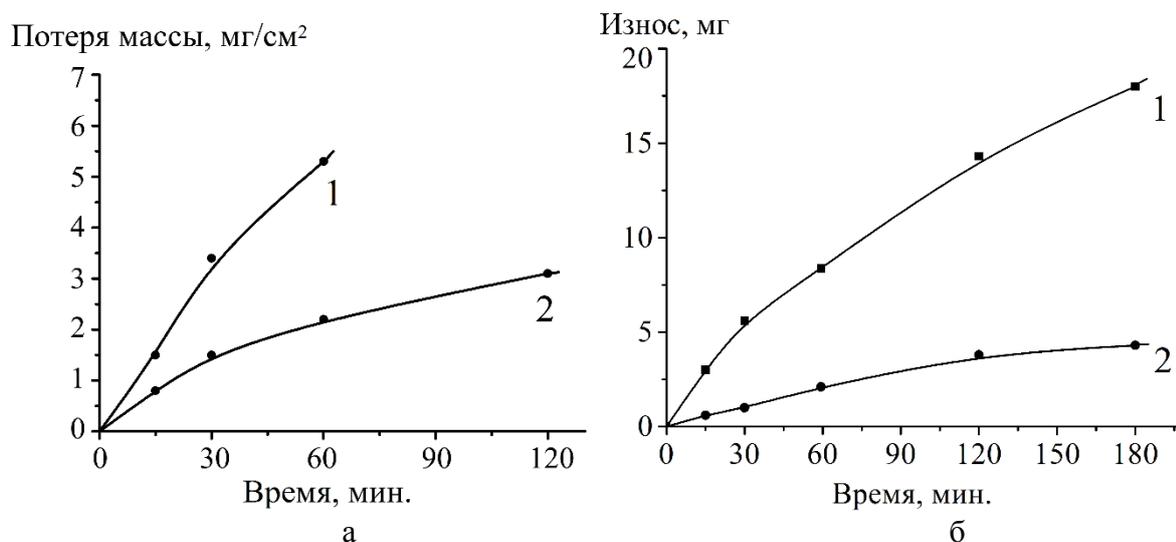


Рис. 3. Кинетические кривые потери массы для процесса коррозии (а) и трения (б) индивидуального никеля (1) и никеля, сонохимически модифицированного оксид-молибденовыми пленками (2).

По данным электрохимического исследования (см. рис. 5) в анодной области на вольтамперограммах для индивидуального никеля наблюдаются два пика при  $\approx 150$  и  $\approx 310$  мВ, которые могут быть отнесены к процессам поверхностного окисления никеля с формированием  $Ni(I)$  и  $Ni(II)$ , соответственно. Дальнейшее циклирование потенциала приводит к

резкому росту удельного веса полностью окисленного никеля, что отражается в снижении первого анодного пика и росте второго.

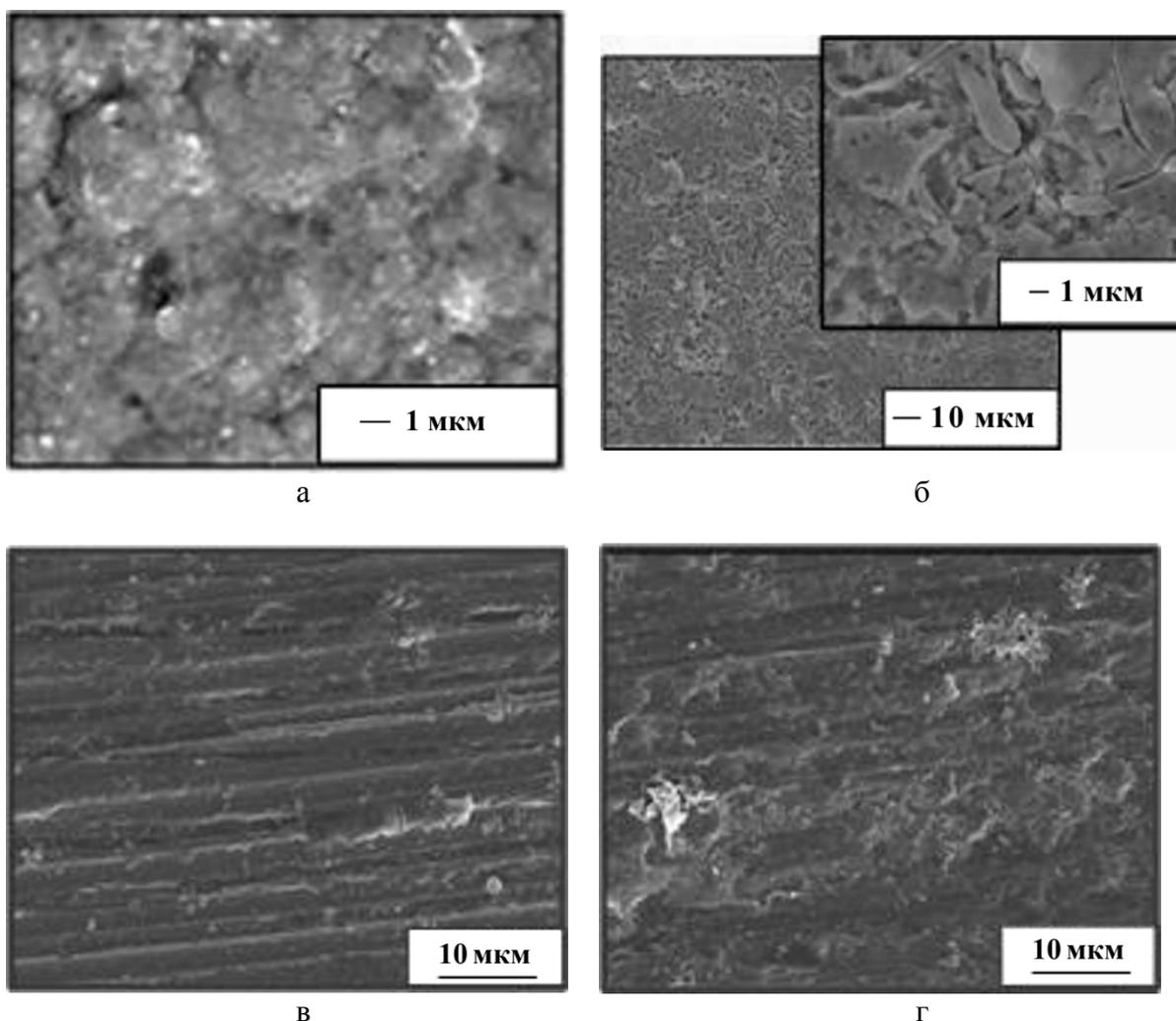


Рис. 4 Электронно-микроскопические изображения (сканирующая электронная микроскопия) поверхности индивидуального никеля (а, в) и никеля, модифицированного молибден-оксидными пленками (б, г) после коррозионных (а, б) и трибологических (в, г) испытаний.

Вид циклических вольтамперограмм модифицированного никеля не меняется от количества циклов и аналогичен вольтамперометрическим кривым для индивидуального никеля. Отличие состоит в том, что анодные пики кривых модифицированного никеля меньше по масштабу и сдвинуты в области больших потенциалов. Кроме того, на вольтамперограммах поверхностно-модифицированных образцов обнаруживаются катодные пики, связанные с редокс-переходом  $Mo(IV) \rightarrow Mo(V)$ , протекание которого облегчается в кислых средах. Очевидно, что последнее обстоятельство должно положительным образом сказываться на защитных свойствах молибден-оксидной пленки, поскольку позволяет ей выступать в

роли редокс-буфера, предотвращающего процесс поверхностного окисления никеля.

По данным выполненного трибологического исследования, износостойкость никеля, модифицированного молибден-оксидными пленками, в 4–5 раз превышает соответствующий показатель для пленок индивидуального никеля (см. рис. 3, 4).

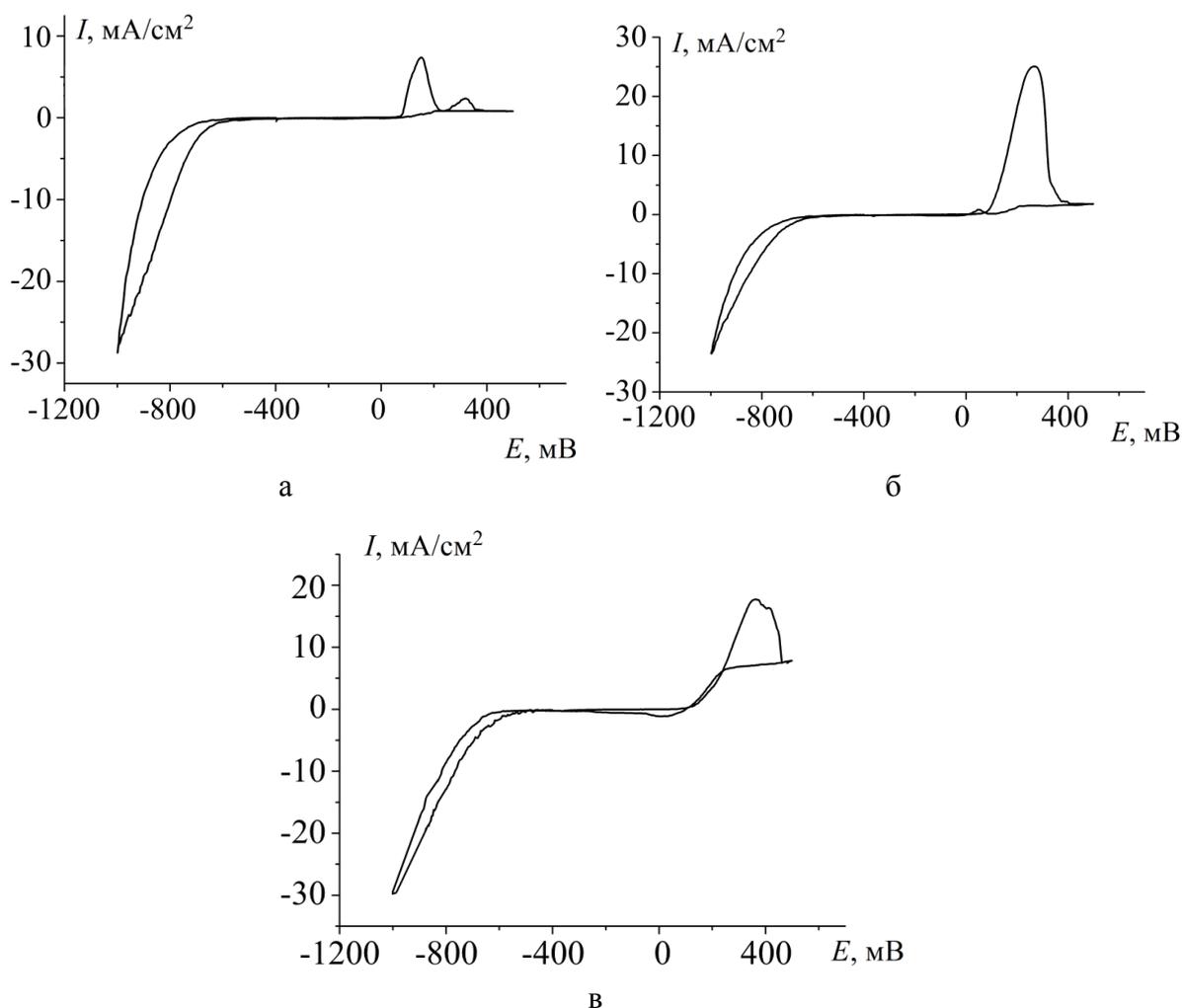


Рис. 5. Циклические вольтамперометрические кривые (а – первый цикл, б, в – второй и последующие циклы) для процесса окисления никеля (а, б) и никеля, сонохимически модифицированного оксид-молибденовой пленкой (в). Скорость развертки потенциала:  $2 \text{ мВ с}^{-1}$ . Потенциалы измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Последнее обстоятельство может быть объяснено не только защитными свойствами пленки иммобилизованных оксид-молибденовых кластеров, но и присутствием в ней вкраплений  $\text{MoO}_3$ , характеризующегося слоистым строением и способного придать поверхности никеля самосмазывающиеся свойства.

### Библиографический список:

1. **Sviridova, T.V.** Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal–matrix composites on their basis. In book: Molybdenum: characteristics, production and applications / T.V. Sviridova, L.I. Stepanova, D.V Sviridov. – New York: Nova Science Publishers, 2012. – P. 147-179.
2. **Sviridova, T.V.** Electrochemical synthesis of  $Ni-MoO_3$  composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. / T.V. Sviridova, L.I. Stepanova, D.V. Sviridov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – V. 16. – I. 12. – P. 3799-3803.
3. **Логвинович, А.С.** Сонохимическое поверхностное модифицирование электрохимических никелевых покрытий / А.С. Логвинович // XVI Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых: материалы докладов конференции, Брест (16 мая 2014 года). – Брест: Министерство образования Республики Беларусь, учреждение образования БрГУ им. А.С. Пушкина, 2014. – С. 3.
4. **Patterson, T.A.** A surface study of cobalt-molybdena-alumina catalysts using X-ray photoelectron spectroscopy / T.A. Patterson, C.J. Carver, D.E. Leyden, D.M. Hercules. // The Journal of Physical Chemistry. – 1976. – V. 80. – № 15. – P. 1700-1708.

УДК 532.6:546.22

## РАСЧЕТ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОТ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Н.Ю. Сдобняков<sup>1</sup>, Д.Н. Соколов<sup>1</sup>, В.С. Мясниченко<sup>2</sup>, А.Н. Базулев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

<sup>2</sup>АО «Научно-производственная компания «Кампен»

*nsdobnyakov@mail.ru*<sup>1</sup>, *viplabs@yandex.ru*<sup>2</sup>

**Аннотация:** На основе температурной зависимости внутренней энергии получены размерные зависимости теплот плавления и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. Моделирование осуществлялось методом Монте-Карло, взаимодействие между атомами задавалось многочастичным потенциалом Гупта.

**Ключевые слова:** *теплота плавления, теплота кристаллизации, метод Монте-Карло, потенциал Гупта, нанокластеры металлов.*

Малые металлические частицы всегда вызывали повышенный интерес в физике конденсированного состояния [1], в том числе из-за появления размерных эффектов их физических и химических свойств. Одной из наиболее актуальных областей исследований в физике и химии в настоящее время являются исследования свободных кластеров и наночастиц, т.е. не находящихся в той или иной конденсированной среде (матрице). Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, а также их применением в нанотехнологии [2] для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких плёнок, получения новых материалов и обработки поверхности. В столь малых системах важную роль играют квантовые, туннельные, а также структурные, размерные и поверхностные эффекты. Поэтому многие свойства и параметры кластеров и наночастиц, в том числе теплота плавления, подвержены влиянию указанных эффектов. Теплота плавления кластеров и наночастиц – важные физические параметры, представляющие большой интерес для научных и практических применений. Фазовый переход твёрдое тело – жидкость в кластерах (наночастицах) более сложный по сравнению с аналогичным переходом в макроскопическом веществе. Наиболее важными результатами исследований фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах и наночастицах являются: (1) сосуществование двух фаз в определённой области температур в окрестности температуры термодинамического равновесия, (2) представление фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах как конфигурационного возбуждения, (3) возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления. Теплота плавления кластеров уменьшается с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ( $N \sim 200$ ) может

наблюдаться сильная зависимость теплоты плавления от размера, в том числе немонотонный характер зависимости [3]. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера, а также тот факт, что кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой («магические» кластеры) имеют значительно более высокую теплоту плавления, чем кластеры с не полностью заполненными электронными оболочками. При этом теплота плавления некоторых кластеров может быть сопоставима со значением для макроскопического образца, что отражает более высокую прочность структуры [4].

В данной работе нами методом Монте-Карло проведено моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация с целью определения размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта различного размера. При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. В настоящее время, при расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [5]:

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

где  $r_{ij}$  – расстояние между парой атомов с номерами  $i$  и  $j$ . Параметры потенциала  $\mathcal{G}, P, D, \zeta, Q$  атомов золота, меди, алюминия и кобальта взяты из работ [6-8].

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [9]. Для нахождения величины молярной теплоты плавления использовалось очевидное соотношение:

$$H(r) = N_A \Delta U, \quad (2)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\Delta U$  – энергия, необходимая для разрушения кристаллической структуры при температуре соответствующей началу плавления в расчете на один атом. Для нанокластеров металлов можно говорить о наличии гистерезиса температур плавления и кристаллизации [9, 10].

На рис. 1-4 представлены размерные зависимости приведенных молярных теплот плавления и кристаллизации для нанокластеров золота, алюминия, меди и кобальта. Рассмотрим существующие аналитические выражения для теплоты плавления, которыми описываются экспериментальные кривые для наночастиц. В частности в одной из первых экспериментальных работ [11] методом микрокалориметрии

наблюдалось нелинейное уменьшение теплоты плавления при одновременном понижении температуры плавления для наночастиц металлов. В работе [12] методом дифракции рентгеновских лучей измерена размерная зависимость скрытой теплоты плавления для наночастиц индия. Характерно, что полученная зависимость  $H(r)$  равно как и зависимость  $T_m(r)$  близка к линейной в координатах  $H(r) - 1/r$ .

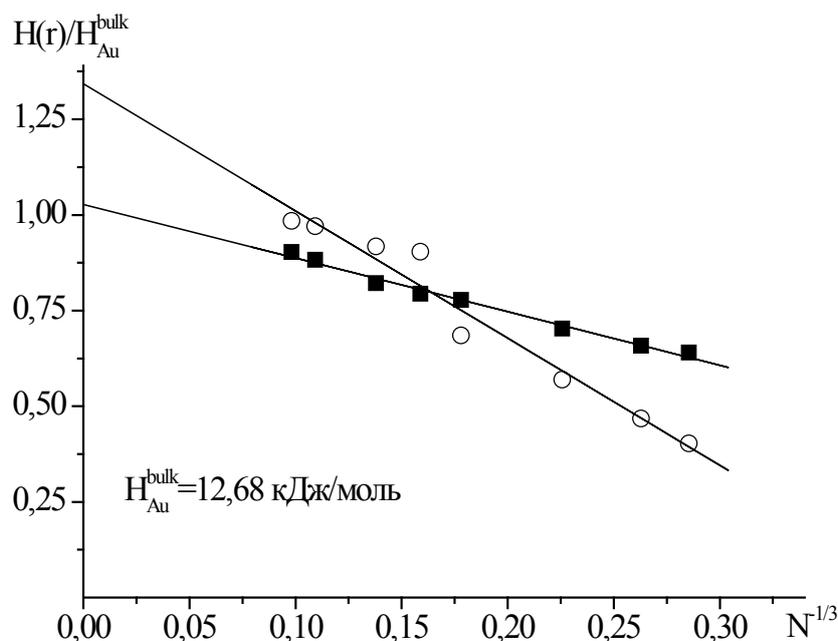


Рис. 1. Размерная зависимость приведенных молярных теплот плавления (■) и кристаллизации (○) нанокластеров золота.

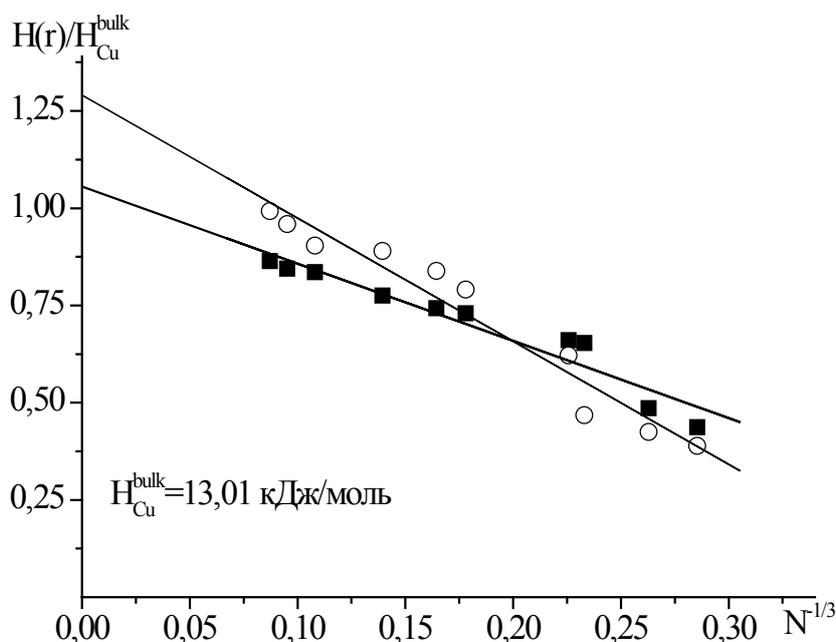


Рис. 2. Тоже для меди.

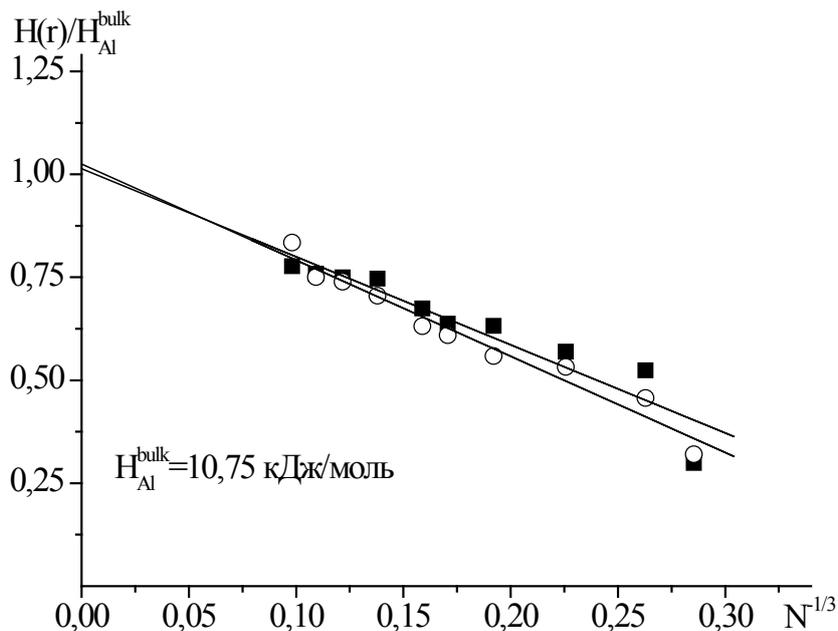


Рис. 3. Тоже для алюминия.

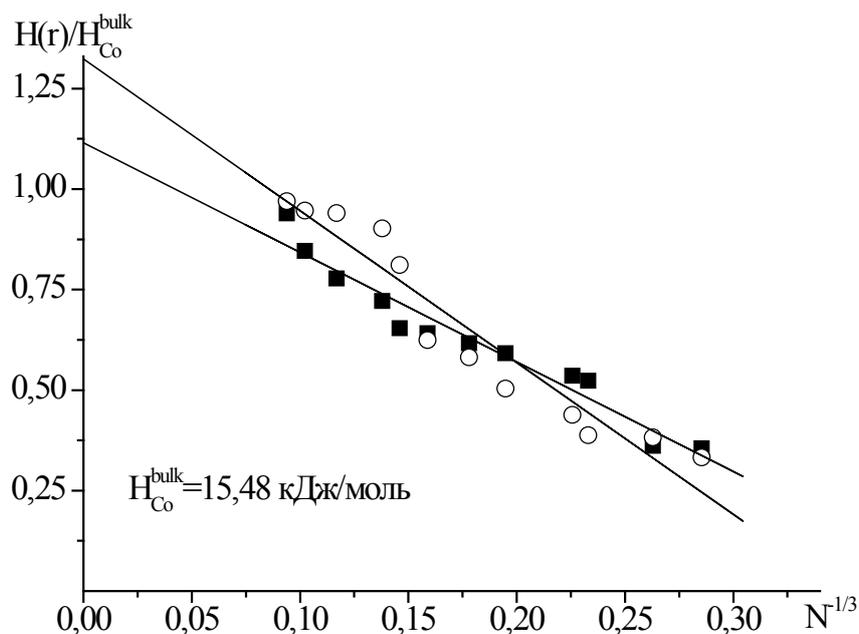


Рис. 4. Тоже для кобальта.

В работе [13] использовался упрощенный подход, позволяющий сделать качественные выводы, для теоретического описания размерной зависимости теплоты плавления  $H(r)$  и ее связи с размерными зависимостями температур плавления  $T_m(r)$  и кристаллизации  $T_{fr}(r)$ :

$$H(r) = \Delta T(r) H^{bulk} / \Delta T^{bulk} . \quad (3)$$

Здесь  $\Delta T^{bulk}(\infty) = 0,2T_m^{bulk}$  [18],  $H^{bulk}$  – макроскопическое значение теплоты плавления,  $\Delta T(r) = T_m(r) - T_{fr}(r)$  – размерная зависимость температуры

переохлаждения. Таким образом, в первом приближении размерные зависимости для теплоты плавления и температуры плавления для нанокластеров должны совпадать по виду. Однако важно отметить в рамках приближения «скин-слоя» [14], определяющее влияние на вид размерной зависимости теплоты плавления будет оказывать величина скин-слоя  $\delta$  (здесь  $r_0 = (3-d)a$  – характерный размер объекта,  $d$  – размерность объекта,  $a$  – эффективный диаметр):

$$H(r)/H^{bulk} = T_m(r)/T_m^{bulk} \left[ 1 - ((r + \delta)/r_0 - 1)^{-1} \right]. \quad (4)$$

Анализируя размерные зависимости приведенной молярной теплоты плавления для нанокластеров (рис. 1-4) с использованием результатов работы [15] можно сделать вывод о том, что в большинстве случаев (исключая кластеры с магическим числом атомов) теплота плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера по закону [16]:

$$H(r) = H^{bulk} \left[ 1 - t/r \right]^3, \quad (5)$$

где параметр  $t$  по своему смыслу близок к величине скин-слоя  $\delta$ , но авторы работы [16] подбирали его для совпадения расчетных значений с экспериментальными данными. Однако на наш взгляд аналитические выражения, полученные в работе [12], более адекватно описывают размерные зависимости теплоты плавления, учитывая в качестве параметров модели величину скин-слоя  $\delta$ , размерную зависимость энтропии плавления, характерную размерность системы, а также колебательные свойства нанокластеров в области плавления и кристаллизации.

Таким образом, последовательный учет всех вышеперечисленных факторов может объяснить получаемое при моделировании недостаточно плавное поведение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации. При этом качественное поведение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации должно совпадать, хотя для каждого размера металлических нанокластеров соотношения величин теплоты плавления и теплоты кристаллизации будет определяться в первую очередь соотношением между долей ГЦК атомов в восстановленной структуре и долей атомов иных структур, реально наблюдаемых в процессах кристаллизации наночастиц [17]. Необходимо отметить, что нами также обнаружена особенность качественного поведения размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации: при малых размерах нанокластеров значение теплоты плавления выше соответствующего значения теплоты кристаллизации, но с ростом числа атомов данное соотношение меняется и, таким образом, существует некоторый размер нанокластера, для которого эти значения совпадают. Данный эффект для больших нанокластеров, по-видимому связан с тем,

что при кристаллизации происходит лишь частичное восстановление ГЦК структуры, в частности в [17] показано, что при кристаллизации формируются зоны, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов (ГЦК или ГПУ). Кроме того, отличительной чертой в поведении приведенных размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации также является тот факт, что при  $N^{-1/3} \rightarrow 0$  асимптотика имеет вид  $\left[ H(r) / H^{bulk} \right]_{melt} \rightarrow 1$  в отличие от  $\left[ H(r) / H^{bulk} \right]_{fr}$  (за исключением нанокластеров алюминия). Данный факт также требует дополнительного обоснования.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.*

### **Библиографический список:**

1. **Непийко, С.А.** Физические свойства малых металлических частиц / С.А. Непийко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 216 с.
2. **Edelstein, A.S.** Nanomaterials: Synthesis, properties, and applications / A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. – London: Institute of Physics Publishings, 1998. – 596 p.
3. **Schmidt, M.** Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters / M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland // Nature. – 1998. – V. 393. – P. 238-240.
4. Breaux, G.A. Hot and solid gallium clusters: too small to melt / G.A. Breaux, R.C. Benirschke, T. Sugai, B.S. Kinnear, M.F. Jarrold // Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – I. 21. – P. 215508-1-215508-4.
5. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.
6. **Wilson, N.T.** A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy cluster / N.T. Wilson, R.L. Johnson // Journal of Material Chemistry. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
7. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
8. **Zhan, L.** Fast stochastic global optimization methods and their applications to cluster crystallization and protein folding / L. Zhan // A thesis presented to the University of Waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Physics. – Waterloo, Ontario, Canada, 2005. – 137 p.
9. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.
10. **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.
11. **Bachels, T.** Melting of isolated tin nanoparticles / T. Bachels, H.J. Guntherodt, R. Schafer // Physical Review Letter. – 2000. – V. 85. – I. 6. – P. 1250-1253.

12. **Zhang, M.** Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson et al. // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62. – I. 15. – P. 10548-10557.
13. **Zhang, Z.** Size effect on the freezing temperature of lead particles / Z. Zhang, J.C. Li, Q. Jiang // *Journal of Materials Science Letters*. – 2000. – V. 19. – P. 1893-1895.
14. **Gladkikh, N.T.** Nachweis grofier schmelzpunkt serniedrigungen bei diinnen metallschichten / N.T. Gladkikh, R. Neidermayer, K. Spiegel // *Physica Status Solidi*. – 1966. – V. 15. – № 1. – P. 181-192.
15. **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.
16. **Lai, S.L.** Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – I. 1. – P. 99-102.
17. **Соколов, Д.Н.** Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, А.П. Андрийчук, М.А. Харитоновна, И.В. Карташов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // *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, 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.

УДК 532.62 : 547.27

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ ТОЛЩИНЫ НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЛЕНКИ АЦЕТОНА**

Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова  
*Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35*  
*nsdobnyakov@mail.ru*

**Аннотация:** В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» на основе анализа спектра эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$  было проведено исследование зависимости показателя преломления наноразмерной пленки ацетона, нанесенной на подложку из кремния, от ее толщины.

**Ключевые слова:** фотометрический спектроэллипсометр, наноразмерные пленки ацетона, показатель преломления, размерная зависимость.

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.

Эллипсометрия позволяет исследовать не только твердые, но и жидкие среды [1-5]. 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]. Заметим также, что в настоящее время уже существуют технологии по использованию пленочных структур ацетона в качестве стабилизатора для наночастиц золота [6], а также для приготовления углеродных нанотрубок [7]. Таким образом, исследования свойств наноразмерных пленочных структур ацетона, в том числе их оптических свойств, представляют как фундаментальный, так и технологический интерес.

В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» на основе анализа спектра эллипсометрических углов  $\psi$  and  $\Delta$  было проведено исследование зависимости показателя преломления наноразмерной пленки ацетона, нанесенной на подложку из кремния, от толщины.

На рис. 1 видно, что при уменьшении толщины слоя ацетона абсолютное значение  $tg\psi(L)$  уменьшается, в то время как абсолютное значение  $\cos\Delta(L)$  увеличивается. Кривые имеют, в основном, монотонный характер по всей длине, без резких скачков и пиков. На графике хорошо заметно, что при уменьшении толщины слоя, кривые четко разделяются, не пересекаясь между собой.

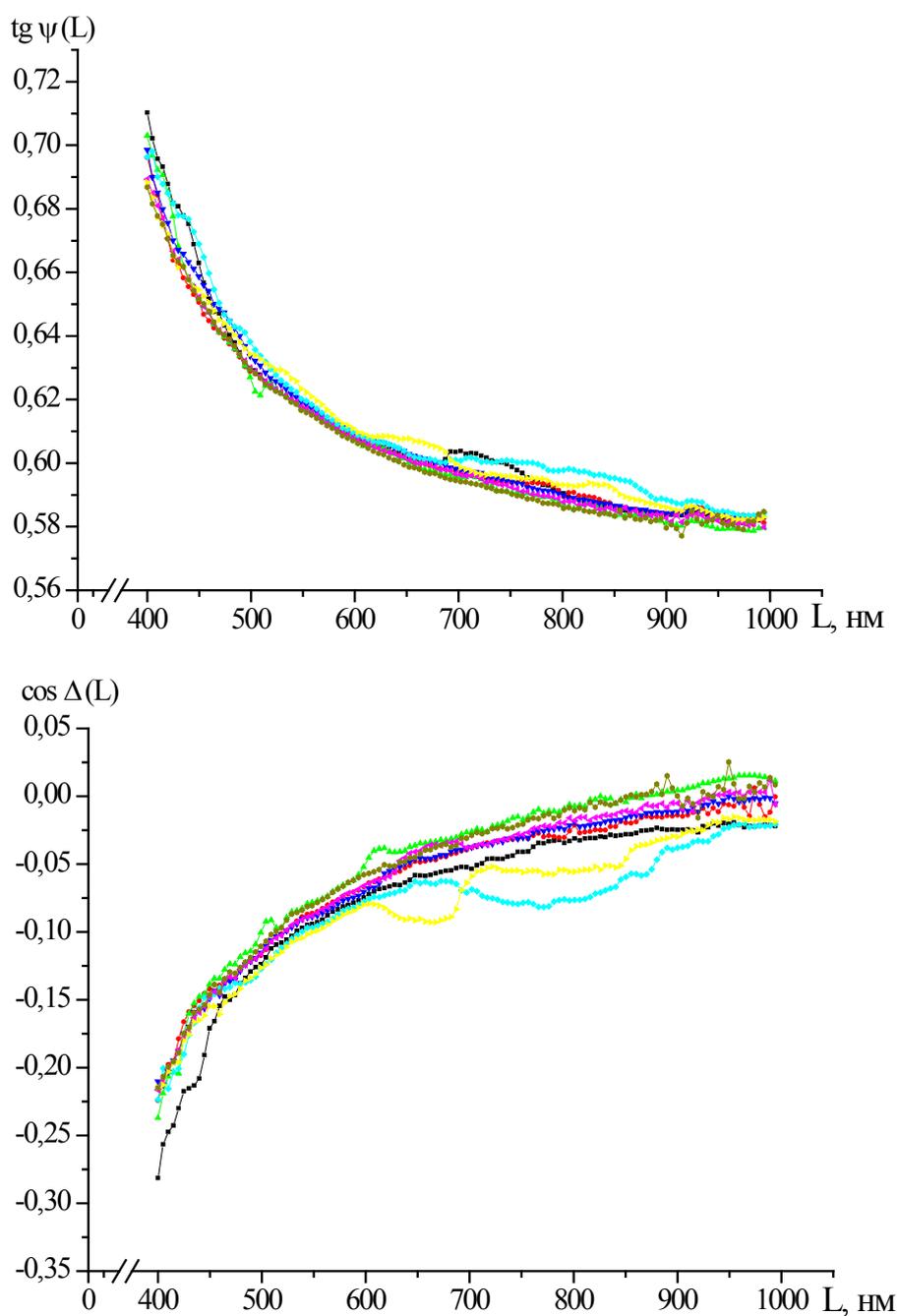


Рис. 1. Зависимости эллипсометрических углов  $\psi$  and  $\Delta$  слоев различной толщины ацетона, нанесенного на кремний.

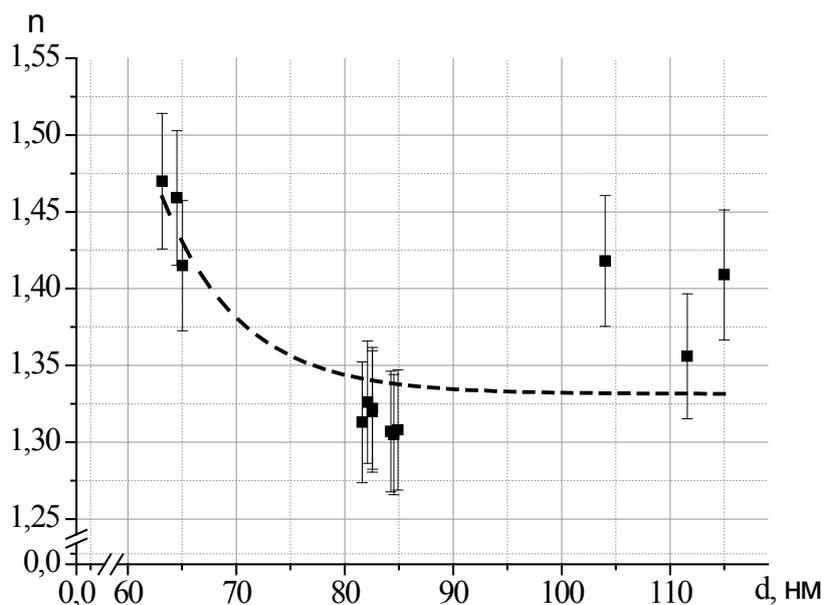


Рис. 2. Зависимость показателя преломления от толщины слоя ацетона на кремнии. Погрешность измерений составляет 3%.

На рис. 2 показана зависимость показателя преломления от толщины слоя ацетона на кремнии. Заметим, что в данном случае показатель преломления пленки уменьшается с увеличением ее толщины, по-видимому, вплоть до макроскопического значения при том, что согласно работам [4,5] для этилового спирта на кремневой подложке наблюдается аналогичный результат. На наш взгляд такое монотонное поведение эффективного показателя преломления свидетельствует о систематической составляющей, не связанной со случайными ошибками, т.е. определяется оптическими свойствами некоторого переходного слоя на границе раздела пленка-подложка. Средние показатели преломления и поглощения пленки ацетона на подложке кремния составили соответственно  $n = 1,3669$  и  $k = 0,025$ .

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

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.*

### 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  $SiO_2$  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. **Ким, Д.А.** 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 // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 122-128.
5. **Ким, Д.А.** Измерение показателя преломления наноразмерной пленки этилового спирта / Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова // *Нанотехника*. – 2013. – № 2 (34). – С. 72-74.
6. **Giorgetti, E.** Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths / E. Giorgetti, M. Muniz-Miranda, P. Marsili, D. Scarpellini, F. Giammanco // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2012. – V. 14:648. – I. 1. – P. 1-13.
7. **Melezhik, A.V.** Synthesis of carbon nanotubes from acetone / A.V. Melezhik, M.A. Smykov, E.Yu. Filatova, A.V. Shuklinov, R.A. Stolyarov, I.S. Larionova, A.G. Tkachov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2013. – V. 47. – I. 4. – P. 435-443.

УДК 539.21 : 546.56 : 536.42

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Н.Ю. Сдобняков, М.А. Харитонова, А.П. Андрийчук, А.Н. Базулев,  
И.В. Карташев, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов

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

**Аннотация:** Проведено исследование структурных характеристик нанокластеров меди в процессе фазового перехода плавление/кристаллизация. Температуры плавления и кристаллизации определены по температурной зависимости среднего значения первого координационного числа. Описан процесс эволюции ГЦК/ГПУ/ОЦК структур при плавлении и кристаллизации нанокластеров меди.

**Ключевые слова:** *нанокластеры меди, плавление и кристаллизация, метод Монте-Карло, потенциал Гупта, первое координационное число, локальная плотность, ГЦК/ГПУ/ОЦК структуры.*

### 1. Введение

Очевидно, что изучение структуры нанокластеров может играть важную роль при создании различных наноустройств. Структура и взаимное расположение атомов влияет на оптические, электронные и термодинамические свойства наночастиц. В частности, большую роль структура нанокластеров играет при изучении термодинамических характеристик в процессе фазового перехода (плавление/кристаллизация). В ряде наших работ [1-9], посвящённых проблемам применимости термодинамических понятий к системам, содержащим несколько десятков и сотен атомов, проведены теоретические исследования и компьютерные эксперименты, показывающие, что введение в рассмотрение таких понятий как температуры плавления и кристаллизации, поверхностное натяжение, теплоемкость для нанокластера является вполне резонным.

В наших предыдущих работах [10, 11] и в данной работе проблема изучения фазовых переходов в нанокластерах рассматривается с позиции исследования поведения структурных характеристик при температурах, близких к температуре фазового перехода для исследуемых размеров нанокластеров. Эти результаты сравнивались с результатами, полученными в рамках термодинамического подхода, т.е. подхода, в котором изучались термодинамические характеристики нанокластера (удельная энергия, теплоёмкость, поверхностное натяжение и т.п.). К структурным характеристикам нанокластера можно отнести радиальную функцию распределения, среднее значение первого координационного числа, локальную плотность, распределение по структурам, асферичность, ацилиндричность и относительную анизотропию формы. Одной из важных

проблем является разработка и апробация алгоритмов, которые позволяют проводить такие исследования. Программа Ovito [12] является одним из лучших бесплатных программных продуктов, с помощью которого можно провести численный анализ структуры, ее визуализацию и рендеринг рассматриваемых нами нанокластеров. В данной работе проведено исследование структурных характеристик на примере нанокластера меди, содержащего  $N = 1157$  атомов.

## 2. Методика расчета

Для моделирования структурных превращений в нанокластерах был применён метод Монте-Карло (схема Метрополиса [13]) с учетом действия многочастичного потенциала Гупта [14]. Координаты атомов кластера на каждом этапе записывались в файл и использовались для проведения структурного анализа.

Среднее значение первого координационного числа рассчитывалось по формуле:

$$\langle Z \rangle = \sum_{i=1}^N Z_i / N, \quad (1)$$

где  $Z_i$  – первое координационное число  $i$ -ого атома,  $N$  – полное число атомов в кластере.

Локальная плотность рассчитывалась по формуле:

$$\rho_{local}(r) = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot d^3, \quad (2)$$

где  $\Delta N(r)$  – число атомов объема  $\Delta V(r)$ ,  $r$  – радиальная координата,  $d$  – эффективный атомный диаметр. Предполагается, что форма нанокластера в рассматриваемом диапазоне температур близка к сферической, поэтому  $V(r) = \frac{4}{3} \pi r^3$ , и тогда  $\Delta V(r) = 4\pi r^2 \Delta r$ .

Средняя локальная плотность находилась путем численного вычисления интеграла:

$$\langle \rho_{local} \rangle = \frac{1}{R_{cl}} \int_0^{R_{cl}} \rho_{local}(r) dr, \quad (3)$$

где  $R_{cl}$  – размер кластера. Для распознавания структур в кластере использовался метод распределения по углам [15].

## 3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим подробнее изменения, происходящие в структуре нанокластера  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания до температуры фазового перехода и последующего охлаждения. На рис. 1. представлен гистерезис температурной зависимости среднего значения первого координационного числа  $\langle Z \rangle$  в процессе нагревания и охлаждения нанокластера. Видно, что

зависимость  $\langle Z \rangle$  терпит скачок с  $\langle Z \rangle \approx 10,4$  до  $\langle Z \rangle \approx 7,0$  в процессе нагревания, т.е. структура кластера становится более «рыхлой». В процессе охлаждения происходит обратный скачок с  $\langle Z \rangle \approx 7,0$  до  $\langle Z \rangle \approx 10,4$ . Соответственно по скачкам этих зависимостей были определены температуры плавления и кристаллизации нанокластера  $Cu_{1157}$  ( $T_m \approx 1100K$  и  $T_c \approx 790K$  соответственно). На рис. 2 представлена зависимость локальной плотности от расстояния до центра инерции до и после плавления. Видно, что после плавления произошло разрушение структуры и средняя локальная плотность уменьшилась с  $\langle \rho_{local} \rangle \approx 1,2$  до  $\langle \rho_{local} \rangle \approx 0,9$ , что соответствует существованию жидкой фазы. На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости средней локальной плотности во время нагревания и охлаждения соответственно. По данным зависимостям можно также определить температуру фазового перехода. Анализ показывает, совпадение со значениями, полученными на основе данных рис. 1. На рис. 5 и 6 представлены температурные зависимости доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Cu_{1157}$ . С увеличением температуры происходит уменьшение числа атомов образующих ГЦК решетку, в структуре нанокластера появляются образования с ГПУ- и ОЦК-структурой. При приближении к точке фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой (согласно методике [15]) резко возрастает, что также свидетельствует о начале плавления нанокластера. При охлаждении видно, что исходная структура нанокластера лишь частично восстанавливается. На рис. 7 представлены мгновенные конфигурации атомов в процессе нагревания кластера при различных температурах. Видно, что при температуре  $293K$  нанокластер факторизуется на две части – внутренние атомы, представленные ГЦК-структурой и поверхностные, которые невозможно распознать, а также ГПУ-атомы. В процессе нагревания на поверхности внутренних атомов появляются ГПУ- и ОЦК-атомы. При этом доля ГЦК-атомов падает и в окрестности фазового перехода  $T_m \approx 1100K$  скачком падает до нуля. После фазового перехода доля нераспознанных атомов колеблется около 100%, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние. На рис. 8 представлен процесс охлаждения того же нанокластера. Видно, что в интервале температур  $780-700K$  существуют зародыши ГПУ-атомов и резко возрастает количество ГЦК-атомов. В окрестности температуры кристаллизации  $T_c \approx 790K$  происходит увеличение доли ГПУ-, ГЦК-атомов (до примерно равного соотношения при температуре кристаллизации) и резкое снижение доли ОЦК-атомов. При этом как показано нами в [10], слои ГЦК-структуры и слои ГПУ-структуры чередуются.

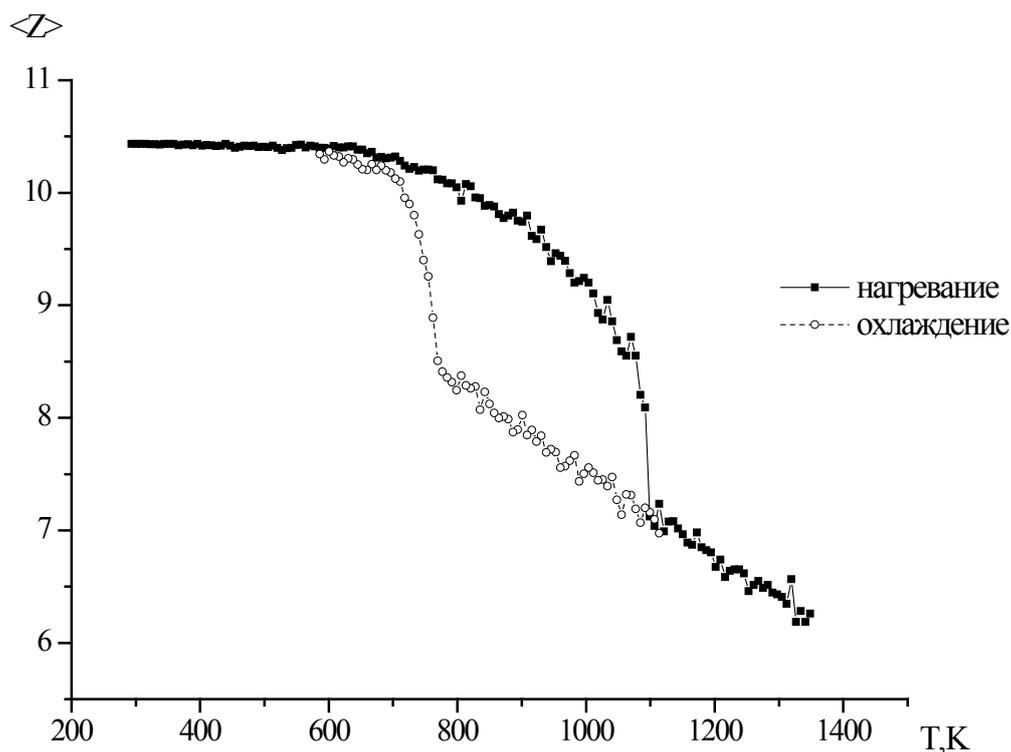


Рис. 1. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа, кластера  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания и охлаждения.

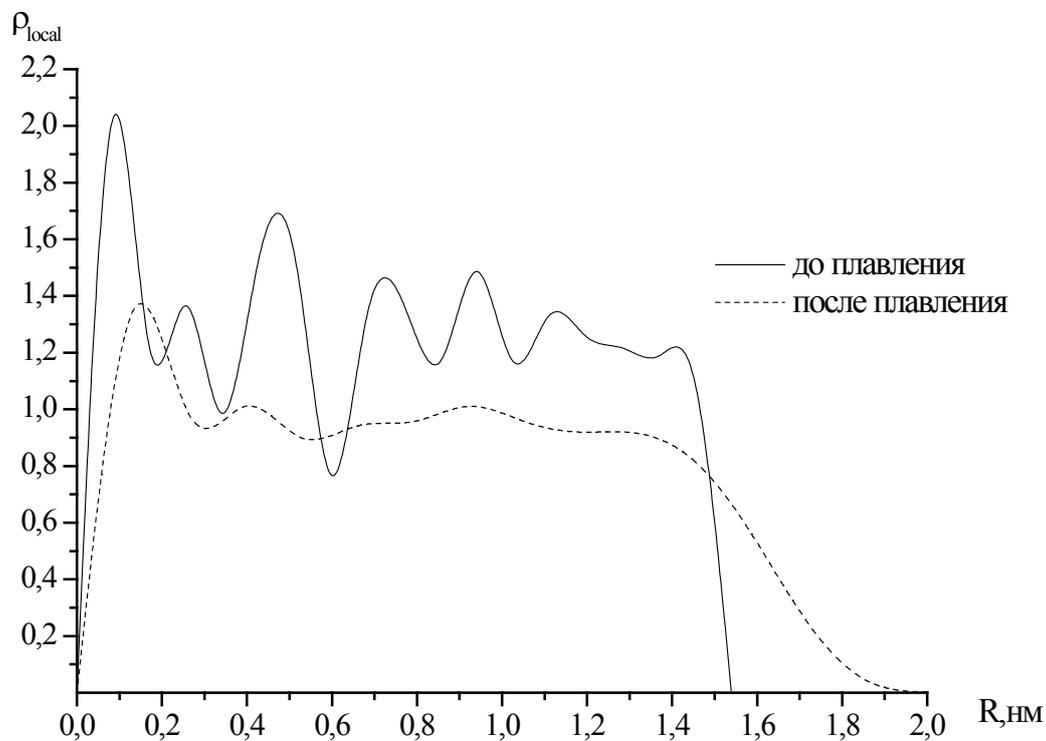


Рис. 2. Локальная плотность атомов кластера  $\rho_{local}$  в зависимости от расстояния до центра инерции.

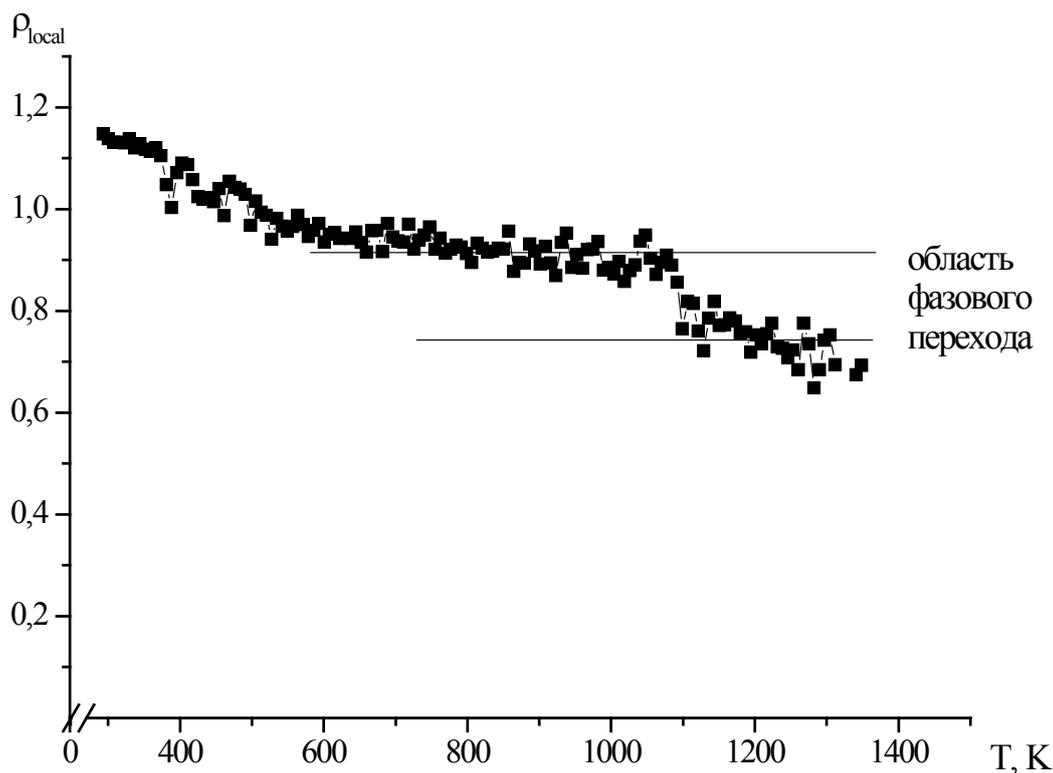


Рис. 3. Температурная зависимость локальной плотности атомов кластера  $\rho_{\text{local}}(T)$  в процессе нагревания.

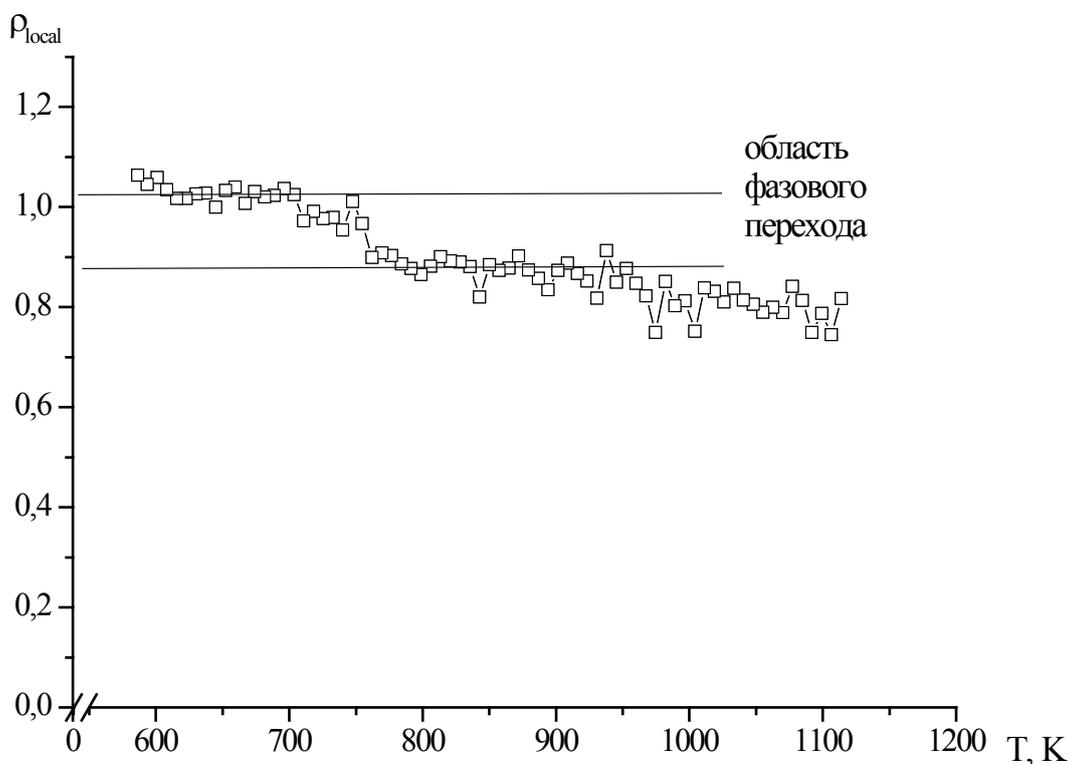


Рис. 4. Температурная зависимость локальной плотности атомов кластера  $\rho_{\text{local}}(T)$  в процессе охлаждения.

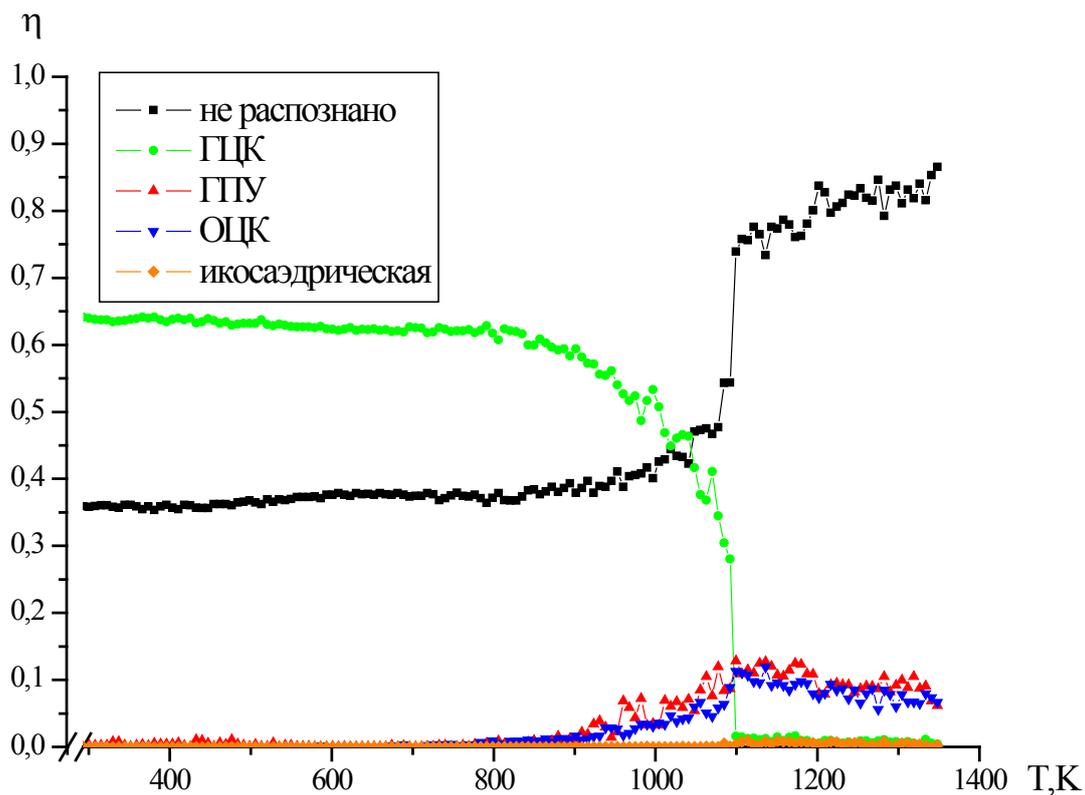


Рис. 5. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания.

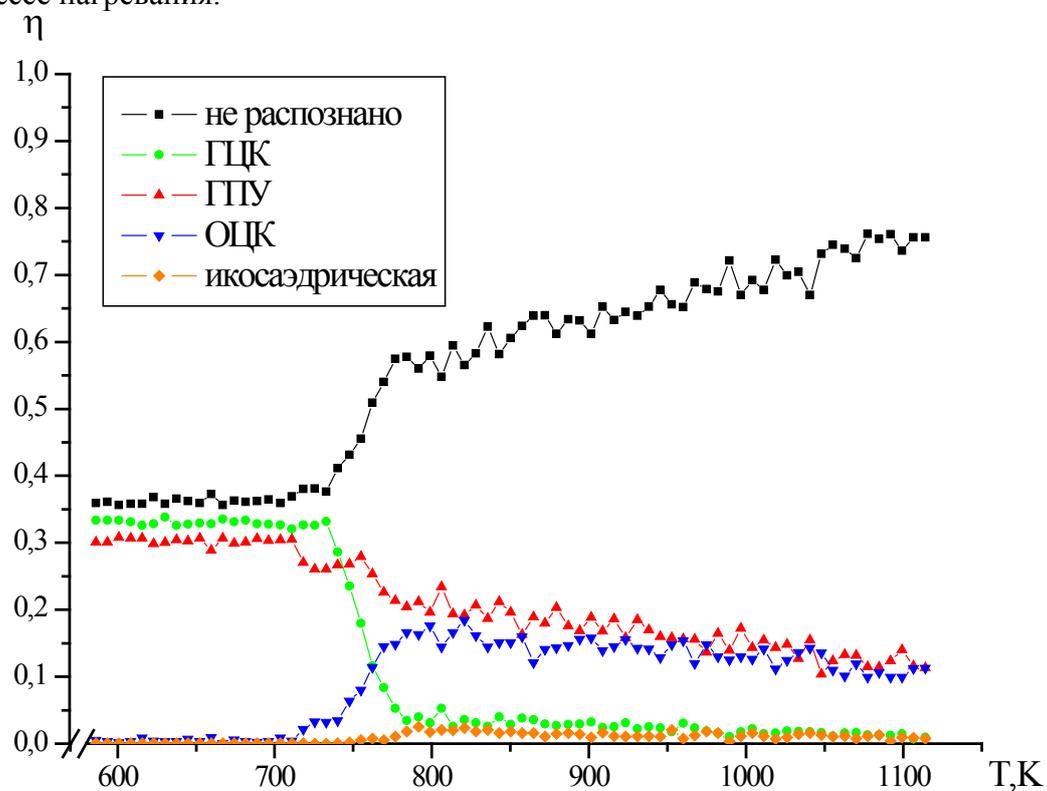


Рис. 6. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Cu_{1157}$  в процессе охлаждения.

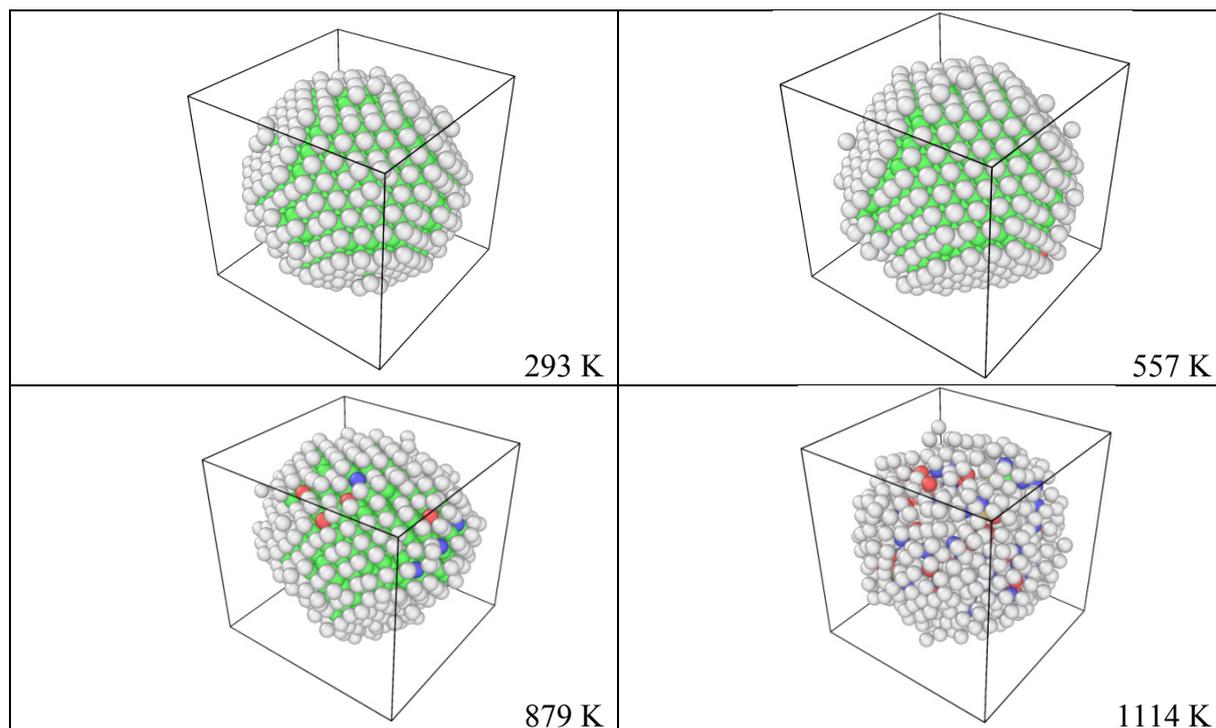


Рис. 7. Структурная эволюция нанокластера  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания (зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые – икосаэдрическая структура, белые – нераспознанные).

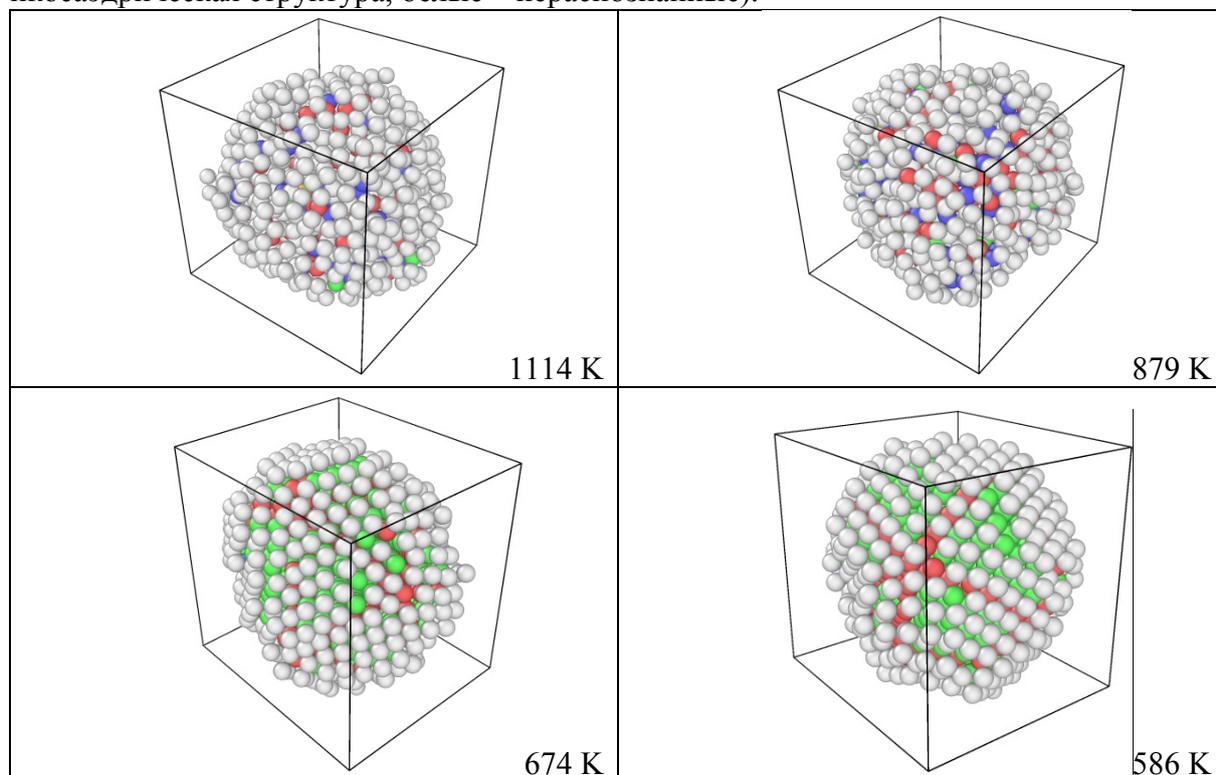


Рис. 8. Структурная эволюция нанокластера  $Cu_{1157}$  в процессе охлаждения (зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые – икосаэдрическая структура, белые – нераспознанные).

## Выводы

В ходе выполненного исследования были получены и проанализированы структурные характеристики на примере нанокластера  $Cu_{1157}$ . Установлено, что структура нанокластера лишь частично восстанавливается после кристаллизации в исходное состояние, что хорошо согласуется с результатами расчетов с использованием метода Монте-Карло [11] и молекулярно-динамическими расчетами [16] для нанокластеров золота.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.*

## Библиографический список:

1. **Самсонов, В.М.** О проблеме применимости к наночастицам понятий термодинамической фазы и фазового перехода / В.М. Самсонов. В кн.: Динамические явления в сложных системах / под ред. А.В. Мокшина, С.А. Демина, Р.М. Хуснутдинова и О.Ю. Панищева. – Казань: РИЦ «Школа» Министерства образования и науки Республики Татарстан, 2011. – С. 237-261.
2. **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.
3. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков, В.А. Хашин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
4. **Соколов, Д.Н.** Моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация нанокластеров кобальта методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика». – 2012. – Вып. 16. – С. 54-65.
5. **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.
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. **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.
8. **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.

9. **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.
10. **Соколов, Д.Н.** Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, А.П. Андрийчук, М.А. Харитонов, И.В. Карташов, 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, 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.
11. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов, содержащих поверхностные и объемные дефекты при фазовом переходе кристалл-расплав / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, А.С. Михайлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика». – 2013. – № 38. – Вып. 20. – С. 27-45.
12. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.
13. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller // Journal Chemistry Physics – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087-1092.
14. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
15. **Ackland, G.J.** Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation / G.J. Ackland, A.P. Jones // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – I. 5. – P. 054101-1-054104-7.
16. **Мясниченко, В.С.** Изучение монометаллических и бинарных ГЦК-кластеров с осями симметрии пятого порядка / В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков // 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, 2011. – Вып. 3. – С. 143-149.

УДК 539.21 : 536.42

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СИММЕТРИИ НА  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ С  
«МАГИЧЕСКИМ» ЧИСЛОМ АТОМОВ**

Н.Ю. Сдобняков<sup>1</sup>, В.С. Мясниченко<sup>2</sup>, А.П. Андрийчук<sup>1</sup>, Д.Н. Соколов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

<sup>2</sup>АО «Научно-производственная компания «Катрен»

630117, Россия, Новосибирск, ул. Тимакова, 4

<sup>1</sup>nsdobnyakov@mail.ru, <sup>2</sup>virtson@gmail.com

**Аннотация:** Проведены исследования термодинамических характеристик нанокластеров золота с «магическим» числом атомов в процессе фазового перехода плавление/кристаллизация. Температура плавления нанокластеров определена по температурной зависимости удельной внутренней энергии нанокластеров.

**Ключевые слова:** нанокластеры, фазовый переход, температура плавления, «магические» числа.

Необходимость производства современных наноматериалов способствует дальнейшему росту интереса к созданию и развитию методов синтеза, изучению их свойств. Изучение наноразмерных частиц экспериментальными методами пока еще сопряжено с определенными трудностями, которые в первую очередь связаны с их малым размером частиц. С методологической точки зрения, компьютерное моделирование структурных и фазовых превращений в наночастицах гораздо более значимо, чем компьютерное моделирование тех же процессов в соответствующих объемных фазах, поскольку в последнем случае прямое нахождение температур плавления и кристаллизации не связано с принципиальными затруднениями. В случае же нанокластеров ситуация становится принципиально иной: лабораторные эксперименты в этой области являются весьма затруднительными, а представленные в литературе результаты – весьма скудными и часто ставятся под сомнение. Хорошее согласие между результатами лабораторных и компьютерных экспериментов можно рассматривать как подтверждение сделанного нами ранее вывода об применимости понятий и концепций термодинамики, в том числе термодинамики фазовых переходов к ансамблям наноразмерных объектов. Использование методов компьютерного моделирования позволяет исследовать равновесные структуры и конфигурации, структурные превращения в нанокластерах, определять их термодинамических свойств и возможные размерные эффекты.

Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования термодинамических характеристик, является применение классического метода Монте-Карло (МК) [1-2] с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по

экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. 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. Обычно для этого используются экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время, в расчетах свойств металлических кластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [3].

Температура плавления кластеров уменьшается с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ( $N < 200$ ) может наблюдаться сильная зависимость температуры плавления от размера, в том числе немонотонный (осциллирующий) характер зависимости [4-5]. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера, а также тот факт, что кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой («магические» кластеры) имеют значительно более высокую температуру плавления, чем кластеры с не полностью заполненными электронными оболочками. Необходимо также отметить, что в отличие от макроскопических систем для кластеров и наночастиц фазовый переход плавление – кристаллизация происходит в некоторой области температур [7-10]. Существует ряд работ по термодинамическому исследованию кластеров ОЦК и ГЦК металлов: натрия [4-6, 11, 12], железа [13, 14], свинца [15-17], индия [15, 17], висмута [15,17, 18], алюминия [6, 12, 19], никеля [13, 21], меди [21-23], золота и благородных металлов [22-40], вольфрама [41-42]. Также размерные эффекты и последовательности роста изучены для леннард-джонсовских частиц в большом диапазоне размеров [43-45]. Данные исследования выявили особенности в поведении температуры плавления металлических кластеров с «магическим» числом атомов.

Отдельное внимание уделялось стабильности упорядоченных икосаэдрических [21, 27, 29, 46] и декаэдрических [21, 44] кластеров. Особенность упорядоченных, или «магических» наночастиц состоит в том, что для них характерны не произвольные, а строго определенные, энергетически наиболее выгодные – так называемые «магические» числа атомов или молекул. Как следствие, для них характерна немонотонная зависимость их свойств от размеров, т.е. от числа образующих их атомов или молекул. В частности, повышенная стабильность и твердость, присущая «магическим» кластерам икосаэдрической формы, обусловлена жесткостью их атомной или молекулярной конфигурации, которая

удовлетворяет требованиям плотной упаковки и соответствует завершённым геометрическим формам определенных типов [47-48]. Однако в работе [23] показано, что для золотых кластеров размера 300 и 512 атомов при кристаллизации из расплава образуются не только икосаэдрические, но и декаэдрические конфигурации, являющиеся энергетически более выгодными; а также плотноупакованные структуры со множественными двойниковыми границами.

В рамках настоящей работы на основе анализа потенциальной части удельной внутренней энергии нами были определены температуры плавления для нанокластеров золота с числом атомов близким к «магическим» числам  $N = 55, 147, 309, 561$ . В целях реализации компьютерного эксперимента нами была разработана компьютерная программа, в основу работы которой был положен метод МК (схема Метрополиса [1]). Для описания взаимодействия между атомами в кластере использовался многочастичный потенциал Гупта, который хорошо зарекомендовал себя для описания металлических систем. Аналитическое выражение для данного потенциала задаётся формулой:

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (1)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$  в кластере, параметр  $A$  – экспериментальное значение энергии когезии,  $r_0$  – параметр кристаллической решётки,  $p$  и  $q$  – значения упругих постоянных кристаллической структуры при  $T = 0K$ . Приведённые выше параметры определяют на основе эксперимента по энергии когезии. Для золота нами были использованы следующие параметры  $r_0 = 0,2884$  нм,  $A = 0,2061$  эВ,  $p = 10,229$ ,  $\zeta = 1,79$  и  $q = 4,036$  [3]. На рис. 1 представлены калорические кривые потенциально части внутренней энергии для нанокластеров золота с «магическим» числом атомов  $N = 55, 147, 309, 561$ . Нами определены значения температуры плавления исследуемых в данной работе систем:  $T_m(N = 55) = 1043K$ ,  $T_m(N = 147) = 1051K$ ,  $T_m(N = 309) = 1080K$ ,  $T_m(N = 561)_{fcc} = 1100K$ ,  $T_m(N = 561)_{ico} = 1120K$ . Заметим, что для ГЦК и икосаэдрической конфигурации, отвечающей одному и тому же количеству атомов, значение температуры плавления несколько различается. Интересно отметить, что калорические кривые имеют ряд изломов, которые соответствуют изменению внутренней структуры кластера (в частности, в диапазоне 800–900K изломы связаны с резким увеличением объема нанокластера, причины такого явления требуют дополнительного исследования), а не его плавлению ( $T_m$  определена, в том числе, по температурным зависимостям первого координационного числа).

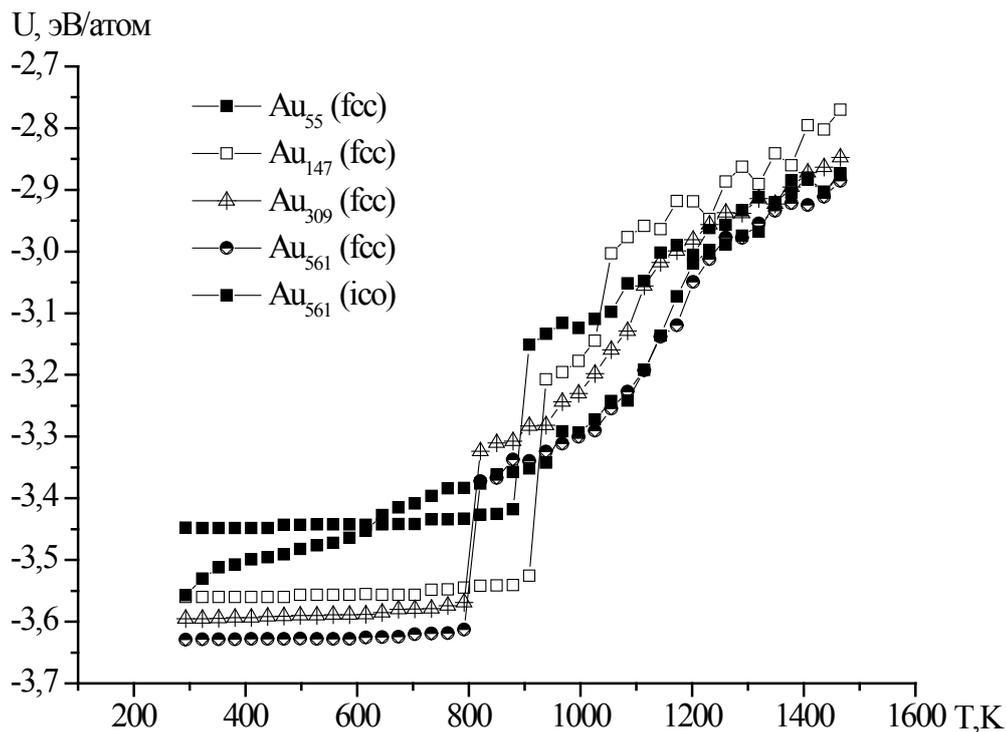


Рис.1. Калорические кривые для нанокластеров золота с «магическим» числом атомов.

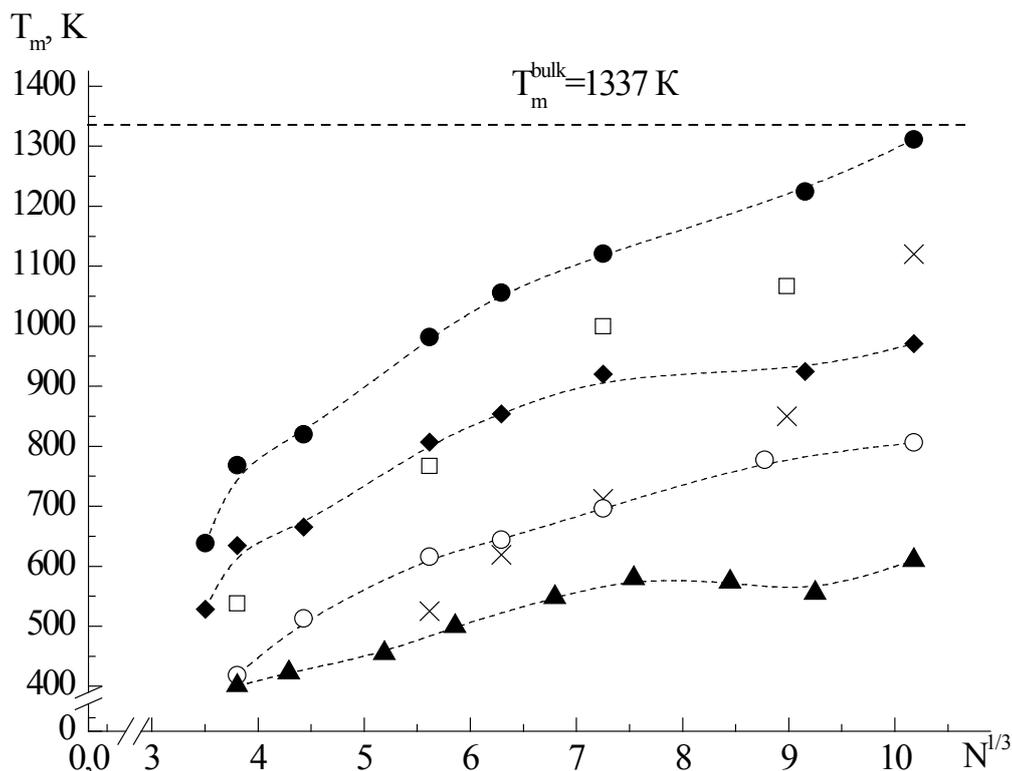


Рис. 2. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров золота:  $\blacklozenge$  – метод МД [7] (В.М. Самсонов, С.А. Васильев),  $\bullet$  – метод МК [9] (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов),  $\blacktriangle$  – метод МД (В.С. Мясниченко),  $\circ$  – метод МД, программа DL\_POLY [50] (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов),  $\square$  – МД результаты других авторов [51],  $\times$  – экспериментальные данные [52].

Очевидно, что технологическое применение для таких нанокластеров будет предпочтительнее в случае более высокой температуры плавления. Необходимо отметить, что достоверность получаемых результатов по размерным зависимостям термодинамических характеристик, в частности, размерной зависимости температуры плавления нанокластеров должно обеспечиваться комплексным подходом к их изучению, в том числе, за счет использования различных методов моделирования. Так, например, в работе [49] приведены результаты обобщения и сравнительного анализа как наших расчетов, полученных с использованием двух альтернативных методов компьютерного моделирования: молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК), причем наши МД результаты, представленные в данной работе, получены с использованием различных многочастичных потенциалов и различных независимо разработанных компьютерных программ. На рис. 2 представлены размерные зависимости плавления нанокластеров  $Au$ . Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  (см., например, наши работы [7-10, 53]). МД результаты [7, 8, 53] и МК результаты [9, 10] получены с использованием потенциала сильной связи [3]. В целом полученные нами результаты для температуры плавления «магических» нанокластеров золота согласуются с данными, представленными на рис. 2.

Таким образом, с учетом того, что среди металлических нанокластеров особый интерес проявляется именно к нанокластерам ГЦК-металлов, проблема прогнозирования термодинамических характеристик нанокластеров (в частности, температуры плавления) при заданной структуре остается актуальной задачей, требующей проведения дополнительных исследований.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.*

### Библиографический список:

1. **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. – I. 16. – P. 1087-1092.
2. **Allen, M.P.** Computer simulation of liquids /M.P. Allen, D.J. Tildesley – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 386 p.
3. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.

4. **Schmidt, M.** Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters / M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland // *Nature*. – 1998. – V. 393. – P. 238-240.
5. **Kusche, R.** Melting of free sodium clusters / R. Kusche, Th. Hippler, M. Schmidt, B. von Issendorff, H. Haberland // *European Physics Journal D*. – 1999. – V. 9. – № 1-4. – P. 1-4.
6. **Breaux, G.A.** Melting, premelting, and structural transitions in size-selected aluminum clusters with around 55 Atoms / G.A. Breaux, C.M. Neal, B. Cao, M.F. Jarrold // *Physical Review Letters*. 2005. – V. 94. – I. 17. – P. 173401.
7. **Самсонов, В.М.** Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // *Ядерная физика и инжиниринг*. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 578-589.
8. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *Кристаллография*. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.
9. **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.
10. **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.
11. **Noya, E.G.** Geometric magic numbers of sodium clusters: Interpretation of the melting behaviour / E.G. Noya, J.P.K. Doye, D.J. Wales, A. Aguado // *The European Physical Journal D*. – 2007. – V. 43. – I. 1-3. – P. 57-60.
12. **Aguado, A.** Melting and freezing of metal clusters / A. Aguado, M.F. Jarrold // *Annual Reviews of Physical Chemistry*. – 2011. – V. 62. – P. 151-172.
13. **Pellarin, M.** Evidence for icosahedral atomic shell structure in nickel and cobalt clusters. Comparison with iron clusters / M. Pellarin, B. Bagueard, J.L. Vialle, J. Lerme et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – V. 2. – I. 4. – P. 349-356.
14. **Duan, H.** Size dependent melting mechanisms of iron nanoclusters / H. Duan, F. Ding, A. Rosen, A.R. Harutyunyan, S. Curtarolo, K. Bolton // *Chemical Physics*. – 2007. – V. 333. – I. 1. – P. 57-62.
15. **Allen, G.L.** Small particle melting of pure metals / G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile, W.A. Jesser // *Thin Solid Films*. – 1986. – V. 106. – № 1-3. – P. 11-17.
16. **Jiang, H.** Size-dependent melting properties of tin nanoparticles / H. Jiang, K. Moon, H. Dong, F. Hua et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – V. 429. – I. 2-4. – P. 492-496.
17. **Qi, W.H.** Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles / W.H. Qi, M.P. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 88. – I. 2-3. – P. 280-284.
18. **Olson, E.A.** Size-dependent melting of *Bi* nanoparticles / E.A. Olson, M.Y. Efremov, M. Zhang, Z. Zhang et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 97. – I. 3. – P. 034304-1-034304-9.
19. **Zhang, W.** Molecular dynamics study on the melting phase transition of aluminum clusters with around 55 atoms / W. Zhang, F. Zhang, Z. Zhu // *Physical Review B. Condensed Matter*. – 2006. – V. 74. – № 3. – P. 033412-1-033412-4.
20. **Neyts, E.C.** Numerical study of the size-dependent melting mechanisms of nickel nanoclusters / E.C. Neyts, A. Bogaerts // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 7. – P. 2771-2776.

21. **Silly, F.** Temperature-dependent stability of supported five-fold twinned copper nanocrystals/ F. Silly, M.R. Castell // ACS Nano. – 2009. – V. 3.– № 4. – P. 901-906.
22. **Mottet, C.** Modeling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics / C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando et al // Phase Transitions. – 2004. – V. 77. – I. 1-2. – P. 101-113.
23. **Myasnichenko, V.S.** Formation of fivefold axes in the FCC-metal nanoclusters / V.S. Myasnichenko, M.D. Starostenkov // Applied Surface Science. – 2012. – V. 260. – P. 51-53.
24. **Castro, T.** Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, R.P. Andres // Physical Review B. – 1990. – V. 42.– I. 13. – P. 8548-8556.
25. **Mottet, C.** New magic numbers in metallic clusters: an unexpected metal dependence / C. Mottet, G. Tréglia, B. Legrand // Surface Science.– 1997. – V. 383. – I. 1. – P. L719-L727.
26. **Chushak, Y.G.** Melting and freezing of gold nanoclusters / Y.G. Chushak, L.S. Bartell // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – № 47. – P. 11605-11614.
27. **Wang, Y.** Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // Chemical Physics Letters– 2004. – V. 394. – I. 4-6. – P. 257-261.
28. **Ahmed, E.** Molecular dynamics study of thermal properties of noble metals / E. Ahmed, J.I. Akhter, M. Ahmad // Computational Materials Science. – 2004. – V. 31. – I. 3-4. – P. 309-316.
29. **Wang, Y.** Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // The Journal of Chemical Physics. – 2005. –V. 122. –I. 21. – P. 214722-1-214722-16.
30. **Barnard, A.S.** Equilibrium morphology of face-centered cubic gold nanoparticles > 3 nm and the shape changes induced by temperature / A.S. Barnard, X.M. Lin, L.A. Curtiss // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. –№ 51. –P. 24465-24472.
31. **Kuo, C.-L.** Melting and freezing characteristics and structural properties of supported and unsupported gold nanoclusters / C.-L. Kuo, P. Clancy // Journal of Physical Chemistry B. –2005. – V. 109. – № 28. – P. 13743-13754.
32. **Yildirim, E.K.** Differences in melting behaviours of disordered and symmetric clusters:  $Au_N$  ( $N = 54 - 56$ ) / E.K. Yildirim, Z.B. Guvenç // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. –2006. – V. 14. – № 6. – P. 947-961.
33. **de Bas, B.S.** Melting in small gold clusters: a density functional molecular dynamics study / B.S. de Bas, M.J. Ford, M.B. Cortie // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – V. 18.– № 1. – P. 55-74.
34. **Gómez, J.** Melting of intermediate-sized gold nanoclusters / J. Gómez, L. Rincon // Revista Mexicana de Fisica S. – 2007. – V. 53. – № 7. – P. 208-211.
35. **Chui, Y.H.** Molecular dynamics study of structure and stability in  $Au$  nanoparticles / Y.H. Chui // A thesis submitted in fulfilment of requirements for admission to the Degree of Doctor of Philosophy.– Melbourne, Australia: Applied Physics School of Applied Sciences RMIT University, 2007.– 160 p.
36. **Tsunoyama, H.** Magic numbers of gold clusters stabilized by PVP / H. Tsunoyama, T. Tsukuda // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – № 51. – P. 18216-18217.
37. **Lee, J.** In situ atomic-scale observation of melting point suppression in nanometer-sized gold particles / J. Lee, J. Lee, T. Tanaka, H. Mori // Nanotechnology. – 2009. – V. 20.– № 47. – P. 475706-1-475706-4.
38. **Wu, Z.M.** Melting and freezing of free silver nanoclusters / Z.M. Wu, C.Y. Kong, P. Yu // Advanced Materials Research. – 2011. – V. 268-270. – P. 184-189.

39. **De, H.S.** A first principle investigation on the thermal stability of a golden fullerene: A case study of  $Au_{32}$  / H.S. De, S. Krishnamurty, S. Pal // *Catalysis Today*. – 2012. – V. 198. – I. 1. – P. 106-109.
40. **Qiao, Z.** Molecular dynamics simulations on the melting of gold nanoparticles / Z. Qiao, H. Feng, J. Zhou // *Phase Transitions*. – 2014. – V. 87. – I. 1. – P. 59-70.
41. **Moitra, A.** Melting tungsten nanoparticles: a molecular dynamics study / A. Moitra, S. Kim, J. Houze, B. Jelinek et al // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – V. 41. – № 18. – P. 185406-1-185406-7.
42. **Liu, C.-M.** Size-dependent melting and coalescence of tungsten nanoclusters via molecular dynamics simulation / C.-M. Liu, C. Xu, Y. Cheng, X.-R. Chen, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – I. 33. – P. 14069-14079.
43. **Hasse, R.W.** Structure and magic numbers of large Lennard-Jones: quasicrystals and crystals / R.W. Hasse // *Physical Letters A*. – 1991. – V. 161. – I. 2. – P. 130-134.
44. **Doye, J.P.K.** Magic numbers and growth sequences of small face-centered-cubic and decahedral clusters / J.P.K. Doye, D.J. Wales // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – V. 247. – I. 4-6. – P. 339-347.
45. **Solov'yov, I.** Cluster growing process and a sequence of magic numbers / I. Solov'yov, A. Solov'yov, W. Greiner, A. Koshelev. et al. // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 90. – I. 5. – P. 053401-1-053401-4.
46. **Patala, S.** Thermodynamic analysis of multiply twinned particles: Surface stress effects / S. Patala, L.D. Marks, de la Cruz M. Olvera // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – V. 4. – № 18. – P. 3089-3094.
47. **Harbola, M.K.** Magic numbers for metallic clusters and the principle of maximum hardness / M.K. Harbola // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1992. – V. 89. – № 3. – P. 1036-1039.
48. **Анищик, В.М.** Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок, Н.К. Толочко, В.М. Федосюк. – Минск: Издательский центр БГУ, 2008. – 375 с.
49. **Самсонов, В.М.** Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»: труды симпозиума, Нальчик, Ростов н/Д, Грозный, пос. Южный (16-21 сентября 2014). – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 90-92.
50. **Todorov, I.T.** DL\_POLY\_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations / I.T. Todorov, W. Smith // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2004. – V. 362. – P. 1835-1852.
51. **Yu, X.** Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // *Physical Review B*. – V. 52. – № 3. – P. 2102-2106.
52. **Buffat, Ph.** Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J-P. Borel // *Physical Review A*. – 1976. – V. 13. – I. 6. – P. 2287-2298.
53. **Мясниченко, В.С.** Применение представления о структурных многогранниках заполнения координационных сфер в объемных кристаллах к проблеме поиска устойчивых форм нанокластеров. II / В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012. – Т. 9. – № 3. – С. 284-288.

УДК 539.54.512.1

## [C<sub>60</sub>]-ФУЛЛЕРЕН. ПОДСЧЕТ И СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПО ВЕРШИНАМ, РЕБЕРАМ И ГРАНЯМ

В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов, В.В. Гребешков

Тверской государственный университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35  
smolyakov@inbox.ru

**Аннотация:** В работе обсуждаются изомеры замещения по вершинам, ребрам и граням [C<sub>60</sub>]-фуллерена. Дан вывод изомеров на основе теоремы Пойа. Установлены формулы симметрии  $Z$ , производящие функции для определения числа хиральных и ахиральных изомеров замещения, распределения изомеров по семействам  $\rho(m)$  и в зависимости от числа  $m$  мест замещения. По аддитивной схеме проведен расчет термодинамических свойств ( $\Delta_f H^\circ_{298}$ ,  $S^\circ_{298}$ ,  $C^\circ_{p298}$ ,  $\Delta H$  субл,  $\Delta_f G^\circ_{298}$ ,  $\lg K_{298}$ ) газообразных [C<sub>60</sub>] - [C<sub>100</sub>] - фуллеренов.

**Ключевые слова:** фуллерены, подсчет и систематизация изомеров замещения, элементы и операции симметрии, производящие функции, хиральность, ахиральность.

### 1. Введение

В настоящее время химия фуллеренов находится под пристальным вниманием исследователей [1-17]. В направлении синтеза полимеров на основе фуллеренов достигнуты обнадеживающие результаты. Особого внимания заслуживают полимеры на основе C<sub>60</sub>. Молекулы C<sub>60</sub> служат при этом сотовой полимерной цепи, а их соединение осуществляется с помощью бензолных колец [1]. Не исключается и пока не реализованный вариант, когда молекулы C<sub>60</sub> играют роль соединительного элемента [1]. Успешно осуществлен [2] синтез металлоорганических полимеров типа (C<sub>60</sub>Pd)<sub>n</sub>, (C<sub>60</sub>Pd<sub>2</sub>)<sub>n</sub> и (C<sub>60</sub>Pd<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. В [3, 4] объектом для исследования были выбраны фторпроизводные, а в [5] – бромпроизводные фуллерены. Большой практический интерес к получению [C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>] и [C<sub>60</sub>F<sub>44</sub>] фуллеренов [3, 4] связан с перспективой создания соединения, которое аналогично тефлону и может стать основой смазочного материала с уникальными свойствами. На основе C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и других фуллеренов наряду с линейной структурой, очевидно, могут быть синтезированы двумерные и трехмерные структуры с необходимыми для практики физико-химическими свойствами. Одной из проблем химии фуллеренов является создание водорастворимых нетоксичных соединений фуллеренов, которые могли бы вводиться в организм человека с целью положительного терапевтического действия. Важнейшая задача исследования биологически активных соединений фуллеренов – выяснение закономерностей накопления фуллереновых соединений в органах и тканях (эффективные лекарственные препараты).

## 2. Методика перечисления изомеров замещения молекул и кристаллов

Для перечисления изомеров замещения по методу Пойа [6] группа симметрии  $G$  исходного полиэдра (точечная группа) предполагается известной. При последовательном выполнении всех возможных, операций симметрии происходит обмен мест возможного замещения. Эти обмены образуют циклы (в математическом смысле), обозначаемые соответствующими цикловыми индексами операций симметрии  $f_l^\alpha, f_m^\beta, \dots$ , где  $a, b, \dots$  – число циклов соответственно порядка  $l, m, \dots$  – порядок цикла (т.е. число вершин, участвующих в циклическом обмене).

С помощью подстановок вида

$$f_l^\alpha = (h^l + x^l + y^l + \dots)^\alpha, \quad f_m^\beta = (h^m + x^m + y^m + \dots)^\beta \dots \quad (1)$$

формула симметрии или цикловой индекс группы [8]

$$Z_G = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} f_l^\alpha(g) f_m^\beta(g) \dots, \quad (2)$$

(здесь  $|G|$  – порядок группы) преобразуется в производящую функцию

$$h^v + Ah^{v-1}x + Bh^{v-2}x^2 + \dots \quad (3)$$

коэффициенты  $(1, A, B, \dots)$ , в которой равны числу изомеров замещения типа  $h^a x^b y^c$  – и могут быть вычислены из соотношения для полиномиальных коэффициентов.

## 3. $[C_{60}]$ -фуллерен

Фуллерены – кластеры, в которых каждое пятиугольное кольцо окружено пятью шестиугольными кольцами и нет точек соприкосновения пятиугольных колец между собой (правило «изолированных пятиугольников»). Сфера фуллерена  $C_n$  должна содержать  $(n+4)/2$  колец (из которых 12 пятиугольных и  $n/2 - 10$  шестиугольных) и  $3n/2$  ребер, из которых  $(3n-120)/2$  – инцидентны только шестиугольным кольцам. В молекуле  $C_{60}$  каждый атом расположен в вершине многогранника, инцидентной одной пятиугольной и двум шестиугольным граням, и принципиально неотличим от других атомов углерода (см. рис. 1).

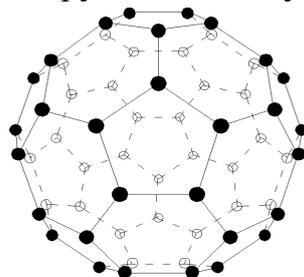


Рис. 1. Структуры молекул  $[C_{60}]$  – фуллеренов.

#### 4. Вершинное замещение молекулы $[C_{60}]$ -фуллерепа

Полная группа симметрии молекулы  $C_{60} - I_h$ :  $6S_{10}$ ,  $6C_5$ ,  $10S_6$ ,  $10C_3$ ,  $15\sigma$ ,  $15C_2$ ,  $i$ . Операциям симметрии молекулы  $[C_{60}]$ -фуллерепа соответствуют цикловые индексы:  $E \Rightarrow f_1^{60}$ ,  $6S_{10}^1 \Rightarrow f_{10}^6$ ,  $6S_{10}^3 \Rightarrow f_{10}^6$ ,  $6S_{10}^7 \Rightarrow f_{10}^6$ ,  $6S_{10}^9 \Rightarrow f_{10}^6$ ,  $6C_5^1 \Rightarrow f_5^{12}$ ,  $6C_5^2 \Rightarrow f_5^{12}$ ,  $6C_5^3 \Rightarrow f_5^{12}$ ,  $6C_5^4 \Rightarrow f_5^{12}$ ,  $10S_6^1 \Rightarrow f_6^{10}$ ,  $10S_6^5 \Rightarrow f_6^{10}$ ,  $10C_3^1 \Rightarrow f_3^{20}$ ,  $10C_3^2 \Rightarrow f_3^{20}$ ,  $15\sigma \Rightarrow f_1^4 f_2^{28}$ ,  $15C_2^1 \Rightarrow f_2^{30}$ ,  $S_2^1 \Rightarrow f_2^{30}$  и формула симметрии

$$Z_1^V = 1/120(f_1^{60} + 16f_2^{30} + 15f_1^4 f_2^{28} + 20f_3^{20} + 20f_6^{10} + 24f_5^{12} + 24f_{10}^6) \quad (4)$$

для определения числа изомеров (см. Таблицу 1) замещения  $[C_{60}]$ -фуллеренов без учета свойств хиральности. Для группы вращений  $I$  (при этом операции зеркального отражения  $\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$ , центр инверсии  $I$  и зеркально-поворотная ось  $S_n$  исключаются) цикловой индексу или формула симметрии, отвечающая полному числу хиральных и ахиральных изомеров (см. Таблицу 1)  $[C_{60}]$ -фуллерепа, запишется в виде

$$Z_2^V = 1/60(f_1^{60} + 15f_2^{30} + 20f_3^{20} + 24f_5^{12}). \quad (5)$$

Числа хиральных и ахиральных изомеров (см. Таблицу 1) связаны между собой соотношениями:

$$N_{ch} = 2N(Z_2^V) - 2N(Z_1^V); \quad N^{ach} = 2N(Z_1^V) - N(Z_2^V). \quad (6)$$

Таблица 1. Числа изомеров  $XYZ$  – замещённых молекулы  $[C_{60}]$ -фуллерепа, вычисленные по формулам (4) и (5)

| Семейство         | Число изомеров |         |           |            |
|-------------------|----------------|---------|-----------|------------|
|                   | $Z_1$          | $Z_2$   | Хиральные | Ахиральные |
| $C^{58}X^1Y^1$    | 31             | 59      | 56        | 3          |
| $C^{57}X^2Y^1$    | 871            | 1711    | 1680      | 31         |
| $C^{57}X^1Y^1Z^1$ | 17141          | 3422    | 3416      | 6          |
| $C^{56}X^3Y^1$    | 16297          | 32509   | 32424     | 85         |
| $C^{56}X^2Y^2$    | 24635          | 48981   | 48692     | 289        |
| $C^{56}X^2Y^1Z^1$ | 48807          | 97527   | 97440     | 87         |
| $C^{55}X^4Y^1$    | 227794         | 455126  | 454664    | 462        |
| $C^{55}X^3Y^2$    | 455560         | 910252  | 909384    | 868        |
| $C^{55}X^3Y^1Z^1$ | 910336         | 1820504 | 1820336   | 168        |
| $C^{55}X^2Y^2Z^1$ | 1365840        | 2730756 | 2729832   | 924        |
| ...               | ...            | ...     | ...       | ...        |

По числу возможных изомеров замещённые  $[C_{60}]$ -фуллерены распадаются на 966467 семейств (Неупорядоченное разбиение числа 60 на целые положительные слагаемые. Здесь и далее  $C^n$  соответствует  $n$  незамещённым атомам углерода.):  $C^{60}$ ,  $C^{59}X$ ,  $C^{58}X^2$ ,  $C^{58}XY$ ,  $C^{57}X^3$ , ...

$C^{52}X^5Y^2Z$ , ..., содержащих соответственно 1, 1, 23, 31, 303, ..., 3562084870, ... изомеров.

Количество  $r$  - разбиений числа 60 на  $k$  целых положительных частей ( $k = 1, 2, 3, 4, \dots, 12, \dots, 18, \dots, 24, \dots, 58, 59, 60$ ) с одинаковым числом слагаемых (разбиений одного ранга) соответственно равно  $r = 1, 30, 300, 1575, \dots, 74287, \dots, 47420, \dots, 17782, \dots, 2, 1, 1$ . Так, суммарное число изомеров  $X$  - замещённых ( $k=2, r=30$ )  $[C_{60}]$ -фуллерена равно 9607679885289312, а суммарное число изомеров  $XU$  - замещённых ( $k=3, r=300$ ) - 353259652293727442874919719 и т.д.

С использованием (4) и соответствующей производящей функции (3) можно получить перечисляющий ряд, коэффициенты в котором есть числа изомеров определенных типов. Например, для  $X$ -замещённых  $C^{60}$  - фуллерена имеем:

$$\begin{aligned} \Phi' = & 1 + X^1 + 23X^2 + 303X^3 + 4190X^4 + 45718X^5 + 864332935668892X^{28} + \\ & + 953746664302456X^{29} + 985538239868528X^{30} + \dots + 45718X^{55} + 4190X^{56} + \\ & + 303X^{57} + 23X^{58} + X^{59} + X^{60}. \end{aligned}$$

## 5. Реберное замещение молекулы $[C_{60}]$ -фуллерена

а) При замещении по ребру, вершинам которого инцидентны два пятиугольника и два шестиугольника, цикловые индексы для определения числа изомеров (см. Таблицу 2) без учета и с учетом энантиомерии соответственно имеют вид

$$Z^E_1 = 1/120(f_1^{30} + f_2^{15} + 15f_1^2 f_2^{14} + 15f_1^4 f_2^{13} + 20f_3^{10} + 20f_6^5 + 24f_5^6 + 24f_{10}^3), \quad (7)$$

$$Z^E_2 = 1/60(f_1^{30} + 15f_1^2 f_2^{14} + 20f_3^{10} + 24f_5^6). \quad (8)$$

б) Замещение по ребрам пятиугольников эквивалентно замещению по вершинам (см. (4) и (5)). Согласно (4)-(8), для подсчета числа изомеров замещения по всем 90 рёбрам цикловые индексы запишутся как

$$Z^E_1 = 1/120(f_1^{90} + f_2^{45} + 15f_1^2 f_2^{44} + 15f_1^8 f_2^{41} + 20f_3^{30} + 20f_6^{15} + 24f_5^{18} + 24f_{10}^9), \quad (9)$$

$$Z^E_2 = 1/60(f_1^{90} + 15f_1^2 f_2^{44} + 20f_3^{30} + 24f_5^{18}). \quad (10)$$

Таблица 2. Числа изомеров реберного замещения молекулы  $[C_{60}]$ -фуллерена, вычисленные по формулам (7) и (8)

| Семейство   | Число изомеров |       | Семейство      | Число изомеров |        |
|-------------|----------------|-------|----------------|----------------|--------|
|             | $Z_1$          | $Z_2$ |                | $Z_1$          | $Z_2$  |
| $C^{30}$    | 1              | 1     | $C^{22}X^8$    | 49270          | 97890  |
| $C^{29}X^1$ | 1              | 1     | $C^{21}X^9$    | 1199971        | 238993 |
| $C^{28}X^2$ | 8              | 11    | $C^{20}X^{10}$ | 251512         | 501507 |
| $C^{27}X^3$ | 46             | 78    | $C^{19}X^{11}$ | 4567291        | 911456 |

Продолжение Таблицы 2

| Семейство   | Число изомеров |       | Семейство      | Число изомеров |         |
|-------------|----------------|-------|----------------|----------------|---------|
|             | $Z_1$          | $Z_2$ |                | $Z_1$          | $Z_2$   |
| $C^{26}X^4$ | 262            | 483   | $C^{18}X^{12}$ | 722750         | 1442875 |
| $C^{25}X^5$ | 1257           | 2423  | $C^{17}X^{13}$ | 1000251        | 1997499 |
| $C^{24}X^6$ | 5113           | 10025 | $C^{16}X^{14}$ | 1214376        | 2425320 |
| $C^{23}X^7$ | 17238          | 34112 | $C^{15}X^{15}$ | 1295266        | 2587100 |

## 6. Замещение молекулы $[C_{60}]$ –фуллерена по граням

а) Замещению по пятиугольным граням соответствуют индексы

$$Z^F_1 = l/120(f_1^{12} + 16f_2^6 + 15f_1^4 f_2^4 + 20f_3^4 + 20f_6^2 + 24f_1^2 f_5^2 + 24f_2^1 f_1), \quad (11)$$

$$Z^F_2 = l/60(f_1^{12} + 15f_2^6 + 20f_3^4 + 24f_1^2 f_5^2) \quad (12)$$

равные цикловым индексам  $Z^V_1$  и  $Z^V_2$  при вершинном замещении икосаэдра.

б) Замещению по шестиугольным граням соответствуют индексы

$$Z^F_1 = l/120(f_1^{20} + 16f_2^{10} + 15f_1^4 f_2^8 + 20f_1^2 f_3^6 + 20f_2^1 f_6^3 + 24f_5^4 + 24f_{10}^2), \quad (13)$$

$$Z^F_2 = l/60(f_1^{20} + 15f_2^{10} + 20f_1^2 f_3^6 + 24f_5^4) \quad (14)$$

равные цикловым индексам  $Z^V_1$ , и  $Z^V_2$  при вершинах замещения пентагонального додекаэдра.

На рис. 2 показаны все дизамещенные (ахиральные и хиральные) фторпроизводные  $[C_{60}]$ –фуллерена. Их распределение по точечным группам симметрии (по Шёнфлису) соответственно следующее: 1, 2 и 4 – 7 относятся к группе  $C_s$ ; изомеры 3 и 8 – к  $C_{2v}$ ; 9 изомер – к  $C_{2h}$ ; изомеры 10, 11, 13, 14, 17, 18, 19 и 21 относятся к точечной группе  $C_1$ , а 12, 15, 16, 20, 22 и 23 – к  $C_2$ .

## 7. Расчет термодинамических свойств углеродных кластеров $C_{60} - C_{100}$

Метод основан на прогнозировании свойств для рядов изомеров замещения с похожей структурой на основе разбиения многоугольных чисел треугольника Паскаля [7].

Численные расчеты  $\Delta_f H^\circ_{298}$ ,  $S^\circ_{298}$ ,  $C^\circ_{p298}$ ,  $\Delta H_{\text{субл}}$ ,  $\Delta_f G^\circ_{298}$ ,  $\lg K_{298}$  газообразных  $[C_{60}]$ – $[C_{100}]$ -фуллеренов проведены по аддитивной схеме [9] (см. Таблицу 3)

$$P_{\text{Fulleren}} = n_C x_0 + n_{C_6} x_2 + n_{\text{edge}} x_3 + n_F x_4, \quad (15)$$

где  $n_C$  и  $n_{\text{edge}}$  – число углеродных атомов и связей  $C-C$  в кластере;  $n_{C_6}$  – число шестичленных циклов;  $n_F$  – общее число пяти- и шестичленных

циклов, а  $x_0, x_2, x_3, x_4$  – параметры схемы, определенные МНК по опытными величинам В.П. Колесова и С.М. Пименовой (МГУ) [18-22], а также В.В. Дикого и Г.Я. Кабо (БелГУ).

Таблица 3. Расчет по (15) термодинамических свойств углеродных кластеров  $C_{60} - C_{100}$

| Фуллерен  | $\Delta_f H^\circ_{298}$ | $\Delta_f G^\circ_{298}$ | $\Delta H_{\text{субл}}$ | $S^\circ_{298}$ | $C^\circ_{p298}$ | $lgK_{298}$ |
|-----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|------------------|-------------|
|           | кДж/моль                 |                          |                          | Дж/моль К       |                  |             |
| $C_{60}$  | 2530                     | 2474,5                   | 183,7                    | 543,9           | 498,5            | -433,52     |
| $C_{68}$  | 2710                     | 2648,34                  | 196,98                   | 599,9           | 567,78           | -463,98     |
| $C_{70}$  | 2755                     | 2691,8                   | 200,3                    | 613,9           | 585,1            | -471,59     |
| $C_{72}$  | 2800                     | 2735,26                  | 203,62                   | 627,9           | 602,42           | -479,21     |
| $C_{74}$  | 2845                     | 2778,72                  | 206,94                   | 641,9           | 619,74           | -486,82     |
| $C_{76}$  | 2890                     | 2822,18                  | 210,26                   | 655,9           | 637,06           | -494,43     |
| $C_{78}$  | 2935                     | 2865,64                  | 213,58                   | 669,9           | 654,38           | -502,05     |
| $C_{80}$  | 2980                     | 2909,1                   | 216,9                    | 683,9           | 671,7            | -509,66     |
| $C_{84}$  | 3070                     | 2996,02                  | 223,54                   | 711,9           | 706,34           | -524,89     |
| $C_{90}$  | 3205                     | 3126,4                   | 233,5                    | 753,9           | 758,3            | -547,73     |
| $C_{100}$ | 3430                     | 3343,7                   | 250,1                    | 823,9           | 844,9            | -585,80     |

## 8. Заключение

Кристаллические группы могут описывать симметрию позиции, такую симметрию окружения той или иной точки кристаллического пространства, в частности симметрию позиции атома (или молекулы) в кристаллической структуре. Так как грани кристалла являются узловыми сетками, в его габитусе (внешней огранке) находит непосредственное выражение симметрия кристаллической решетки. Поскольку ребра кристалла – узловые ряды, используют  $Z$  реберного замещения. Разные по своему геометрическому смыслу точечные группы изоморфны (например,  $D_{3h}$ ,  $D_{3d}$ ,  $D_6$ ). Обратное, структура параллеледэдра не определяется однозначно формулой симметрии  $Z$ . Генерация изомеров реберных и граневых замещений  $[C_{60}]$  и  $[C_{100}]$  – фуллеренов выполнена нами с целью получения из этих фуллеренов других многогранников, симметрия которых еще не известна. Представленные комбинаторные методы могут быть полезны при построении математических моделей прогнозирования физико-химических свойств производных фуллеренов и фуллеритов на основе разбиения многоугольных чисел треугольника Паскаля [7, 21] и на основе коэффициентов характеристических полиномов матрицы смежности их молекулярных графов [22].

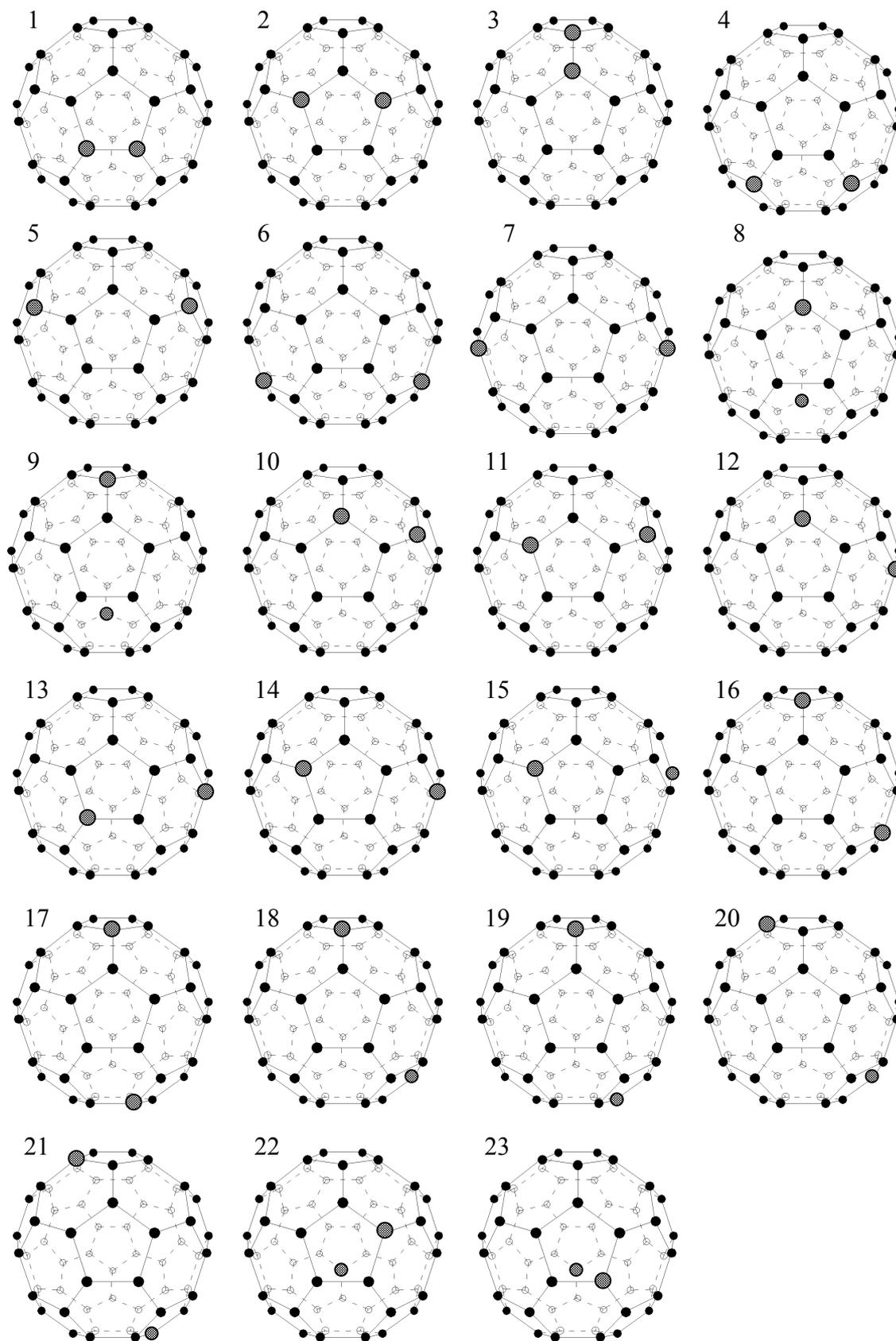


Рис. 2. Фториды фуллерена C<sub>60</sub> (изомеры экзоэдрального замещения). 1-9 – ахиральные изомеры, 10-23 – хиральные.

### Библиографический список:

1. **Wudl, F.** The chemical properties of buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) and the birth and infancy of fullerooids / F. Wudl // *Accounts of Chemical Research*. – 1992. – V. 25. – I. 3. – P. 157-161.
2. **Lindoy, L.F.**  $C_{60}$  chemistry expands / L.F. Lindoy // *Nature*. – 1992. – V. 357. – P. 443-444.
3. **Selig, H.** Fluorinated fullerenes / H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – V. 113. – I. 14 – P. 5475-5476.
4. **Fischer, J.E.** Solid-state chemistry of fullerene-based materials / J.E. Fischer, P.A. Heiney, A.B. Smith // *Accounts of Chemical Research*. – 1992. – V. 25. – I. 3. – P. 112-118.
5. **Birkett P.R.** Preparation and characterization of  $C_{60}Br_6$  and  $C_{60}Br_8$  / Birkett P.R., Hitchcock P.B., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. // *Nature*. – 1992. – V. 357 (6378) – P. 479-481.
6. **Пойа, Дж.** Комбинаторные вычисления для групп, графов и химических соединений / Дж. Пойа; пер. с англ. в кн.: Перечислительные задачи комбинаторного анализа / под ред. В.П. Гаврилова. – М.: Мир, 1979. – С. 36-138.
7. **Смоляков, В.М.** Расчетные методы в физической химии / В.М. Смоляков // Межвузовский тематический сборник научных трудов. – Калинин: КГУ, 1988. – С. 39-68.
8. **Смоляков, В.М.** [ $C_{60}$ ] и [ $C_{70}$ ]-фуллерены: формулы симметрии для генерирования экзоэдральных изомеров замещения / В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов // IV Международная научная конференция по математическому моделированию: труды конференции, Москва (27 июня - 1 июля 2000 года). – М.: МГТУ «Станкин», 2000. – Т. II. – С. 238-242.
9. **Смоляков В.М.** Генерация изомеров экзоэдрального замещения фуллера [  $C_{60}$  ] / Смоляков В.М., Соколов Д.В., Нилов Д.Ю. // VIII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»: тезисы докладов, Кисловодск (14-19 сентября 2008 года). – Кисловодск, 2008. – С. 287-289.
10. **Смоляков, В.М.** [ $C_{60}$ ]- [ $C_{100}$ ] – фуллерены: генерация изомеров замещения на основе вершинной, реберной и граневой дифференциации / В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов, Д.М. Федин // Перспективные материалы. – 2008. – Специальный выпуск № 6. – Часть I. – С. 173-180.
11. **Смоляков, В.М.** [ $C_{76}$ ]-Фуллерены: перечисление изомеров замещения на основе вершинной, реберной и граневой дифференциации / В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов, В.В. Гребешков // XI Международная конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов»: тезисы докладов, Ялта, Украина (25-31 августа 2009). – Ялта, 2009. – С. 462-465.
12. **Смоляков, В.М.** [ $C_{60}$ ] – [ $C_{80}$ ] – фуллерены: перечисление изомеров замещения и методы расчета термодинамических свойств. Часть I / В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов, В.В. Гребешков, Д.М. Федин // X Китайско-Российский Симпозиум «Новые материалы и технологии»: Журнал «Rare materials and technology. Volume 28», Дзясинь, Китай (20-30 октября 2009 года). – Дзясинь, Китай, 2009. – С. 626-629.
13. **Смоляков, В.М.** [ $C_{60}$ ] – [ $C_{80}$ ] – фуллерены: перечисление изомеров замещения и методы расчета термодинамических свойств. Часть II / В.М. Смоляков, Д.В. Соколов,

Д.Ю. Нилов, В.В. Гребешков, Д.М. Федин // X Китайско-Российский Симпозиум «Новые материалы и технологии»: Журнал «Rare materials and technology. Volume 28», Дзясинь, Китай (20-30 октября 2009 года). – Дзясинь, Китай, 2009. – С. 630-636.

14. **Smolyakov, V.M.** [ $C_{72}$ ] – fullerene: enumeration of substitution isomers based on the vertex, edge and facial differentiation / V.M. Smolyakov, D.V. Sokolov, D.Yu. Nilov, V.V. Grebeshkov, V.V. Bolshakov // XXIX Workshop on Geometrical Methods in Physics: conference proceedings, Białowieza, Poland. 27 June–3 July 2010. – New York: American Institute of Physics, 2010. – P. 163-167.

15. **Smolyakov, V.M.** [ $C_{76}$ ] – fullerene: enumeration of substitution isomers based on the vertex, edge and facial differentiation / V.M. Smolyakov, D.V. Sokolov, D.Yu. Nilov, V.V. Grebeshkov, D.M. Fedin // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems – II. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. – 2011. – V. 2. – P. 381-388.

16. **Смоляков, В.М.** Карбометаллические производные борводородов и  $C\{2H\}D\{5d\}$ : перечисление изомеров замещения / В.М. Смоляков, Д.Ю. Нилов, Д.В. Соколов, В.В. Гребешков // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 2. – С. 316-322.

17. **Смоляков, В.М.** Карбометаллические производные борводородов  $C_{1v}$  и  $C_{5v}$ : перечисление и идентификация изомеров замещения и схема расчета свойств  $C_{5v}$  на основе чисел треугольника / В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов, В.В. Гребешков // Журнал структурной химии. – 2013. – Т. 54. – № 1. – С. 57-65.

18. **Meier, M.S.** Efficient preparative separation of  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . Gel permeation chromatography of fullerenes using 100% toluene as mobile phase / M.S. Meier, V.P. Selegue // The Journal of Organic Chemistry. – 1992. – V. 57. – I. 6. – P. 1924.

19. **Kolesov, V.P.** Enthalpies of combustion and formation of fullerene  $C_{60}$  / V.P. Kolesov, S.M. Pimenova, V.K. Pavlovich et al. // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1996. – V. 28. – I. 10. – P. 1121-1125.

20. **Пименова С.М.** Об энтальпии образования фуллера  $C_{70}$  / Пименова С.М., Колесов В.П., Волков Ю.А., Давыдов В.Я., Тамм Н.Б., Мельханова С.В. // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. – № 11 – С. 1937-1941.

21. **Нилов, Д.Ю.** Построение графовых моделей расчета свойств изомеров замещения базисных структур на основе аддитивности энергетических вкладов / Д.Ю. Нилов, В.М. Смоляков // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 5. – С. 819-825.

22. **Смоляков, В.М.** Термохимические расчеты: учебное пособие / В.М. Смоляков, Ю.Г. Папулов, В.П. Левин. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 1991. – 78 с.

УДК 669.539.620

## ОБЪЕМНОЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

В.В. Столяров

*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН  
101990, Россия, Москва, Малый Харитоньевский пер., 4  
vlstol@mail.ru*

**Аннотация:** Статья посвящена краткому обзору деформационных методов измельчения структуры объемных образцов титановых сплавов, имеющих различную природу. Приводятся типичные микроструктуры сплавов в наноструктурном и ультрамелкозернистом состоянии.

**Ключевые слова:** микроструктура, деформация, прокатка, прессование, ковка.

### 1. Введение

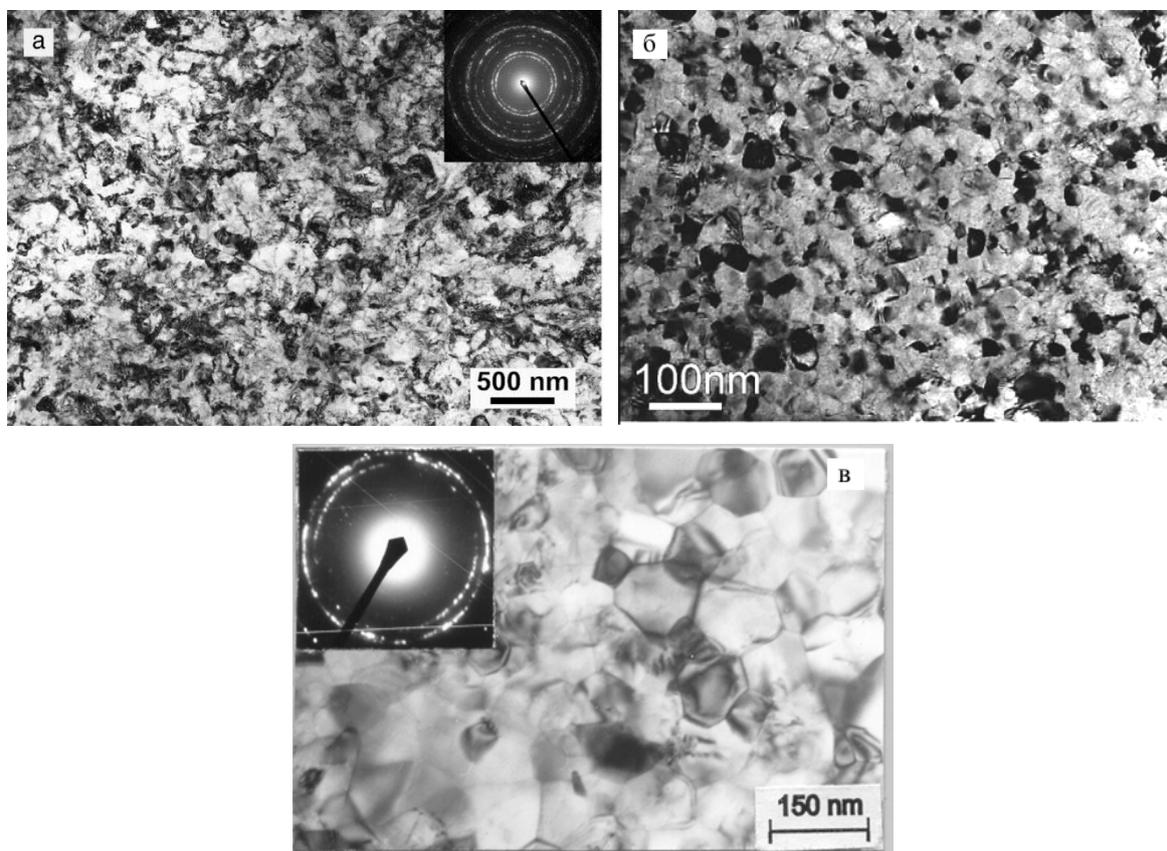
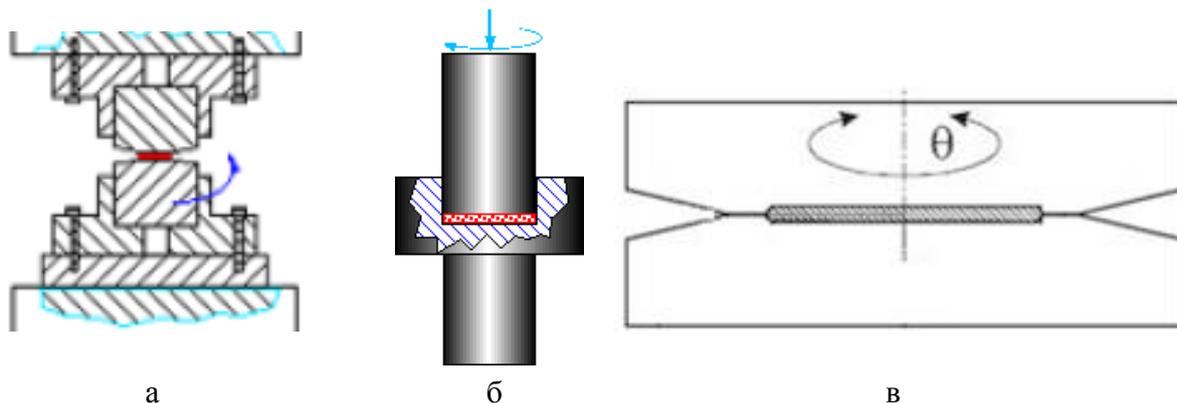
Особенностью рассматриваемых ниже методов является деформационная природа механизмов измельчения структуры. В [1] подробно рассмотрены схемы и режимы объемного наноструктурирования (НС) с использованием методов интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) и равноканального углового прессования (РКУП), а также всестороннейковки и винтовой экструзии. Поскольку для разных по природе материалов техника наноструктурирования имеет свои особенности, то ниже описываются эти и другие развиваемые методы применительно к титановым сплавам. Кроме объемных методов наноструктурирования представлен поверхностный метод упрочнения и измельчения структуры, также основанный на деформационном воздействии.

### 2. Объемные и поверхностные методы наноструктурирования

#### 2.1. Интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением

Идея применения деформации кручением под высоким гидростатическим давлением и создания соответствующей аппаратуры была реализована в [2], где отмечено, что напряжения течения стремятся к насыщению и сильно повышаются с увеличением гидростатического давления. Схемы метода представлены на рис. 1. Применение разных схем ИПДК обусловлено различной исходной пластичностью материала и сохранением целостности образца. Для титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и *TiNi* ввиду их достаточно высокой исходной пластичности в методе ИПДК большая часть образцов деформируется по схеме (см. рис. 1а) при комнатной температуре, скорости деформации  $3\text{ с}^{-1}$  и давлении  $5\text{ ГПа}$ . Для более хрупких материалов, для сохранения целостности образцов при больших накопленных деформациях применяется схема с максимально

возможным давлением 12 ГПа (см. рис. 1 б). При необходимости использования максимальных монотонных или циклических деформаций для большего измельчения структуры и аморфизации образца можно переходить от простой схемы (см. рис. 1 а) к более сложным схемам (см. рис. 1 б, 1 в). В настоящее время метод ИПДК позволяет получать образцы  $\varnothing 20 \times 1$  мм при давлении до 5-6 ГПа и реверсировании по направлению вращения образца. Температура деформирования может варьироваться в интервале 500–600°C.



Вид микроструктур подтверждает, что сплавы после ИПДК имеют НС (см. рис. 2 б) или УМЗ (см. рис. 2 а, 2 в) состояния.

## 2.2. Равноканальное угловое прессование

Для получения массивных образцов из титановых сплавов с УМЗ структурой развит метод РКУП, схема которого для случая  $\Phi = 90^\circ$  показана на рис. 3 а. Метод РКУП характеризуется большим количеством параметров, определяющих качество, структуру и свойства получаемых образцов. К таким параметрам относятся исходное структурное состояние материала, угол  $\Phi$ , температура, скорость и степень деформации, а также маршрут прессования (см. рис. 3 б, 3 в).

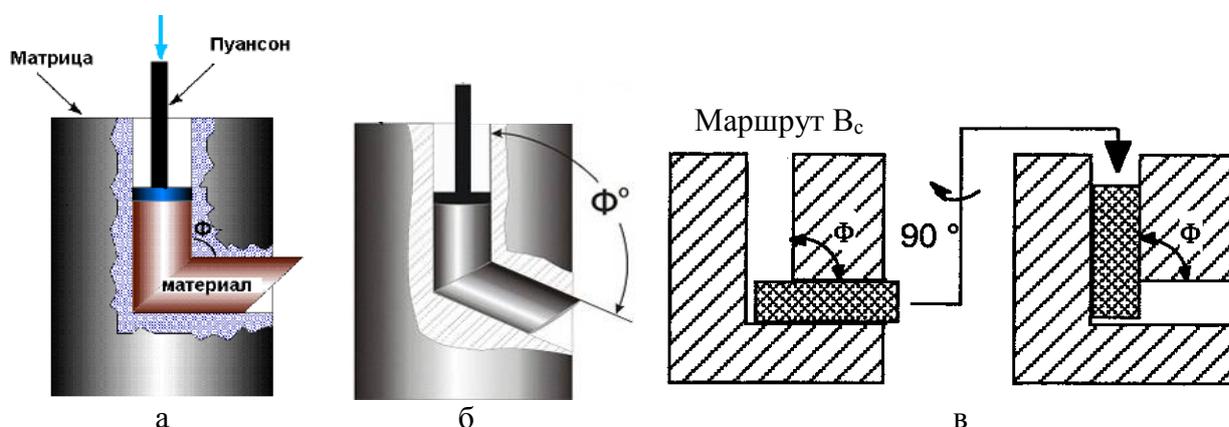


Рис. 3. Схемы и маршрут РКУП, а -  $\Phi = 90^\circ$ ; б -  $\Phi = 110^\circ$ ; в -  $V_c$ .

Для всех титановых сплавов структурное состояние перед прессованием выбирается хорошо отожженным, а в случае  $TiNi$  сплава проводится гомогенизация с последующей закалкой на твердый раствор с температур  $700-800^\circ C$ . Для менее прочного сплава ВТ1-0 угол  $\Phi = 90^\circ$ , а для более прочных и менее пластичных сплавов ВТ6 и  $TiNi$   $\Phi = 110-135^\circ$  (см. рис. 3 б). Для большинства разных материалов маршрут РКУП выбирается  $V_c$ . Контролируя и варьируя основные параметры и режимы, возможно получение регламентированной структуры.

В результате исследования структуры, механических свойств и качества поверхности образцов, прессованных по разным маршрутам, экспериментально были найдены оптимальные форма и геометрия каналов прессования, число циклов ( $N = 8$ ), ориентация заготовки перед каждым последующим прессованием, температура прессования, которая, например, для ВТ1-0 находится в интервале  $250-450^\circ C$ . Способы получения УМЗ титановых заготовок из сплавов ВТ1-0,  $TiNi$  и др. методом РКУП были запатентованы и широко применяются в различных отраслях промышленности [3-5]. Комплексный подход к развитию метода РКУП

позволил разработать технологический процесс получения объемных цилиндрических заготовок  $\varnothing 20-40$  мм и длиной 100–200 мм из сплавов ВТ1-0, *TiNi*, ВТ6 с УМЗ структурой (см. рис. 4) и высоким уровнем механических свойств.

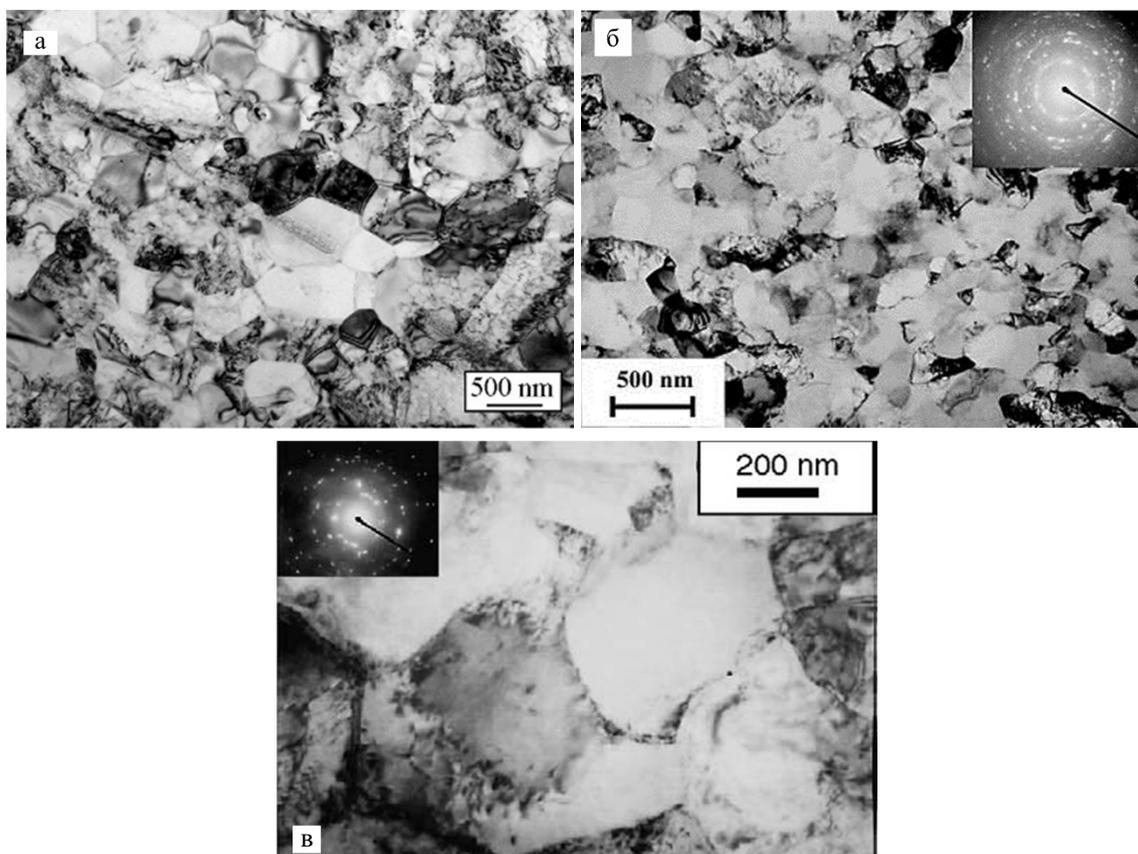


Рис. 4. Микроструктура сплавов после 8 циклов РКУП: а – *Grade-2*, 450°C, б – *TiNi*, 450°C, в – *Ti-64*, 700°C.

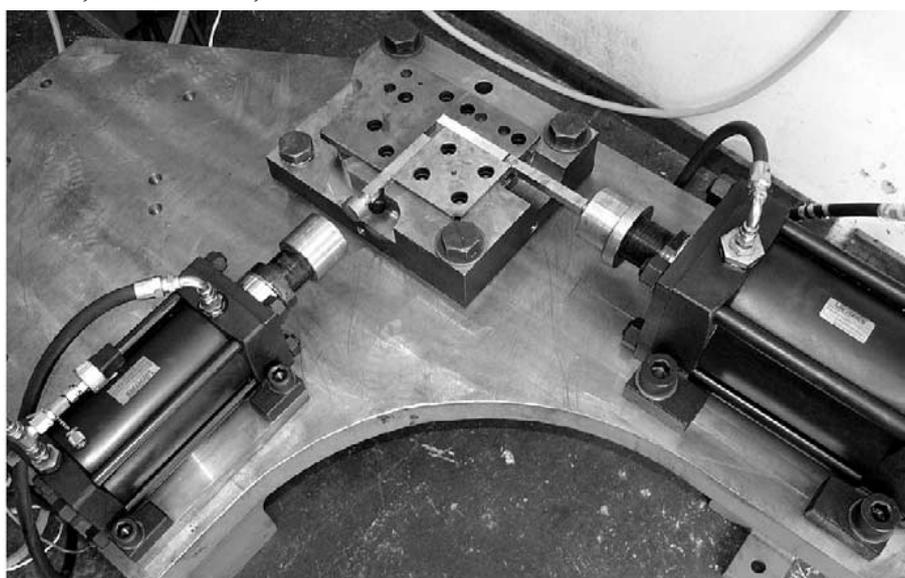


Рис. 5. РКУП оснастка с противодавлением.

Одним из эффективных технологических элементов для РКУП хрупких материалов является противодействие, которое способствует получению цельных, без трещин заготовок и повышению механических свойств. Впервые оно было применено для алюминиевых сплавов [6] с использованием горизонтальной оснастки (см. рис. 5). Отметим, что метод РКУП не ограничивается его применением в лабораторных исследованиях. Примеры разработки технологий получения разнообразных полуфабрикатов на основе метода РКУП подробно представлены в [7].

### 2.3. Всесторонняя изотермическая ковка

Метод РКУП обычно осуществляется при относительно низких температурах ( $< 550^{\circ}\text{C}$ ), что связано с допустимой рабочей температурой материала оснастки. Для малопластичных и высокопрочных материалов часто используют метод многократной всесторонней изотермической ковки [8], лабораторная схема которой представлена на рис. 6.

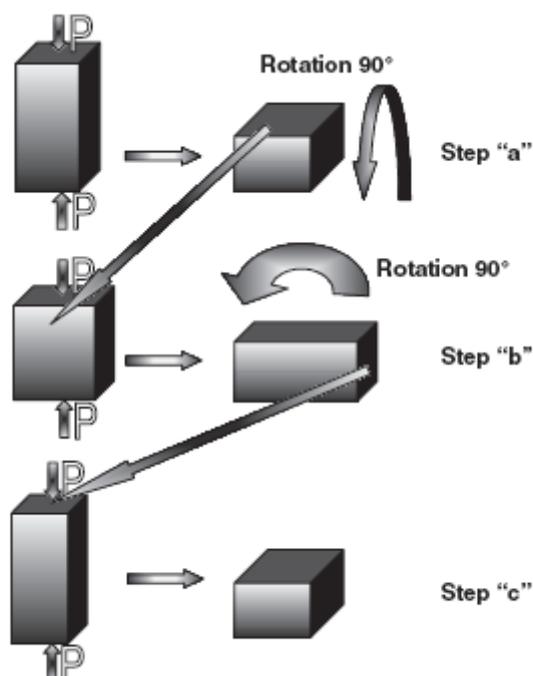


Рис. 6. Схема трех циклов осадки со сменой оси деформации [9].

Метод заключается в свободной осадке цилиндрического или призматического образца на плоских бойках с многократной сменой оси деформации при скорости деформации  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  и последовательном снижении температуры в интервале  $(0,2 - 0,5)T_m, K$ . При каждой температуре производится от 3 до 6 шагов со сменой оси деформации, после чего выполняется отжиг для снятия напряжений. Исследование процесса формирования УМЗ структуры данным методом было выполнено на сплавах ВТ1-00, ВТ8, ВТ6. Показано, например, что в температурной

области  $400 - 500 (< 0,5T_m)$  в чистом титане ВТ1-00 в результате развития динамической рекристаллизации формируется УМЗ структура со средним размером зерен  $0,1 - 0,5 \text{ мкм}$  [10].

Для получения заготовок титана в наноструктурном состоянии метод многостороннейковки был модифицирован так, что одноосное прессование осуществляли в стесненных условиях (см. рис. 7) в специально изготовленной пресс-форме.

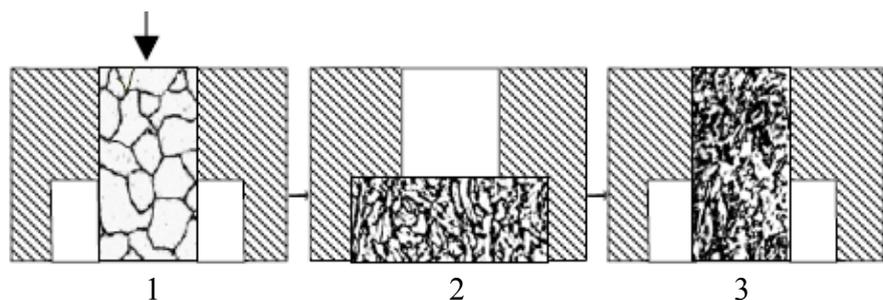


Рис. 7. Схема многократного одноосного прессования со сменой оси деформации: 1 – исходная заготовка, 2 – после первого цикла прессования, 3 – повторение циклов прессования.

#### 2.4. Винтовая экструзия

Метод винтовой экструзии (ВЭ), предложенный в работе [11] отличается от известных методов напряженно-деформированным состоянием в образце, а также технологическими возможностями применения (см. рис. 8).

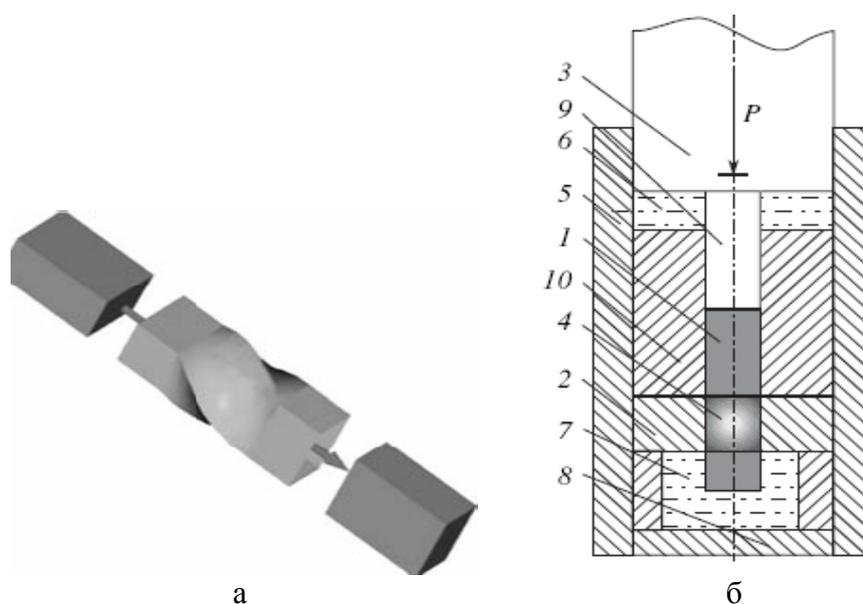


Рис. 8. Схема винтовой экструзии (а) и установки (б): 1 – образец, 2 – винтообразная вставка, 3 – пуансон, 4 – схематический винтовой канал, 5 – контейнер, 6 и 7 – камеры высокого давления, 8 – клапан, 9 – стержень, 10 – промежуточный вкладыш.

ВЭ позволяет аккумулировать большие деформации в металлах, заметно измельчать их микроструктуру и может быть реализована в установках гидроэкструзии для получения прецизионных длинномерных профилей разной формы (прутки, трубы, сверла и др.). Однако она может приводить к появлению сильной нежелательной анизотропии, например, в чистом титане. Применение последующей прокатки позволяет существенно снизить степень анизотропии, вызванной ВЭ.

## 2.5. Электропластическая деформация

Использование методов интенсивной пластической деформации, таких как ИПДК, РКУП, многосторонняя ковка, винтовая экструзия приводит к измельчению структуры сплавов, однако не применимо для получения длинномерных ультрамелкозернистых заготовок тонкого сечения.

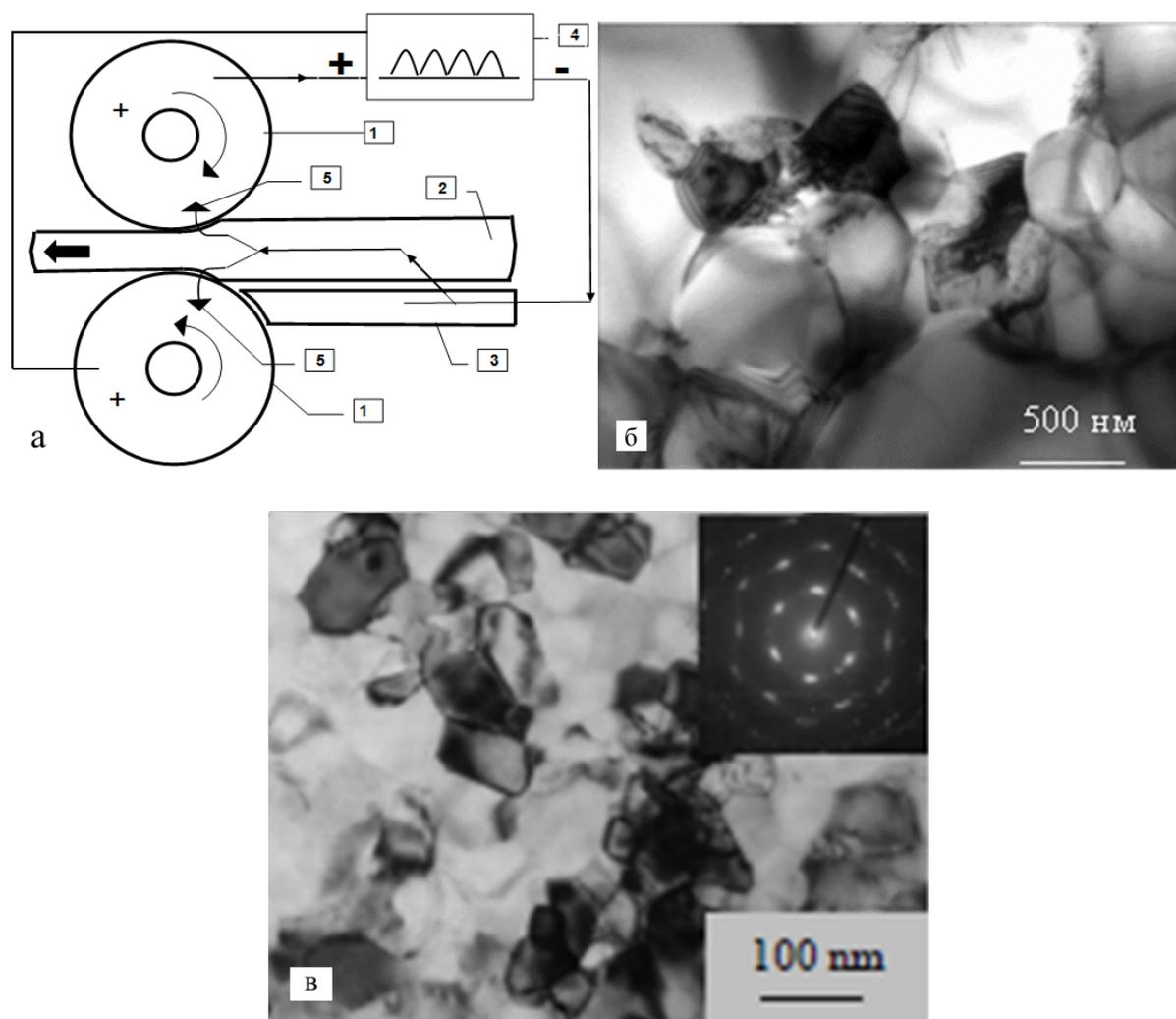


Рис. 9. Схема подвода тока (а) и вид микроструктур сплавов ВТ6 (б) и  $TiNi$  (в) после ЭПП: 1 – валки, 2 – образец, 3 – подающий стол, 4 – ГИТ, 5 – направление тока.

Наибольшим потенциалом для этой цели обладает метод электропластической прокатки (ЭПП), впервые использованный сначала для наноструктурирования титанового сплава на основе  $TiNi$  [12], а затем для измельчения структуры сплавов ВТ6 и  $Ti-64$  [13]. Метод и схема ЭПД, как способ измельчения микроструктуры в длинномерных заготовках тонкого сечения титановых сплавов различной природы, запатентован [14, 15] и показан на рис. 9 на примере электропластической прокатки.

Многоходовая ЭПП проводится в плоских валках или ручьевых калибрах при комнатной температуре с постоянной скоростью прокатки 50 мм/с при регулируемом разовом обжатии по сечению образца. Плотность ( $10-1000$  А/мм<sup>2</sup>), частота ( $500-1000$  Гц) и длительность ( $10-1000$  мкс) импульса тока регулируются генератором и поддерживаются постоянными в процессе прокатки. Импульсный ток от генератора (4) подводится отрицательным полюсом к подающему столу (3) и через образец (2) передается на валки (1). От положительного полюса на валках ток передается обратно к генератору. Поскольку пропускание тока сопровождается тепловым эффектом, то при ЭПД возможен нагрев образцов, величина которого будет зависеть от параметров и режима импульсного тока.

Теоретические и экспериментальные оценки, выполненные для сплава  $TiNi$  показали, что в результате совместного действия деформации и тока при однородном распределении тепла по объему максимальная температура на поверхности образца  $T_{max} \ll T_r$  (где  $T_r$  – температура рекристаллизации). Так, например, при прокатке или растяжении с током  $T_{max}$ , измеренная чувствительным тепловизором, составляет соответственно,  $200-250^\circ\text{C}$  и  $40-50^\circ\text{C}$ . Это позволяет отнести ЭПД к теплой или даже холодной деформации.

## 2.6. Ультразвуковая поверхностная обработка

Объемные методы наноструктурирования приводят к формированию однородной микроструктуры и равномерных механических свойств по сечению образца. Однако в практике часто появляется необходимость в создании градиентных структур, с высокой прочностью в поверхностных слоях и высокой пластичностью в сердцевине. В этой связи развитие методов наноструктурирования поверхностных слоев относится к одной из приоритетных задач науки о материалах. Способы упрочнения поверхности детали ультразвуковой обработкой (УЗО) известны достаточно давно, однако их разработки применительно к созданию наноструктур на поверхности материалов появились относительно недавно [16, 17].

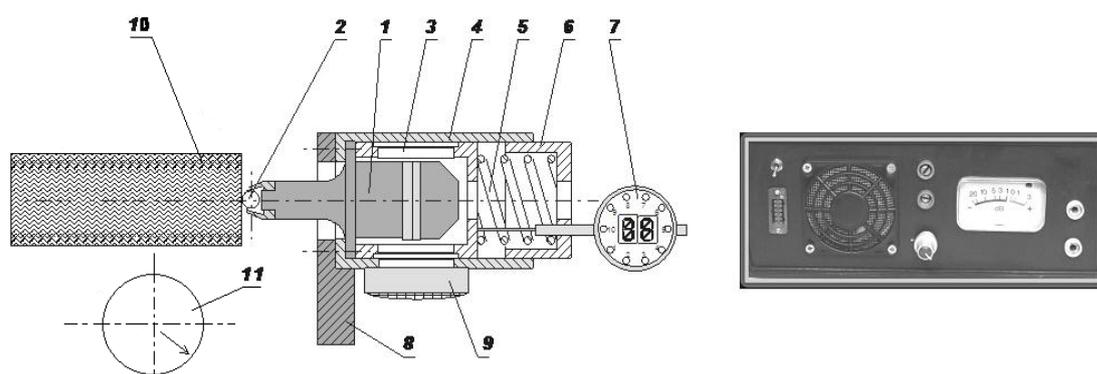


Рис. 10. Установка УЗВУ: 1 – ультразвуковой излучатель (УЗИ), 2 – индентор, 3 – втулка, 4 – корпус устройства, 5 – пружина, 6 – резьбовой стакан, 7 – индикатор часового типа, 8 – сменный кронштейн, 9 – вентилятор, 10 – обрабатываемая деталь, 11 – вид деформируемой поверхности материала.

В процессе УЗО резанием или выглаживанием поверхностного слоя материала происходит его пластическое деформирование. При этом изменяется как геометрия (чистота) самой поверхности, так и структура тонких поверхностных и приповерхностных слоев материала, в которых возникают слои упорядоченных наноструктур (см. рис. 11). В ИМАШ РАН совместно с ЗАО НТГ «Авторезонанс» разработано и изготовлено устройство ультразвукового выглаживания и упрочнения (УЗВУ) поверхности деталей (см. рис. 10), обрабатываемых на токарных, фрезерных и строгальных станках. УЗВУ содержит авторезонансный генератор мощностью  $P=100\text{ Вт}$ . Генератор соединяется с ультразвуковым излучателем 1 (УЗИ) кабелем. На рабочем конце УЗИ установлен инструмент 2 для выглаживания, представляющий собой шар диаметром 5–10 мм. Сам УЗИ закреплён на втулке 3, имеющей возможность линейно перемещаться, в корпусе 4 устройства.

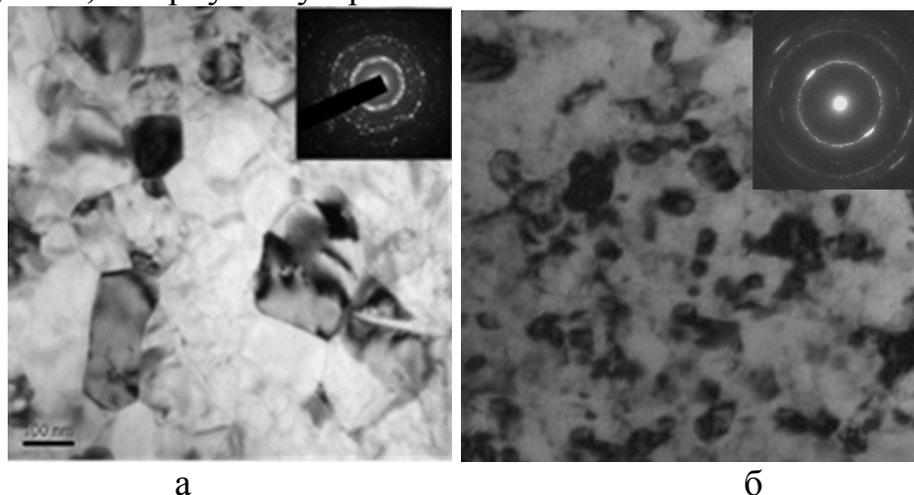


Рис. 11. Микроструктура с картиной микродифракции приповерхностного слоя сплавов VT1-0 (а) и  $TiNi$  (б), обработанных методом УЗО.

### 3. Выводы

В заключении отметим, что для исследованных сплавов наименьший размер структурных элементов может быть получен только методом ИПДК. Кроме перечисленных методов ИПД, являющихся многоциклическими, к настоящему времени разработаны десятки других, особенностью которых является непрерывность процесса, что позволяет их рассматривать как потенциал для практического применения. Наиболее известными из них являются Accumulative Roll Bonding (ARB), Conshearing Process, Continuous Confined Strip Shearing, ECAP-Conform, поперечно-винтовая прокатка.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-08-12222-а).*

### Библиографический список:

1. **Валиев, Р.З.** Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
2. **Бриджмен, П.У.** Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П.У. Бриджмен. – М.: Изд-во «Иностранная литература», 1955. – 444с.
3. **Патент 6399215 США.** Ультрамелкозернистый титан для медицинского применения / Р.З. Валиев, В.В. Столяров, В.В. Латыш, Г.И. Рааб, Ю.Т. Жу, Т.С. Лове. – № 6, 399, 215 США МКИЗ; заявл. 28.03.2000; опубл. 04.06.2002.
4. **Патент 2175685 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C1, C22F1/18, B21J5/00.** Способ получения ультрамелкозернистых титановых заготовок / Р.З. Валиев, В.В. Столяров, В.В. Латыш, Г.И.Рааб; заявитель и патентообладатель Уфимский государственный авиационный технический университет. – № 2000120100/02; заявл. 27.07.2000; опубл. 10.11.2001, Бюл. № 17. – 4 с.
5. **Патент 2266973 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C1 C22F1/18//C22K1:00.** Способ получения ультрамелкозернистых сплавов с эффектом памяти формы / В.В. Столяров, Р.З. Валиев, В.Г. Пушкин, Е.А. Прокофьев, Г.И. Рааб, С.Д.Прокошкин, С.Д. Добаткин, Д.В. Гундеров, Л.И. Юрченко, И.Ю. Хмелевская, И.Б.Трубицина; заявитель и патентообладатель Уфимский государственный авиационный технический университет. – № 2004117387/02; заявл. 07.06.2004; опубл. 27.12.2005, Бюл. № 36. – 3 с.
6. **Stolyarov, V.V.** Ultrafine-grained  $Al-5\text{wt.}\%Fe$  alloy processed by ECAP with backpressure / V.V. Stolyarov, R. Lapovok, I.G. Brodova // Materials Science and Engineering. – 2003. – A 357. – P. 159-167.
7. **Рааб, Г.И.** Развитие научных основ технологий интенсивной пластической деформации и создание оборудования по схеме РКУП для получения УМЗ металлических полуфабрикатов: автореферат дисс... докт. тех. наук : 05.03.05 / Рааб Георгий Иосифович. – М.: ГОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», 2009. – 36 с.
8. **Zherebtsov, S.V.** Production of submicrocrystalline structure in large-scale  $Ti-6Al-4V$  billet by warm severe deformation processing / S.V. Zherebtsov, G.A. Salishchev, R.M.

Galeyev, O.R. Valiakhmetov, S.Yu. Mironov, S.L. Semiatin // Scripta Materialia. – 2004. – V. 51. – I. 12. – P. 1147-1151.

9. **Zherebtsov, S.** Mechanical properties of  $Ti-6Al-4V$  titanium alloy with submicrocrystalline structure produced by severe plastic deformation / S.V. Zherebtsov, G.A. Salishchev, R. Galeyev, K. Maekawa // Materials Transactions. – 2005. – V. 46. – № 9. – P. 2020-2025.

10. **Салищев, Г.А.** Формирование субмикроструктурной структуры в титане при пластической деформации и ее влияние на механические свойства / Г.А. Салищев, О.Р. Валиахметов, Р.С. Галеев, С.П. Малышева // Металлы. – 1996. – № 4. – С. 86-91.

11. **Бейгельзимер, Я.Е.** Новые схемы накопления больших пластических деформаций с использованием гидроэкструзии / Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, В.Г. Сынков // Физика и техника высоких давлений. – 1999. – Т. 9. – № 3. – С. 109-111.

12. **Столяров, В.В.** Интенсивная электропластическая деформация сплава  $TiNi$  / В.В. Столяров, У.Х. Угурчиев, И.Б. Трубицына, С.Д. Прокошкин, Е.А. Прокофьев // Физика и техника высоких давлений. – 2006. – Т. 16. – № 4. – С. 48-51.

13. **Семендеева О.В.** Микроструктура и деформируемость сплава ВТ6, подвергнутого электропластической прокатке / О.В. Семендеева, Н.В. Учеваткина, В.В. Столяров // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 8. – С.20-23.

14. **Патент 2367712 Российская Федерация, МПК С2, С22F11/10, С22F1/18, В82В3/00** . Способ получения наноструктурных сплавов титан-никель с эффектом памяти формы / В.В. Столяров, Г.Ж. Сахвадзе, В.С. Святкин, У.Х. Угурчиев, С.Д. Прокошкин, И.Б. Гуртовая, И.Ю. Хмелевская; заявитель и патентообладатель Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук . – № 2007134718/02; заявл. 19.09.2007; опубл. 20.09.2009, Бюл. № 26. – 3 с.

15. **Патент 2367713 Российская Федерация, МПК С2, С22F1/18, С22F1/10.** Способ обработки ультрамелкозернистых сплавов титан-никель с эффектом памяти формы / В.В. Столяров, Г.Ж. Сахвадзе, У.Х. Угурчиев , Д.В. Гундеров, Е.А. Прокофьев; заявитель и патентообладатель Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук . – № 2007133039/02; заявл. 03.09.2007; опубл. 20.09.2009, Бюл. № 26. – 3 с.

16. **Лесюк, Е.А.** Комбинированное воздействие электропластической прокатки и ультразвуковой обработки на сплав  $TiNi$  / Е.А. Лесюк, В.В. Столяров // Технология металлов. – 2011. – № 8. – С. 33-38.

17. **Столяров, В.В.** Роль внешних воздействий в наноструктурных титановых сплавах / В.В. Столяров // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 1. – С. 108-113.

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАССЛОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В КАПИЛЛЯРАХ

Н.П. Углеv, С.Н. Углеv

*ПНИПУ, Пермский национальный исследовательский политехнический университет*

*614990, Пермь, Комсомольский пр., 29*

*ООО «КЦН «Матрица»», 614016, Пермь, ул. Куйбышева, 47*

*ouglev@mail.ru*

**Аннотация:** Разработана математическая модель процесса расслоения металлических расплавов в капиллярах, удовлетворительно описывающая большинство экспериментальных данных. В основу модели положено барометрическое уравнение Л.Д. Ландау для распределения частиц двух сортов в гравитационном поле, а также кинетическое уравнение массообмена первого порядка.

**Ключевые слова:** *расслоение, кластеры, барометрическая формула, поверхностное течение.*

### 1. Введение

Одним из малоизученных свойств металлических расплавов является их способность к достаточно быстрому частичному расслоению при выдержке их в вертикальных или наклонных капиллярах. Кривая распределения концентраций компонентов асимптотически приближается к предельному значению, определяемому барометрическим распределением кластеров металлов [1,2].

Как показывает анализ возможных механизмов расслоения, простые механические теории, основанные на атомно-кластерном строении жидкого металла, не в состоянии объяснить этот эффект. В связи с этим, в ряде работ, опубликованных ранее [3-5], нами был предложен специальный механизм расслоения, предполагающий перенос вещества вдоль капилляра в пределах одноатомного межфазного слоя (и внутри объёма жидкого металла по межблоковым зазорам одноатомной толщины) атомами компонентов расплава, находящимися в особом D-состоянии, характеризующимся отсутствием силового взаимодействия между ними и окружающими атомами.

Оба вышеуказанных предположения положены в основу формальной математической модели процесса расслоения, представленной ниже.

### 2. Математическая модель

Математическое выражение для барометрического распределения атомов двух сортов в гравитационном поле (1) ранее было предложено Л.Д. Ландау [6]. Оно более удобно для процедуры расчёта, чем уравнение И.В. Гаврилина [2], однако нуждается в некоторой модификации:

$$c = c_0 \exp \left\{ -\frac{gh}{RT} \left( \mu_1 - \frac{\mu_2 v s_1}{v s_2} \right) \right\}. \quad (1)$$

Здесь  $c$  – концентрация тяжёлого компонента (мольная доля) на высоте  $h$  в образце,  $c_0$  – концентрация раствора при высоте  $h = 0$ ,  $v s_1$  и  $\mu_1$  – молекулярный объём и масса молекулы растворённого вещества (тяжёлого компонента),  $v s_2$  и  $\mu_2$  – молекулярный объём и масса молекулы растворителя соответственно.

При образовании группировок одноименных атомов в объёме металла с кратностями ассоциации  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , молекулярные массы и объёмы этих «кластеров» могут быть найдены по выражениям:

$$M_1 = \alpha_1 \mu_1, \quad M_2 = \alpha_2 \mu_2, \quad V S_1 = \alpha_1 v s_1, \quad V S_2 = \alpha_2 v s_2. \quad (2)$$

В первом приближении можно принять  $\alpha_1 = \alpha_2$ . В этом случае значение  $c_0$  из (1) является концентрацией «тяжелых» кластеров при высоте  $h = 0$ , обозначаемая далее как  $C_{okl}$ , которая может быть найдена из материального баланса:

$$C_{klo} = \frac{\alpha_1 C_{klo} \beta z}{RT \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\alpha_1 \beta z}{RT} \right) \right]}, \quad (3)$$

где  $C_{klo} = \frac{\alpha_2 c_e}{\alpha_2 c_e + \alpha_1 (1 - c_e)}$ ,  $\beta = gH \left( \mu_1 - \frac{\mu_2 v s_1}{v s_2} \right)$ ,  $z = 10^{-3}$  если  $\mu_1$  и  $\mu_2$  выражены в г/моль,  $c_e$  – мольная доля тяжелого компонента в исходном образце,  $H$  – полная высота распределения (высота расплава в вертикальном капилляре), м.

Концентрация тяжелых «кластеров»  $C_{kli}$  на высоте  $h_i$  будет, соответственно, описываться уравнением (4), аналогичному (1):

$$C_{kli} = C_{okl} \cdot \exp \left( \frac{-z \alpha_1 g h_i}{RT} \cdot \left( \mu_1 - \frac{\mu_2 v s_1}{v s_2} \right) \right). \quad (4)$$

И, наконец, равновесная концентрация исходного тяжелого компонента № 1 для  $i$ -ой высоты (счёт снизу) будет равна:

$$c_{1si} = \frac{\alpha_1 C_{kli}}{\alpha_1 C_{kli} + \alpha_2 (1 - C_{kli})}. \quad (5)$$

«Движущей силой» процесса массообмена в общем случае является разность химических потенциалов, которая в данном случае может быть заменена разностью концентраций вещества в исходном образце  $C_{fact}$  (сначала постоянной по высоте) с его теоретической (виртуальной) концентрацией  $C_{теор}$ , описываемой барометрическим уравнением. Процессы

массообмена подобного рода хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{dm}{d\tau} = dFY(C_{teor} - C_{fact}). \quad (6)$$

Здесь  $dF = \pi D \cdot dh$  – дифференциал поверхности образца,  $Y$  – коэффициент массопереноса. Таким образом, динамика расслоения, может быть описана следующей системой уравнений:

Количество молей перенесенного тяжелого компонента  $\Delta n_{1i}$  в нижней части капилляра из фазы двумерной плёнки  $s$  в фазу трехмерного образца  $f$  в первом приближении может быть записано в виде уравнения:

$$\Delta n_{1i} = (c_{1si} - c_{1fi}) 2\pi r \frac{H}{N} Y \Delta \tau, \quad (7)$$

где  $r$  – радиус капилляра,  $N$  – число элементарных ячеек по высоте образца  $H$ , на которое разбивается при численном расчете весь образец,  $c_{1s}$  – теоретическая равновесная концентрация компонента 1,  $c_{1f}$  – средняя текущая концентрация в объёме образца,  $\Delta \tau$  – выбранный интервал суммирования, сек.

Величина встречного потока второго компонента является линейно зависимой от количества первого и может быть вычислена на основании уравнения неразрывности, видоизменённого для двумерного потока с учетом того, что площадь двумерной пленки, находящейся в межфазном объёме, должна оставаться неизменной. В связи с этим можно записать соотношение:

$$\Delta n_{2i} = \frac{-\Delta n_{1i} (vs_1)^{2/3}}{(vs_2)^{2/3}}. \quad (8)$$

Очевидно, что при изменении состава в  $i$ -ой ячейке образца возникает дефект объёма, который может быть вычислен по выражению:

$$def_i = v_1 \Delta n_{1i} + v_2 \Delta n_{2i}, \quad (9)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – мольные объёмы компонентов в фазе образца  $f$ .

Для любой  $i$ -ой элементарной расчетной ячейки полный дефект объёма является суммой дефектов всех предыдущих ячеек:

$$Def_i = \sum_1^i def_i. \quad (10)$$

В этом случае за каждый расчетный цикл  $\Delta \tau$  концентрация тяжелого компонента в каждой  $i$ -ой ячейке изменится, и станет равной:

$$c_{1fi} = \frac{A_i}{A_i + A_{2i}}, \quad (11)$$

где  $A_i = m_{1i} + \Delta n_{1i} - m_{1i} \frac{N}{\pi r^2 H} Def_i + m_{1i-1} \frac{N}{\pi r^2 H} Def_{i-1}$ ,

$$A_{2i} = m_{2i} + \Delta n_{2i} - m_{2i} \frac{N}{\pi r^2 H} Def_i + m_{i-1} \frac{N}{\pi r^2 H} Def_{i-1}. \quad (12)$$

Здесь  $m_{1i}$  и  $m_{2i}$  – количество молей компонентов в  $i$ -ой ячейке перед началом каждого цикла.

Величины коэффициентов переноса определяются подбором из условия наилучшего соответствия результатам динамических экспериментов. В тоже время они достаточно слабо влияют на характер равновесного распределения, поскольку расчетные данные приближаются к экспериментальным асимптотически, и при длительности процесса более 2 часов их влияние уже незначительно.

### 3. Некоторые результаты вычислений

На рис. 1-5 представлены результаты расчёта для некоторых сплавов олова по [1, 2]. Степень ассоциации атомов в кластерах  $\alpha_1$  подбирали из условия максимального приближения расчётных и экспериментальных результатов. Во всех случаях было принята величина  $\alpha_1 = 16600$ , что соответствует кубическому кластеру с ребром 25–26 атомов.

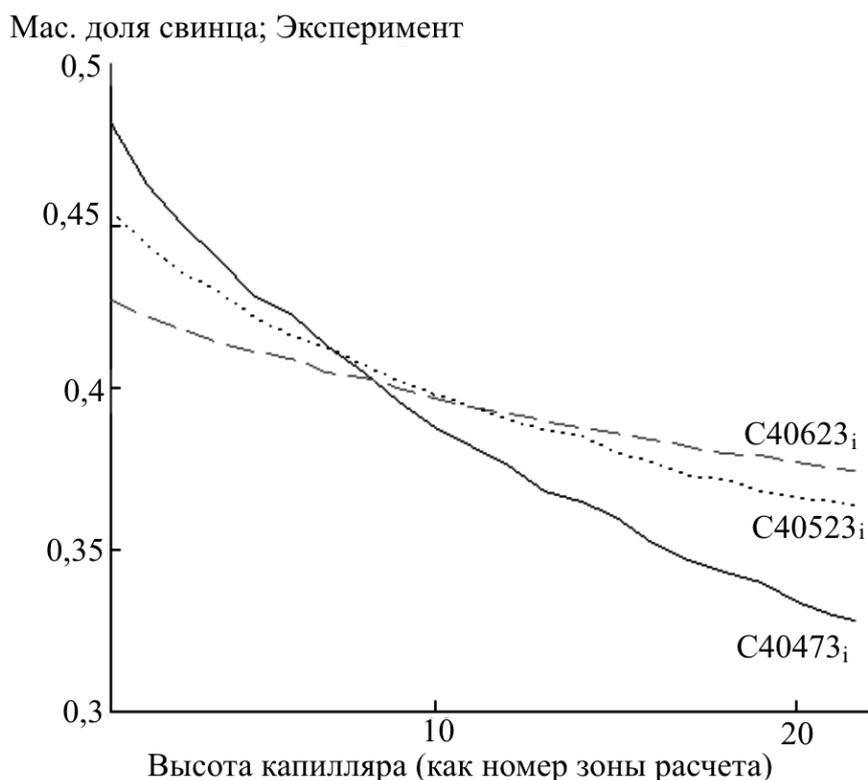


Рис. 1. Экспериментальные данные: массовая доля свинца (вертикальная ось) от высоты капилляра (горизонтальная ось). Радиус капилляра – 1 мм, высота капилляра – 0,22 м, содержание свинца в исходном сплаве – 40% мас., длительность эксперимента – 60 мин, для температур – 473K, 523K, 623K, число расчётных ячеек – 22.

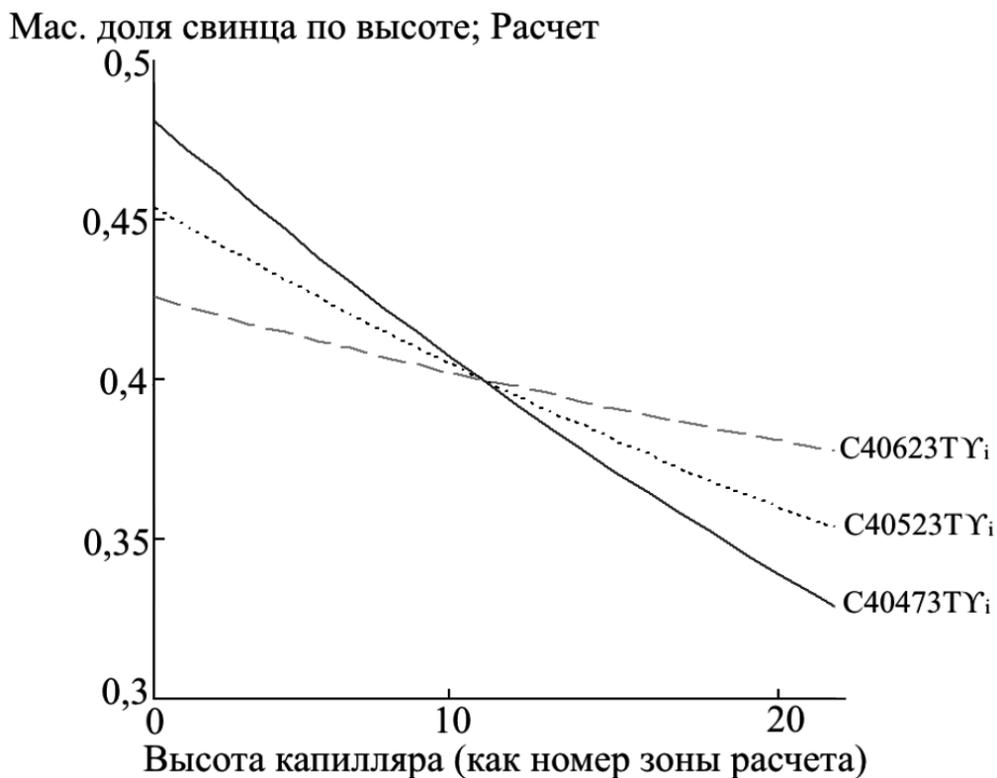


Рис. 2. Расчёт по модели.

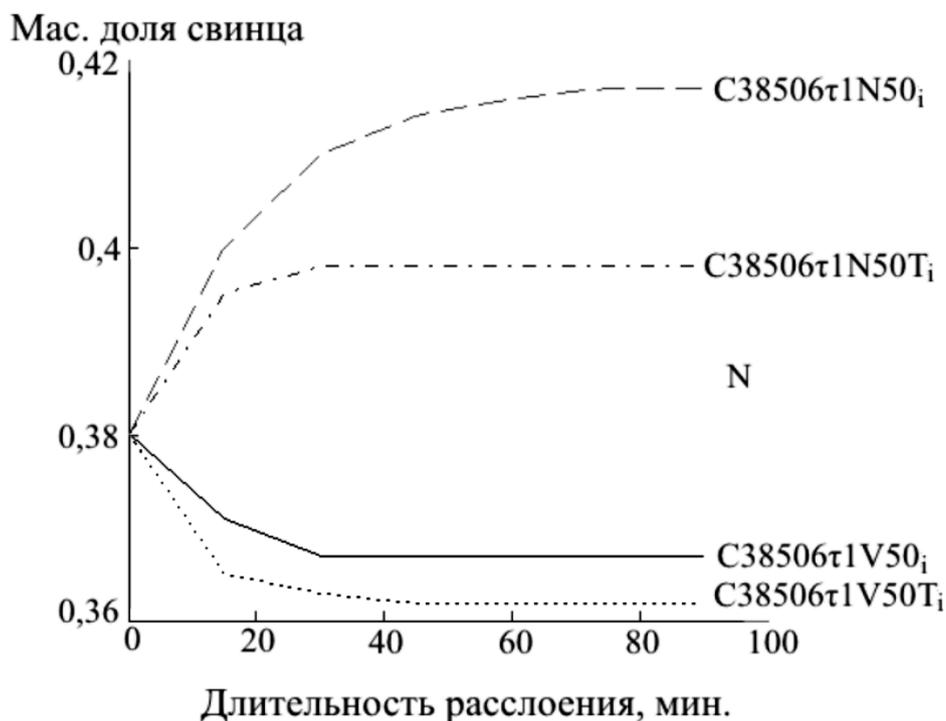


Рис. 3. Динамика расслоения сплава олово +38% мас. свинца по концам капилляра при температуре 506K, радиус капилляра – 1 мм, высота капилляра – 50 мм. В идентификаторах: V – верх капилляра, N – низ капилляра, T – теоретические зависимости. По вертикальной оси – содержание свинца, мас. доля; по горизонтальной оси – длительность расслоения, мин.

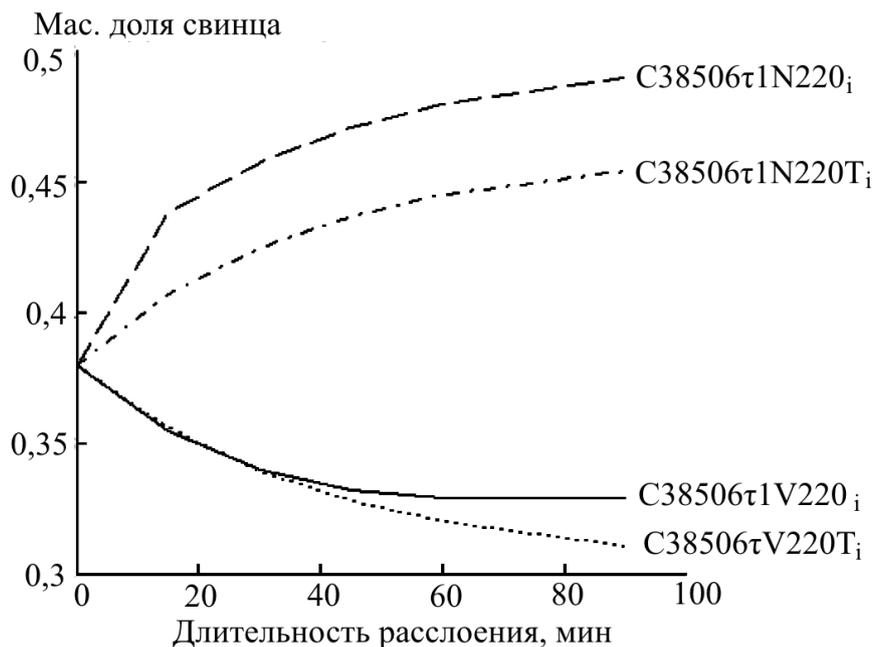


Рис. 4. То же, при высоте капилляра 220 мм.

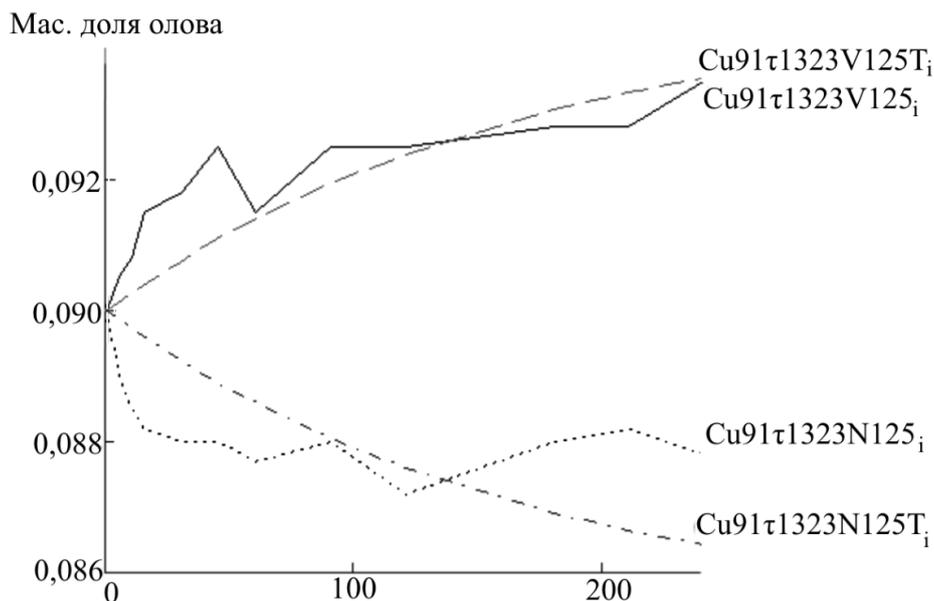


Рис. 5. Динамика расслоения расплавов олово +91% мас. меди по концам капилляра при 1323K. Высота капилляра – 60 мм, радиус капилляра – 1,25 мм.

#### 4. Обсуждение результатов

В целом можно отметить удовлетворительное совпадение расчётных и экспериментальных результатов, что подтверждает адекватность принятой модели расслоения металлов в капиллярах. В то же время существующие численные отклонения указывают на необходимость её совершенствования. Одним из направлений улучшения результатов, по нашему мнению, должно быть исправление исходной формулы (1),

которая получена в приближении слабых растворов. Принятое нами предположение о равенстве коэффициентов ассоциации компонентов (2) также является источником ошибок модели. Кроме того, как при использовании формулы Л.Д. Ландау, так и выражения (6), необходимо учесть распределение кластеров по размерам, которое, по-видимому, существует.

Дальнейшее развитие теории должно, также, предусматривать корректное вычисление значений коэффициентов массопереноса из физико-химических данных по расплавам индивидуально для компонентов, что позволит учесть несимметричность результатов по расслоению, проявляющуюся при сравнении процессов в верхней и нижней частях капилляра (см. рис. 3, 4).

## **5. Выводы**

1. Использование барометрической формулы позволяет оценить размеры кластеров металлов, обеспечивающих равновесное распределение концентрации компонентов при расслоении металлов в капиллярах.
2. Разработана математическая модель процесса расслоения металлических расплавов в капиллярах, позволяющая адекватно описать как равновесное распределение металлов, так и динамику расслоения.

## **Библиографический список:**

1. **Гаврилин, И.В.** О ликвации в жидких эвтектических сплавах / И.В. Гаврилин, Т.Б. Фролова, В.П. Захаров // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 3. – С. 191-193.
2. **Гаврилин, И.В.** Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов / И.В. Гаврилин // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 66-73.
3. **Углев, Н.П.** Анализ возможных механизмов частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах / Н.П. Углев // 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, 2013. – Вып. 5. – С. 333-342.
4. **Углев, Н.П.** Механизм частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах / Н.П. Углев // 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, 2013. – Вып. 5. – С. 343-352.
5. **Углев, Н.П.** О центрифугировании металлических расплавов / Н.П. Углев // Известия АН СССР. Металлы. – 1987. – № 2. – С. 45-46.
6. **Ландау, Л.Д.** Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Часть 1. – Издание 5-е. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2001. – 616 с.

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЛАСТЕРОВ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

Н.П. Углев

ООО «КЦН «Матрица»», 614016, Пермь, ул. Куйбышева, 47

ouglev@mail.ru

**Аннотация:** Проведено исследование эффекта наследования кластерной структуры в жидком металлическом расплаве в диапазоне 730–230°C. Показано, что размер кластеров металла при охлаждении и выдержке в течение двух часов не успевает увеличиться до нового равновесного значения, что указывает на кинетические затруднения при массообмене его с окружающим расплавом. Этот результат косвенно указывает на существование у кластера чёткой границы раздела от окружающей среды.  
**Ключевые слова:** *расплавы металлов, кластер, барометрическое распределение, расслоение в капилляре, наследование структуры.*

### 1. Динамический кластер

Одним из проявлений кластерной структуры металлических расплавов, по-видимому, является эффект частичного расслоения при выдержке их в вертикальных или наклонных капиллярах из инертного материала [1, 2]. И.В. Гаврилин предположил, что функциональное распределение концентрации компонентов по высоте капилляров для бинарных смесей связано с барометрическим распределением кластеров разного сорта, что позволило вычислить размеры предполагаемых структур. Они оказались в согласии с другими методами оценки этих структурных элементов [3].

Считается, что кластеры являются динамическими структурами, не имеющими чётких границ, и находятся в термодинамическом равновесии с остальным расплавом за счёт непрерывного обмена атомами, в связи с чем им должно быть присуще свойство статистического распределения по размерам, а также зависимость размера от термодинамических параметров, в частности, температуры [4].

Средний равновесный размер кластера может быть вычислен по данным о расслоении в капиллярах: температуре, высоте капилляра и достигнутому перепаду концентрации при использовании формулы Л.Д. Ландау, выведенной для смеси атомов двух сортов [5], которая допускает некоторую модификацию, необходимую для вышеуказанной цели.

$$\alpha(\Delta c, T) = \frac{1000RT \ln\left(\frac{c_0 - \Delta c}{c_0}\right)}{gH\left(\mu_1 - \frac{\mu_2 v_1}{v_2}\right)}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень ассоциации в кластере (количество составляющих атомов « $\alpha$ » принимается одинаковым для обоих компонентов),  $\Delta c$  – достигнутый

в эксперименте равновесный перепад концентрации по концам капилляра (мол. доли),  $\mu_1, \mu_2$  – молекулярные массы тяжёлого и легкого компонентов, соответственно, (г/моль),  $v_1, v_2$  – мольные объёмы компонентов,  $H$  – высота капилляра (м),  $c_0$  – мольная доля тяжелого компонента при  $H = 0$ . Расчёт  $\alpha$  проводится итерационным методом по значениям  $\alpha$  и  $c_0$ .

На рис. 1 приведена зависимость размера кубического кластера от температуры, полученная по результатам эксперимента [1] в предположении, что равновесное распределение практически достигнуто. Эти результаты соответствуют современным взглядам на природу металлических расплавов, предполагающих подобную сильную зависимость размеров кластеров от температуры [4]. Таким образом, следует ожидать, что при более высоких температурах размер этих образований будет ещё меньше.

Количество атомов на ребре кубического кластера

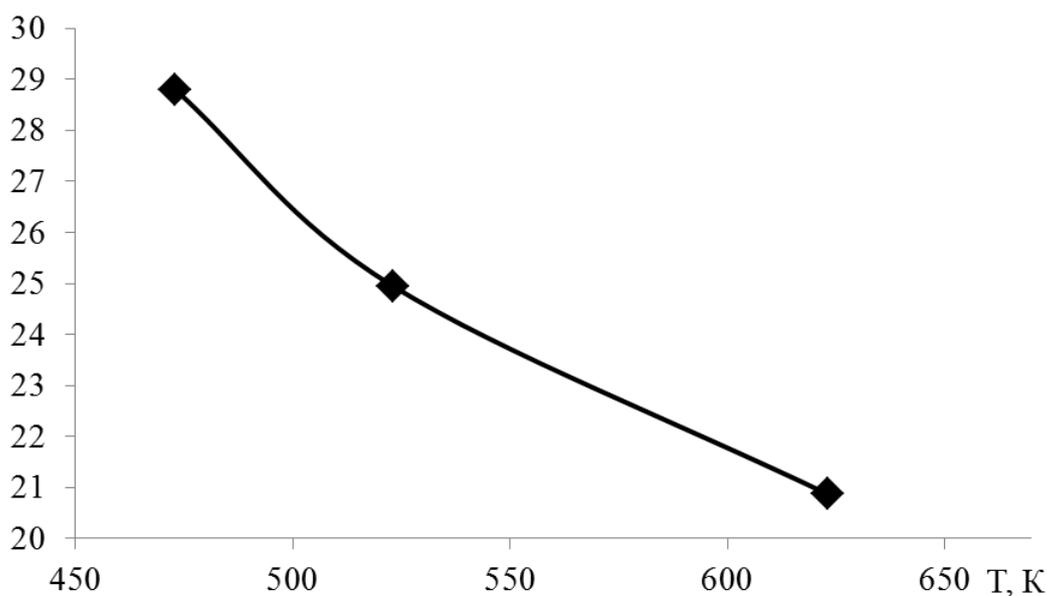


Рис. 1. Размер кластеров для сплава Sn + 40% мас Pb. Длительность выдержки в вертикальном капилляре 60 мин [1].

В связи с достаточно высокой объёмной концентрацией компонентов и предполагаемого отсутствия у кластеров границы раздела с окружающей средой, при изменении температуры сплава следует ожидать быстрого перестроения равновесного размера кластера за счёт обмена атомами с его окружением и практического отсутствия временного или температурного гистерезиса его размеров из-за кинетических затруднений. Экспериментальная проверка этого предположения представлена ниже.

## 2. Методика эксперимента

Тигель с расплавом  $Sn + 40\% \text{ масс } Pb$  под герметичной крышкой выдержали 30 минут при температуре  $730^\circ C$ , после чего за 3–4 сек. перенесли его в расплавленном состоянии в предварительно разогретую до  $230^\circ C$  шахтную печь, где расплав охладился до этой температуры. После вскрытия и осторожного перемешивания заполнили расплавом (самотёком, за счёт всасывания) два U-образных капилляра разной длины (см. рис. 2). Таким образом, образцы были приготовлены без захода в твёрдое состояние. После удаления тигля шахтная печь с капиллярами была наклонена под углом  $49^\circ$  и выдержана с образцами 120 мин при температуре  $230^\circ C$ .

Расслоение в наклонном капилляре проходит значительно быстрее, чем в вертикальном [2], поэтому в конце эксперимента сплавы были гарантировано ближе к равновесному состоянию, чем в вышеуказанном эксперименте сравнения (см. рис. 1). Анализ состава полученных металлических образцов по длине проводили рентгенофлюоресцентным методом по предварительно построенному калибровочному графику с погрешностью не более  $0,1\% \text{ мас.}$  Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

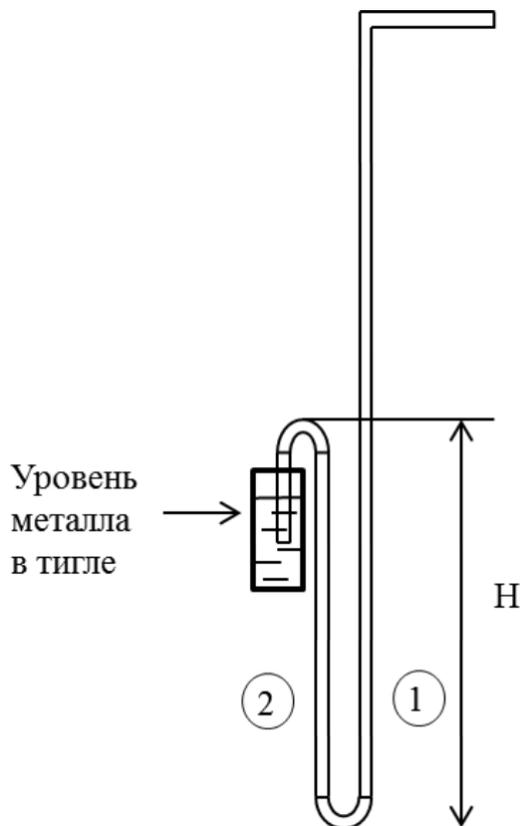


Рис. 2. Схема заполнения капилляра.

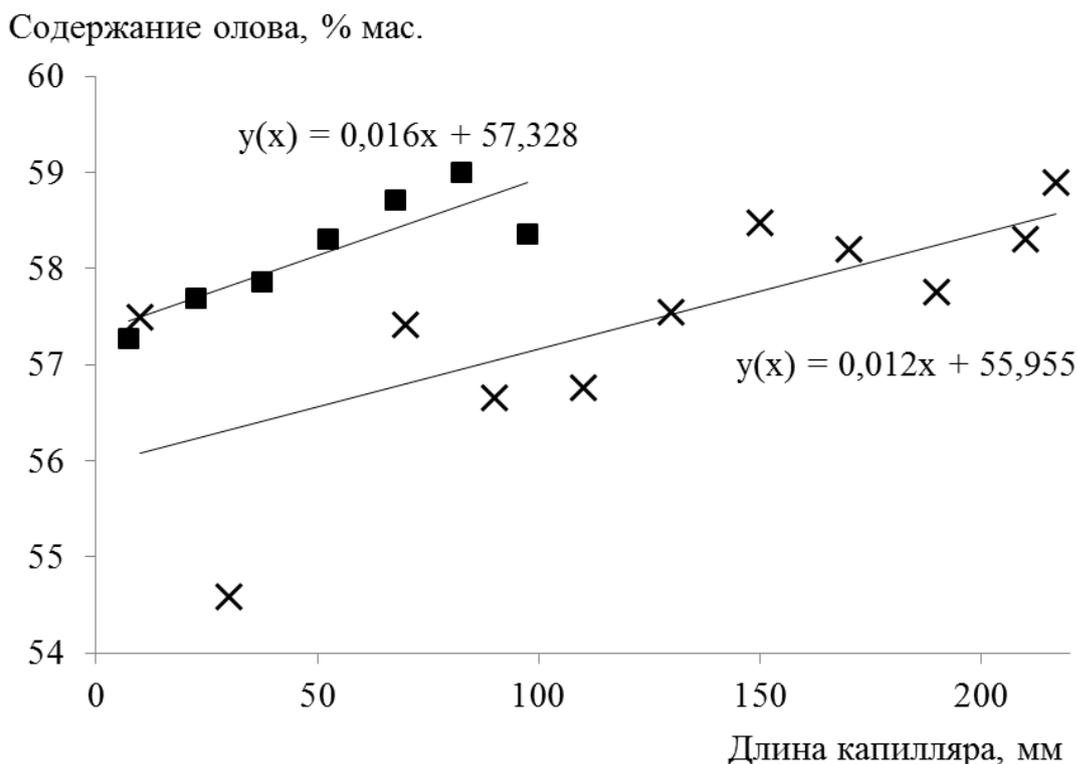


Рис. 3. Распределение олова в колене (■ – короткий капилляр, × – длинный капилляр).  
Функции  $y(x)$  – линейные аппроксимации данных.

### 3. Обсуждение результатов

При вычислении размеров кластеров по формуле (1) для наклонных капилляров учитывается не длина капилляра (см. рис. 3), а его проекция на вертикальную ось, совпадающая с направлением силы тяжести. Вычисленный размер кубического кластера для короткого капилляра соответствует 16,7 атома; для длинного капилляра – 15,3 атома, среднее значение – 16. В то же время по данным И.В. Гаврилина (см. рис. 1) этот размер при 503К должен быть в пределах 25–26 атомов. Таким образом, по-видимому, кластер в металле при охлаждении расплава не принимает равновесного значения при новой температуре даже за 2 часа. Это указывает на существование кинетических затруднений при массообмене кластера с окружающей средой.

Вероятнее всего, по нашему мнению, кластеры не являются статистически размытыми объектами, а имеют чёткую границу раздела от окружающей среды, если формула (1) в данной интерпретации отражает реальную действительность. Ранее к аналогичному выводу пришел П.С. Попель [6].

Результаты настоящего эксперимента позволяют, также, усомниться и в наличии распределения кластеров металлов по размерам – по нашему мнению, все кластеры имеют достаточно близкие параметры, – на это

дополнительно указывает и возможность практически точного описания распределения концентрации компонентов с помощью простого барометрического уравнения Л.Д. Ландау [5].

#### **4. Выводы**

1. Сплавы олова со свинцом обладают способностью наследовать структуру, приобретённую при высоких температурах.
2. Повышение температуры расплава приводит к уменьшению размеров кластеров в жидких металлах.
3. Вероятно, кластеры в жидких металлах не являются статистически размытыми объектами, а имеют чёткие границы раздела от окружающей среды.

#### **Библиографический список:**

1. **Гаврилин, И.В.** О ликвации в жидких эвтектических сплавах / И.В. Гаврилин, Т.Б. Фролова, В.П. Захаров // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 3. – С. 191-193.
2. **Углев, Н.П.** Анализ возможных механизмов частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах / Н.П. Углев // 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, 2013. – Вып. 5. – С. 333-342.
3. **Гаврилин, И.В.** Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов / И.В. Гаврилин // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 66-73.
4. **Павлов, В.В.** О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевания / В.В. Павлов. – Екатеринбург: Издательство УГГУ, 1997. – 386 с.
5. **Ландау, Л.Д.** Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Часть 1. – Издание 5-е. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2001. – 616 с.
6. **Попель, П.С.** Коллоидная и примесная микронеоднородность жидких металлических растворов: дисс...д-ра физ-мат. наук: 01.04.14 / Петр Станиславович Попель. – Свердловск: УПИ, 1988. – 409 с.

УДК 546.791;542.942

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКОМПЛЕКСОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ  
ВАЛЕНТНОСТИ В АЦЕТОНЕ С ДМСО**

Д.С. Умрейко, Е.В. Вилейшикова, А.П. Зажогин, А.И. Комяк, С.Д. Умрейко  
*Белорусский государственный университет*  
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4  
*zajogin\_an@mail.ru*

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

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

Катализаторы и каталитические технологии являются структурно-образующей основой современной химической, нефтехимической и многих других отраслей промышленности. Эффективностью катализаторов определяется уровень энергетических, материальных и капитальных затрат, экология производства, конкурентоспособность продукции. Известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и два эффективнее других технических усовершенствований. Так, в работе [1] выполнены исследования ураноксидных катализаторов, нанесенных на различные материалы, их физико-химических каталитических свойств в реакциях окисления метана, бутана и хлорбензола. Показано, что с повышением температуры термообработки до 1000°C активный компонент катализатора оксид урана, нанесенный на гранулированный  $Al_2O_3$ , переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления.

Многолетний мировой опыт изготовления таблетированного топлива для атомных станций выработал основные технологические приемы получения порошков оксидов урана. Однако, как отмечается в работе [2], производство порошков и керамических таблеток не становится проще, чем в годы его разработки. Связано это не только с тем, что свойства порошков очень сильно зависят от конструктивных особенностей используемого оборудования, но и с условиями конкурентной борьбы за рынки, требующие усовершенствования и удешевления технологий.

Как показали многочисленные исследования последних лет, установление закономерностей объединения атомов и молекул в наноразмерные кластеры, комплексы и агрегаты и умение контролировать

условия такого объединения позволят сформировать большое количество новых нано- и микроструктур с заданными свойствами. Наряду с развитием фундаментальных научных теорий данного направления, огромное значение имеет разработка практических способов производства наноразмерных материалов.

Разработка методов получения таких материалов требует знания процессов, происходящих внутри отдельных наноразмерных кластеров при изменении внешних (как физических, так химических) условий.

Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, что приводит к формированию ультрадисперсной структуры твердой фазы [3, 4]. 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. 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 обилие накопленного экспериментального материала в области исследования процессов комплексообразования иона уранила, многие важные стороны сложного по физико-химической природе процесса сольватации иона уранила в смесях растворителей остаются пока еще не совсем ясными и требуют всестороннего изучения. Прежде всего, это связано с тем, что при использовании смеси помимо взаимодействий между растворителями и ионом большую роль играет и взаимодействие между молекулами различных растворителей.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов фотохимического образования комплексов четырех- и пятивалентного урана при облучении растворов  $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$  в ацетоне (концентрация 0,45 М) с переменным соотношением ДМСО: уранил (от 0 до 7) при светодиодном облучении (430–450 нм) систем. Исследования проводились с помощью спектрофотометра РV производства СП «Солар ТИИ».

В качестве примера на рис. 1 приведены участки спектров электронного поглощения облученных систем уранилперхлорат-ацетон-ДМСО с разным соотношением ДМСО-уранил.

Как видно из приведенных спектров в области 500–850 нм происходят существенные изменения, свидетельствующие о том, что в полимере образуются нанокластеры соединений пяти- и четырехвалентного урана, образующихся в результате фотохимических превращений.

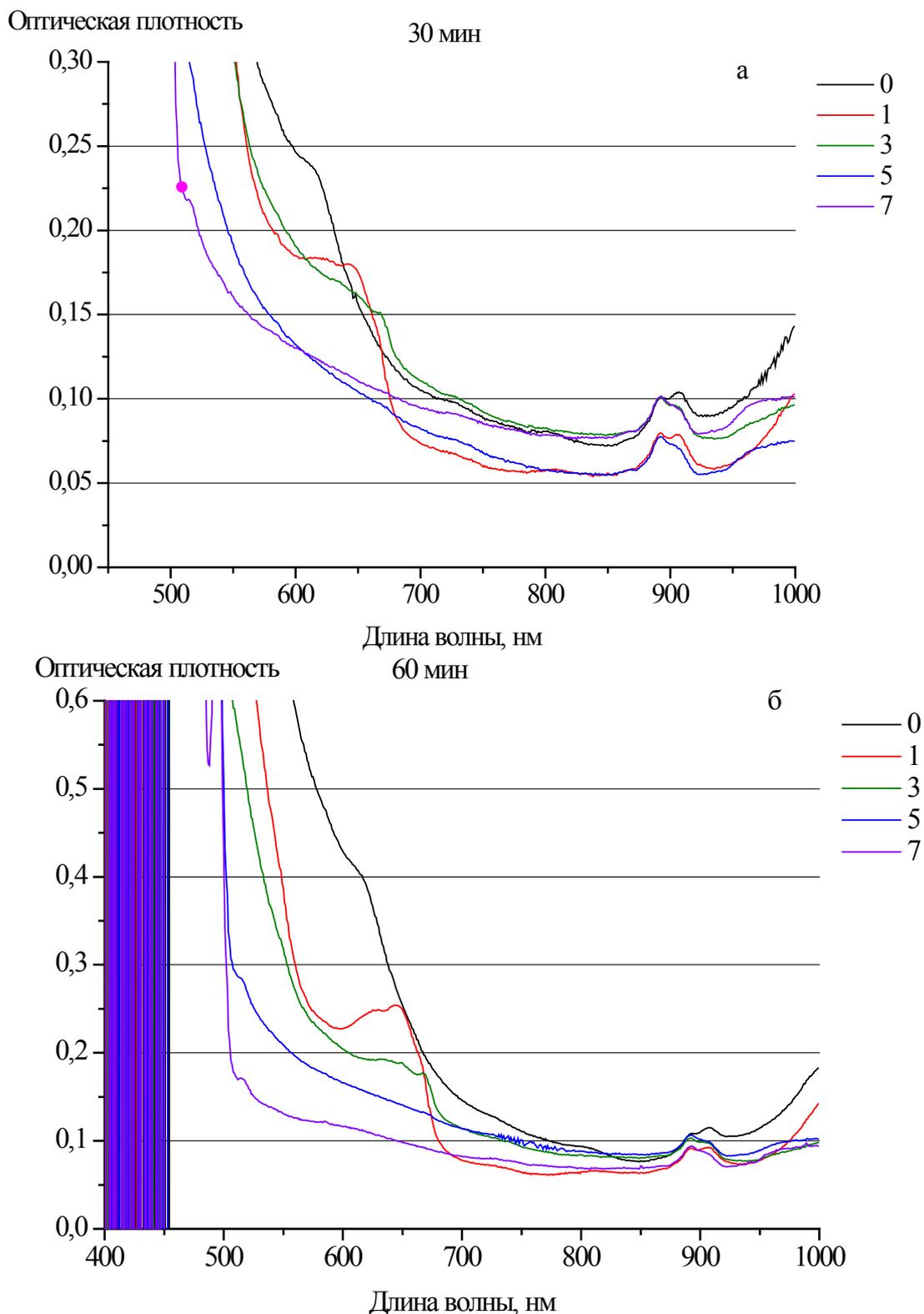


Рис. 1. Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон-ДМСО (в рамке соотношение ДМСО-уранил).

Из приведенных данных также видно, что по мере увеличения времени облучения интенсивность полос поглощения соединений пяти- и

четырёхвалентного урана пропорционально увеличивается, одновременно увеличивается и общий фон в коротковолновой области. В этой области лежат полосы поглощения практически все производных полимеризации ацетона.

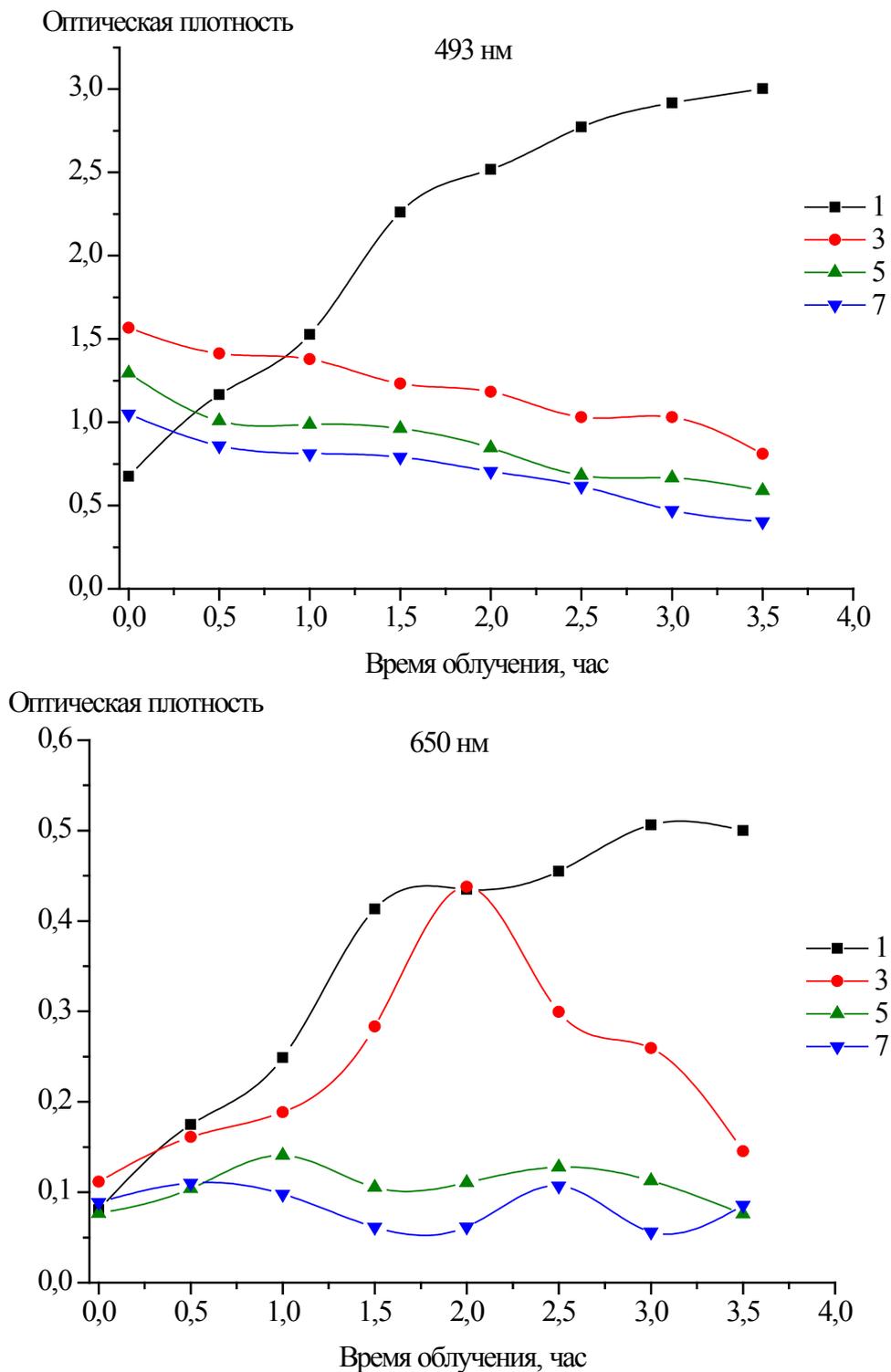


Рис. 2. Зависимость интенсивности полос 493 нм ( $UO_2^{2+}$ ) и 650 нм ( $U^{4+}$ ) от времени облучения.

Установлено, что при облучении упомянутых растворов в спектрах образцов без ДМСО и с добавкой его до трех молекул ДМСО на ион уранила раствор становится темно-коричневым и наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам четырех- и пентавалентного урана (область спектра 600–650 нм). То же касается и скорости образования комплексов четырехвалентного урана, которая пропорциональна времени облучения (см. рис. 2).

Оптическая плотность

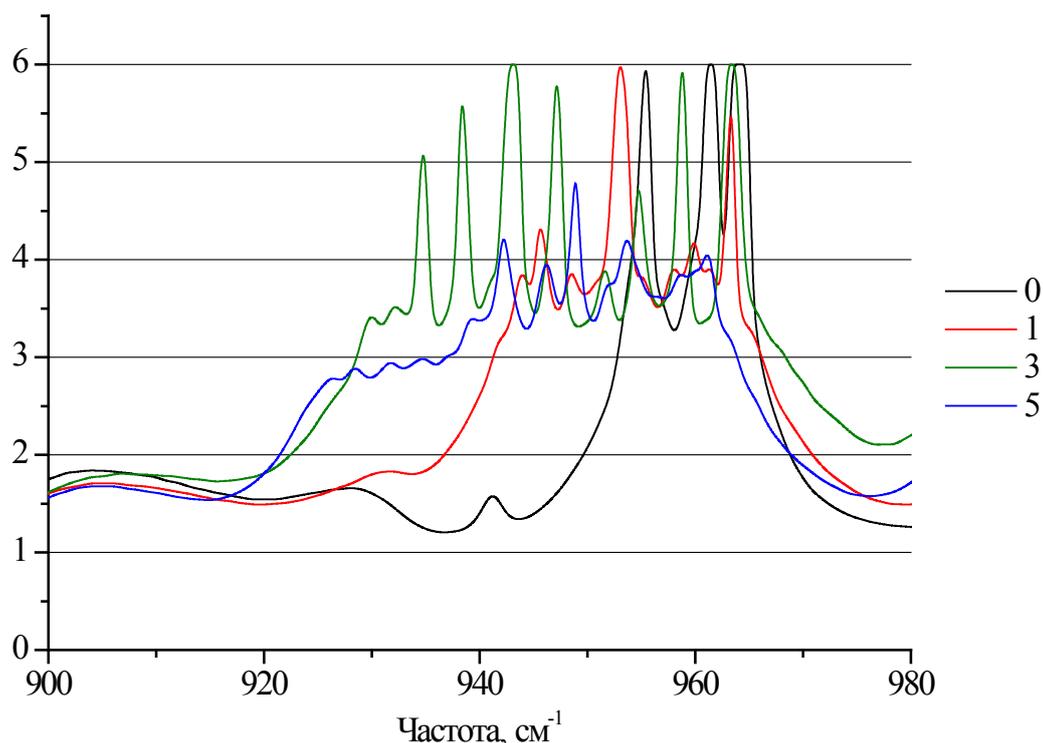


Рис. 3. Спектры ИК поглощения облученных растворов уранилперхлорат-ацетон-ДМСО.

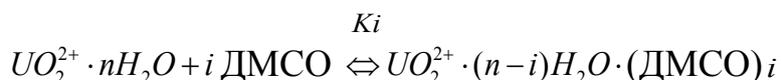
При хранении облученного раствора уранилперхлората в ацетоне происходит полимеризация раствора. Также меняются характеристики облученных растворов  $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$  с большим соотношением ДМСО-уранил. Образуется мелкодисперсный осадок комплексов четырех- и пентавалентного урана, при этом изменения цвета раствора не наблюдается. Характеристики облученных растворов 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 пентавалентного урана.

Аналогичные изменения наблюдаются и в ИК спектрах исследованных систем. Можно предположить, что замещение молекул

воды на ДМСО (учитывая их разную донорную способность) приведет к сдвигу фундаментальных частот  $U-O$ , указывая тем самым на преобразования комплекса. Их разнообразие увеличивается с ростом количества молекул заместителя. На рис. 3 приведена область спектра где лежат колебания  $U-O$  групп. Анализируя результаты, приведенные на рис. 3 видно, что наибольшее количество различных центров наблюдается в спектре с добавками трех молекул ДМСО на один уран. В дальнейшем ситуация стабилизируется и спектр упрощается.

Полученные закономерности качественно можно объяснить, используя явление селективной сольватации. Явление селективной сольватации, с одной стороны, существенно осложняет интерпретацию зависимостей от состава, а, с другой, позволяет более глубоко проникнуть в проявление природы межчастичных взаимодействий. Так, изучение сольватации ионов в бинарных смесях растворителей показывает, что соотношение содержания индивидуальных растворителей в сольватной оболочке может значительно отличаться от их соотношения в смеси растворителей. В случае катионов, растворенных в апротонных растворителях (ацетон и др.), второй координационной сферы уже нет. Молекулы, связанные в первой координационной сфере, уже не способны к дальнейшему взаимодействию с образованием соответствующей оболочки, имеющей разную степень организации по сравнению со всей массой растворителя.

На основе координационной модели ионной сольватации процесс замещения молекул одного компонента ( $H_2O$ ) на молекулы другого компонента (ДМСО) в координационной сфере катиона уранила при постепенном изменении состава смешанного растворителя рассматривается как обратимая реакция, состоящая из отдельных стадий, которая может быть описана уравнением:



где  $n$  – координационное число иона уранила в растворе равное 5,  $K_i$  – константа равновесия.

Для описания в количественной форме концентраций комплексов в случае взаимодействия перхлоратуранила с нейтральными лигандами мы использовали метод повторных испытаний [5], где концентрация комплекса  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot mH_2O \cdot nL$  рассчитывается по формуле:

$$P = m! / n!(m-n)! \cdot q^n (1-q)^{m-n} \cdot 100\%,$$

где  $m=5$  – число молекул воды присоединенных к иону уранила,  $n$  – число молекул нейтральных лигандов, присоединённых к иону уранила, от 1 до 5,  $q$  – отношение числа молекул нейтральных лигандов,

присоединенных к иону уранила, к числу молекул воды. Рассчитанные зависимости концентрации различных типов комплексов от относительной концентрации молекул ДМСО приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Концентрация (в %) комплексов в образцах уранилперхлората с различным содержанием нейтральных лигандов  $L$ , рассчитанная методом повторных испытаний

| Вид комплекса                        | Соотношение $UO^{2+}$ : ДМСО |     |     |     |     |     |
|--------------------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                      | 1:0                          | 1:1 | 1:2 | 1:3 | 1:4 | 1:5 |
| $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$          | 100                          | 32  | 8   | 1   |     |     |
| $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O \cdot L$  |                              | 41  | 26  | 8   | 1   |     |
| $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O \cdot 2L$ |                              | 20  | 34  | 23  | 5   |     |
| $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O \cdot 3L$ |                              | 5   | 23  | 34  | 21  |     |
| $UO_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O \cdot 4L$  |                              | 1   | 8   | 26  | 41  |     |
| $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5L$             |                              |     | 1   | 8   | 32  | 100 |

Анализируя полученные результаты, можно сделать предположение, что в процессе фотополимеризации ацетона преимущественно участвуют только комплексы уранилперхлората с пятью и четырьмя молекулами воды.

### 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. – № 5. – С. 544-553.
2. **Жиганов, А.Н.** Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива // А.Н. Жиганов, В.В. Гузеев, Г.Г. Андреев. – Томск: СТТ, 2002. – 326 с
3. **Курина, И.С.** Исследование свойств модифицированного диоксида урана / И.С. Курина, В.В. Попов, В.Н. Румянцев // Атомная энергия. – 2006. – Т. 101. – № 5. – С. 347-352.
4. **Шевченко, В.Б.** Технология урана / В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. – М.: Госатомиздат, 1961. – С. 250-253.
5. **Севастьянов, Б.А.** Курс теории вероятностей и математической статистики / Б.А. Севастьянов. – М.: Наука, 1982. – 256 с.

УДК 533.9; 621.793.6

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ  
ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ  $AlO$  и  $AlN$  В ПЛАЗМЕ ПРИ  
ВОЗДЕЙСТВИИ НА ОКСИДИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ  
СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

Фадаиян А.Р., Баззал Ходор, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин  
Белорусский государственный университет  
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4  
zajogin\_an@mail.ru

**Аннотация:** Изучено влияние дополнительного лазерного импульса на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Показана возможность увеличения доли радикалов  $AlO$  и  $AlN$  в плазме при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на мишень. Определены условия влияния параметров лазера на формирование определенного ионного и молекулярного состава плазмы

**Ключевые слова:** *спектральный анализ, радикалы  $AlO$  и  $AlN$ , сдвоенные лазерные импульсы, лазерная абляция, процессы в плазме.*

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [1], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров алюминия и (или) соединений алюминия, типа  $AlO$  и  $AlN$  для использования в технологиях напыления тонких пленок.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника возбуждения плазмы в спектрометре используется 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.

Динамика изменения атомного и ионного состава приповерхностной плазмы и образования радикалов  $AlO$  и  $AlN$  в глубине кратера исследована методом многоканальной атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на пластинку алюминиевого сплава толщиной 1 мм от энергии их (20–50 мДж) и изменения временного интервала между ними (1–15 мкс).

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 алюминия с кислородом, азотом и т.д.

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала  $AlO$  и  $AlN$  изучена нами по эмиссионным спектрам этих молекул. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах являются полосы с длинами волн  $AlO$  (484,21 нм) и  $AlN$  (508,05 нм) [2, 3].

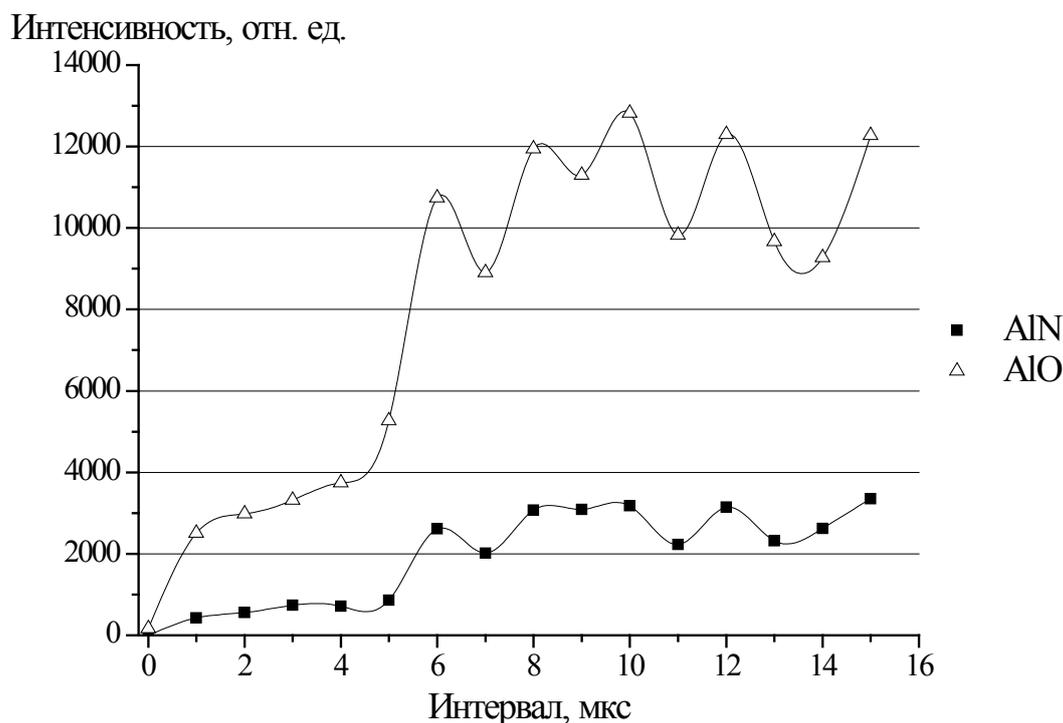


Рис. 1. Зависимость интенсивность полос  $AlO$  (484,22 нм) и  $AlN$  (508,64 нм) в спектрах от интервала между импульсами.

Динамика образования  $AlO$  исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень. На

рис. 1 приведена в качестве примера зависимость интенсивность полос  $AIO$  и  $AiN$  в спектрах от интервала между импульсами при энергии импульсов  $34,5 \text{ мДж}$  и воздействии на чистую поверхность алюминия (сумма 30 импульсов).

Как видно из рисунка наибольшая интенсивность полос наблюдается при интервале между импульсами порядка  $10 \text{ мкс}$ .

На рис. 2 приведены зависимости интенсивность электронно-колебательной полосы  $AIO$  ( $484,22 \text{ нм}$ ) в спектрах приповерхностной плазме алюминия при интервале  $10 \text{ мкс}$  между импульсами при различных энергиях импульсов.

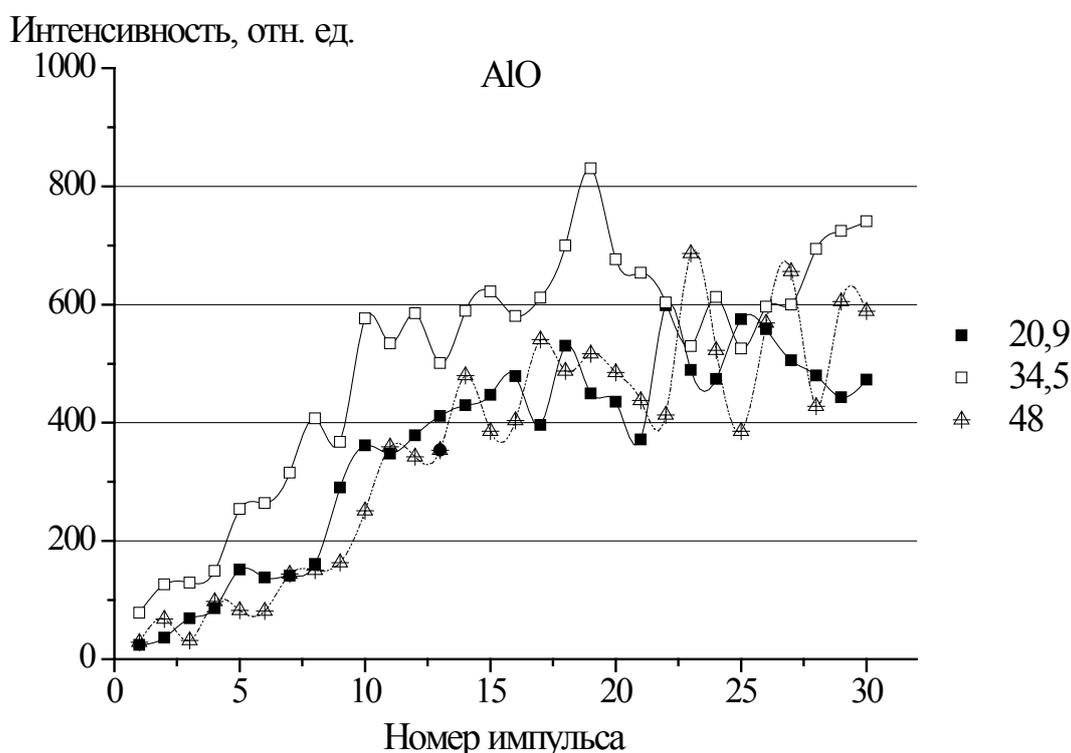


Рис. 2. Зависимость интенсивность полосы  $AIO$  ( $484,22 \text{ нм}$ ) от энергии (в рамке энергия в  $\text{мДж}$  первого и второго импульса соответственно).

С использованием указанного интервала и энергии  $34,5 \text{ мДж}$  нами проведено исследование процесса образования радикалов  $AIO$  в зависимости от номера воздействующей пары импульсов на поверхность чистого и оксидированных в щавелевой и серной кислотах алюминия. Данные проведенных исследований приведены на рис. 3.

Как видно из полученных данных процесс образования радикалов  $AIO$  для чистого алюминия особенно заметен с увеличением глубины кратера. Предварительная оксидировка поверхности алюминия уменьшает число предварительных импульсов для получения более или менее постоянного потока радикалов  $AIO$ . Особенно это заметно для

поверхности оксидированной в серной кислоте. Заметные различия между скоростью нарастания потока радикалов при воздействии на оксидированные в различных кислотах поверхности алюминия можно объяснить тем, что покрытия, получаемые в сернокислотном электролите, достаточно толсты и пористы, в то время как получаемые в щавелевокислом электролите более тонкие и плотные [4].

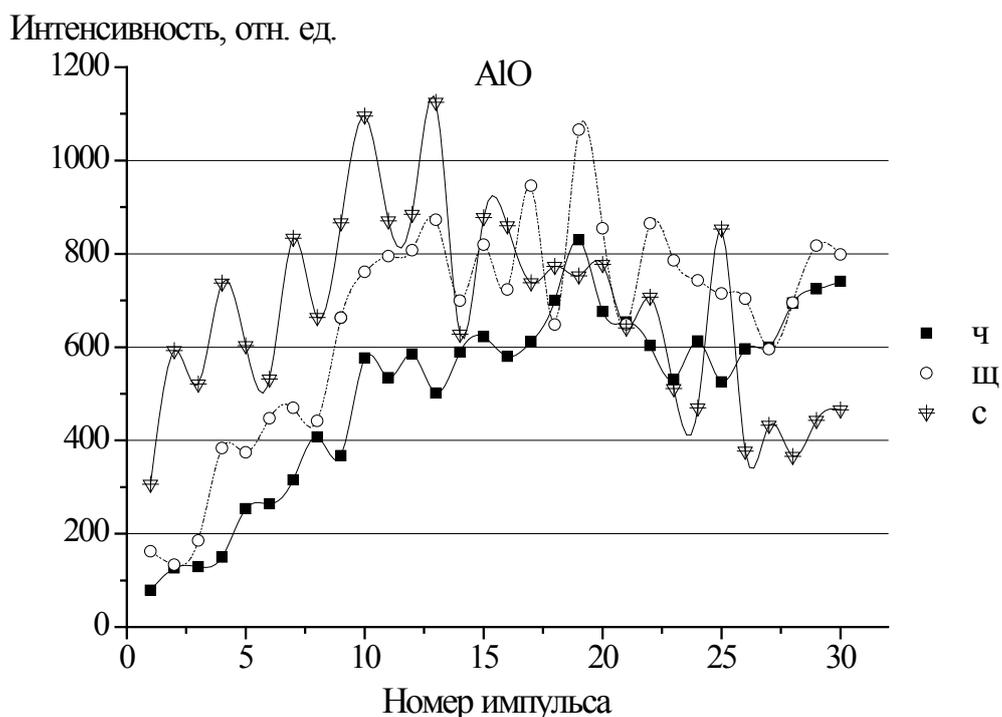


Рис. 3. Зависимость интенсивности полосы  $AIO$  (484,22 нм) от номера импульса (глубины) при воздействии последовательности импульсов на: ч – чистая поверхность алюминия, щ – оксидированная в щавелевой кислоте, с – оксидированная в серной кислоте.

С использованием указанных выше интервала и энергии нами проведено исследование процесса образования  $AIN$  в зависимости от номера воздействующего на мишень импульса. Результаты проведенных исследований приведены на рис. 4.

Как видно из данных процесс образования радикалов  $AIN$  существенно увеличивается с увеличением глубины кратера. Наличие на поверхности оксидов алюминия ускоряет начало процесса образования как радикалов  $AIO$ , так  $AIN$ . Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов  $AIN$  указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях изменения температурного и химического состава плазмы внутри образующегося достаточно глубокого канала.

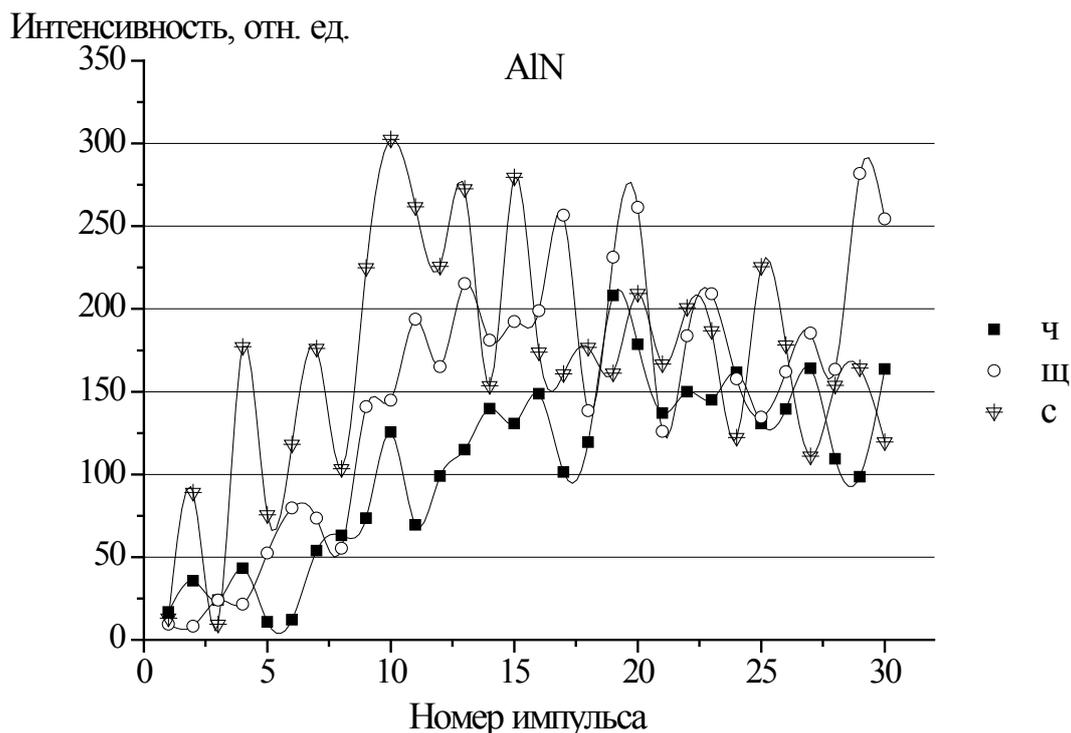


Рис. 4. Зависимость интенсивности полосы  $AlN$  (508,05 нм) от номера импульса (глубины): ч – чистая поверхность алюминия, щ – оксидированная в щавелевой кислоте, с – оксидированная в серной кислоте.

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 пробивки по сравнению с одиночными или редко повторяющимися импульсами. Так, к примеру, в работах [5, 6] скорость пробивки менее 1 мкм/импульс при сравнимых плотностях мощности одиночного импульса

в режиме редко повторяющихся импульсов, что примерно на порядок меньше ( $\sim 10$  мкм/импульс) для высокой частоты повторения (10–200 кГц).

Подтверждением указанного механизма может служить и тот факт, что при увеличении задержки между импульсами скорость пробивки отверстия уменьшается [7]. Результаты этих экспериментов позволяют полуколичественно определить среднее время существования и средний размер наночастиц металла и его соединений с кислородом, азотом и т.д., образующихся в воздушной среде в канале.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности алюминия, при воздействии на нее последовательных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность оксидированного алюминия показали возможность контроля и управления характеристиками плазмы и возможность получения необходимых концентраций и поступления радикалов  $AlO$  и  $AlN$  в плазму.

### Библиографический список:

1. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.
2. **Hermann, J.** Analyses of gas-phase reactions during reactive laser ablation using emission spectroscopy / J. Hermann, C. Dutuouquet // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1999 – V. 32. – № 21. – P. 2707-2713.
3. **Rohwetter, Ph.** Remote LIBS with ultrashort pulses: characteristics in picosecond and femtosecond regimes / Ph. Rohwetter, I.Ju.G. Mejean, K. Stehnaszczyk et al. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2004 – V. 19. – I. 4. – P. 437-444
4. Инженерная гальванотехника в приборостроении / под ред. профессора А.М. Гинберга. – М.: Машиностроение, 1977. – С. 261-270.
5. **Климентов, С.М.** Роль низкопорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами / С.М. Климентов, С.В. Гарнов, В.И. Конов и др. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. – 2004. – Т. 60. – С. 13-29.
6. **Гарнов, С.В.** Особенности плазменной экранировки при абляционном формировании глубоких каналов высокоинтенсивным лазерным излучением / С.В. Гарнов, С.М. Климентов, В.И. Конов, Т.В. Кононенко, Ф. Даусингер // Квантовая электроника. – 1998. – Т. 25. – № 1. – С. 45-48.
7. **Фадаиян, А.Р.** Эффекты низкопорогового пробоя металлов одиночными и сдвоенными лазерными импульсами / А.Р. Фадаиян, А.П. Зажогин // Вестник БГУ. Серия 1. – 2009. – № 2. – С. 14-18.

УДК 539.893: 548.33

## К ВОПРОСУ РЕАКЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ В - С - N ПРИ ДАВЛЕНИИ 12 ГПа

В.П. Филоненко<sup>1</sup>, И.П. Зибров<sup>1</sup>, Н.Н. Кузин<sup>1</sup>, М.В. Тренихин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики высоких давлений РАН,

142190, Россия, Москва, Троицк, Калужское ш., 14

<sup>2</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

644090, Россия, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

filv@hppi.troitsk.ru

**Аннотация:** Представлены экспериментальные результаты реакционного взаимодействия в условиях высоких давлений и температур смеси нитрида углерода с рентгеноаморфным бором. Показано, что ниже температуры деструкции нитрида углерода получить упорядоченную графитоподобную фазу  $C_3N_4$  не удается. В смеси с бором значительно затрудняется формирование гетеро-графеновой фазы. При температуре около  $1500^\circ C$  образуется высокодисперсная алмазоподобная фаза с размерами кристаллов от десятков до сотен нанометров. Гетеро-алмазная  $sBC_xN$  фаза имеет базовую структуру кубического нитрида бора, в которой углерод замещает атомы бора и азота.

**Ключевые слова:** высокие давления, нитрид углерода, бор, реакционное взаимодействие, гетеро-алмазная фаза.

### 1. Введение

В 1985 году Cohen [1] высказал предположение, что соединение углерода и азота с тетраэдрическими связями может иметь объемный модуль упругости около  $480 \text{ ГПа}$ , т.е. на уровне алмаза. Выполненные позднее первопринципные квантово-механические расчеты подтвердили возможность существования ряда новых кристаллических структур с эмпирической формулой  $C_3N_4$ , которым также были предсказаны высокие прочностные свойства. Эти прогнозы вызвали волну активности среди экспериментаторов, но до настоящего времени убедительных свидетельств получения сверхтвердых кристаллических фаз нитрида углерода представлено не было. К успехам можно отнести только отработку различных методик получения стартового рентгеноаморфного материала со стехиометрией, близкой к  $C_3N_4$ , в частности, в виде наносфер [2].

Попытки синтеза или выдержки нитрида углерода в условиях высоких давлений [3,4] показали, что при температурах до  $600^\circ C$  он сохраняет стехиометрию, но остается рентгеноаморфным. Повышение температуры приводит к потере азота и образованию, в конечном счете, упорядоченного графита. В работе [5] было показано, что на  $P-T$  диаграмме существует температурная граница областей медленного и быстрого разложения нитрида углерода, которая смещается с  $\sim 550^\circ C$  при  $3 \text{ ГПа}$  до  $\sim 750^\circ C$  при  $20 \text{ ГПа}$ . Процесс разложения  $C_3N_4$  в замкнутом

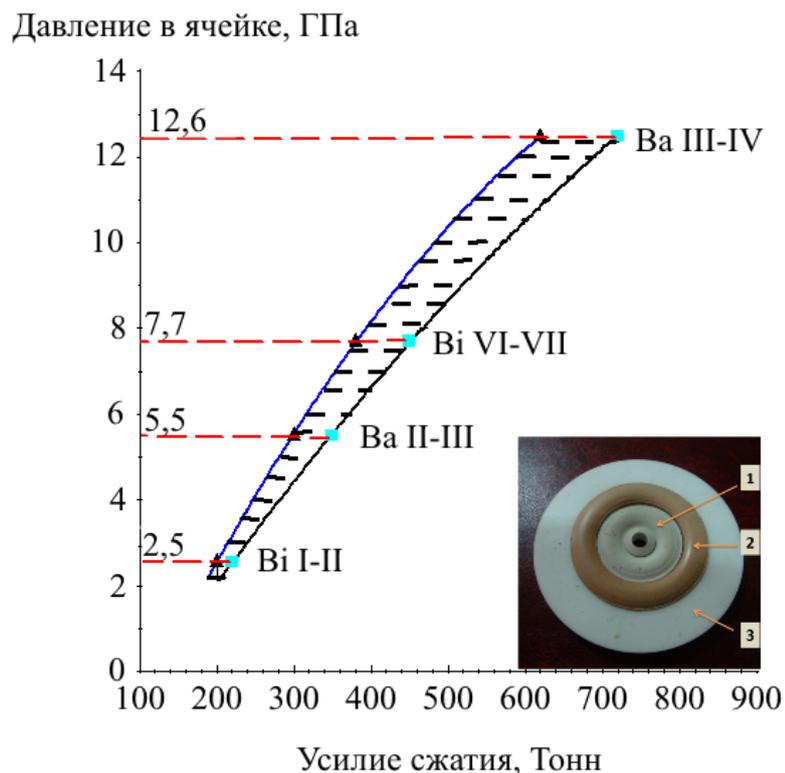
объеме камер высокого давления успешно использован для синтеза из смесей нитрида углерода с бором гетеро-графеновой и гетеро-алмазной фаз в виде индивидуальных кристаллов. Эти фазы имеют базовую структуру нитрида бора, в узлах решетки которых может находиться до 10% атомов углерода и некоторое количество атомов кислорода. Представленные в публикациях [6,7] результаты получены в диапазоне давлений 3–8 ГПа, а в данной работе будут проанализированы особенности реакционного взаимодействия и фазобразования в системе  $B-C-N$  при давлении около 12 ГПа.

## 2. Методика эксперимента

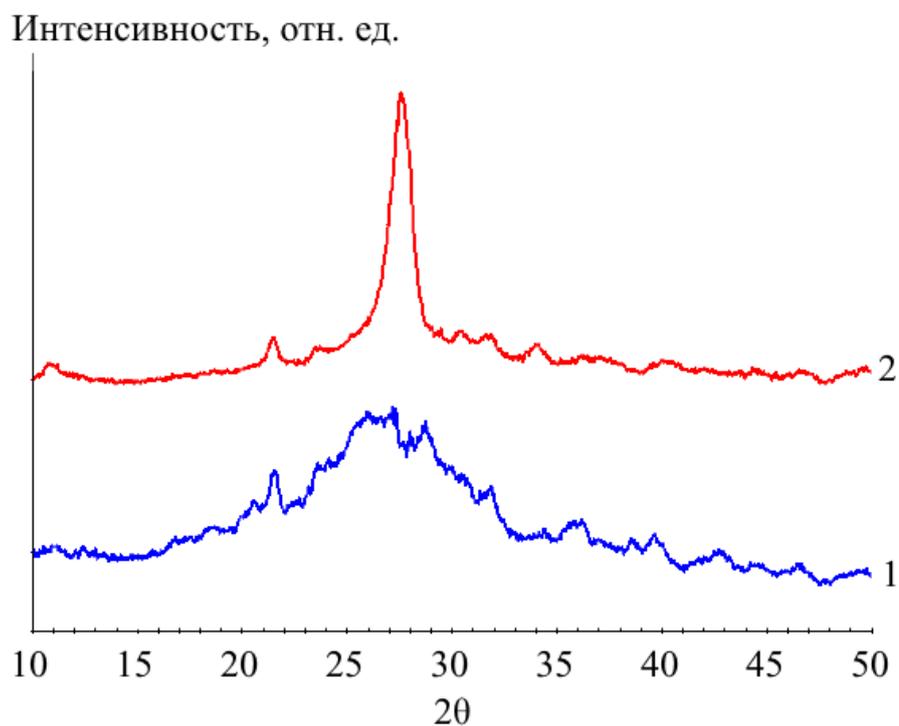
Исходными материалами для термобарической ( $P-T$ ) обработки являлись нитрид углерода стехиометрического состава  $C_3N_4$ , синтезированный из меламина и цианурхлорида, и его порошковая смесь с рентгеноаморфным бором. Основной примесью в использованных компонентах был кислород. По результатам элементного анализа его содержание в боре составляло около 1%, а в нитриде углерода достигало 15–20%. Смесь для синтеза готовили троекратной перетиркой в ацетоне. Содержание бора в смеси составляло 35% по массе. Сформованные таблетки диаметром 4 мм и высотой 3 мм помещались в ячейку высокого давления из литографского камня. Синтез проводили в камерах одноосного сжатия типа «двойной тороид» при давлении  $\sim 12$  ГПа в диапазоне температур 600–1500°C. Образец помещался в центр рабочего объема ячейки, фото которой приведено на вставке рис. 1 а. Градуировку камер по давлению проводили в предварительных экспериментах по фиксации фазовых переходов в висмуте и барии (рис. 1 а). Температура в ячейке измерялась при помощи хромель-алюмелевой или платина-платинородиевой термопар. Для рентгенофазового анализа образцов использовали дифрактометр BRUKER AXS. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) JEOL JSM-6390 с EDX анализатором и просвечивающем электронном микроскопе (TEM) JEOL JEM-2100.

## 3. Результаты и обсуждение

На вставке рис. 1 б приведена одна из возможных моделей структуры слоя нитрида углерода, основным элементом которой является блок мелема. Для проверки возможности упорядочения таких слоев в графитоподобную структуру нитрида углерода эксперимент был проверен при 12 ГПа и 600°C с выдержкой в течение 300 сек.

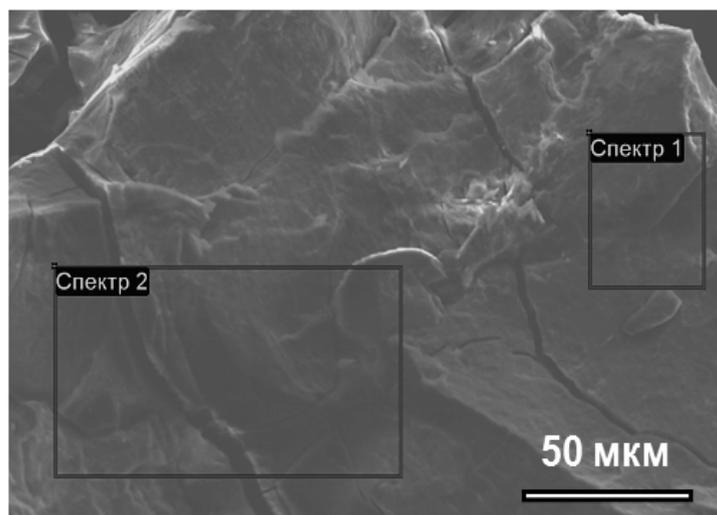


а

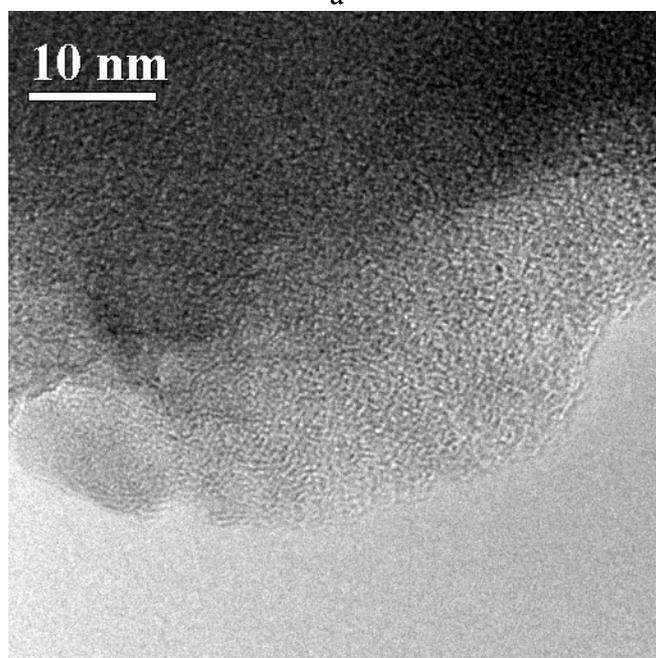


б

Рис. 1. а – зависимость давления в рабочем объеме ячейки от прикладываемого усилия (показаны минимальные и максимальные усилия, при которых фиксировались фазовые переходы), на вставке – фото ячейки: 1 – литографский камень, 2 – пиррофиллит, 3 – тефлон; б – дифрактограммы (1 – исходный порошок  $C_3N_4$ , 2 – образец после термобарической обработки  $C_3N_4$  при  $\sim 12$  ГПа,  $600^\circ C$ , 300 сек.)



а



б

Рис. 2. SEM (а) и TEM (б) изображения образца образца нитрида углерода после  $P-T$  воздействия 12 ГПа, 600°C, 300 сек.

Таблица 1. EDX (SEM) анализ элементного состава

| Спектр             | C     | N     | O     | Cl   |
|--------------------|-------|-------|-------|------|
| Спектр 1           | 37,65 | 47,53 | 14,09 | 0,73 |
| Спектр 2           | 39,54 | 44,57 | 15,27 | 0,62 |
| Результаты в ат. % |       |       |       |      |

Таблица 2. EDS (TEM) анализ элементного состава

| C  | N    | O   | Cl  |
|--|------|-----|-----|
| 67,8                                       | 21,5 | 9,3 | 1,4 |
| Результат в ат. %, среднее по семи замерам |      |     |     |

Элементный SEM анализ больших площадей скола образца после синтеза показал, что стехиометрия  $C_3N_4$  не сохраняется, но потеря азота невелика. На дифрактограмме образца после термобарической обработки (см. рис. 1 б) наблюдается некоторое упорядочение слоистой структуры с межплоскостным расстоянием около  $3,27 \text{ \AA}$ , которое существенно меньше расстояния между базальными плоскостями в графите или нитриде бора ( $\sim 3,33 \text{ \AA}$ ). Однако, при проведении ТЕМ анализа зафиксировано более низкое содержание азота (см. рис. 2 б) и отсутствие признаков формирования отдельных кристаллитов. Противоречия между полученными результатами могут быть связаны с низкой устойчивостью структуры, что может быть причиной ее аморфизации и изменения состава под воздействием пучка электронов при ТЕМ анализе. В целом же эксперимент подтвердил данные работы [5] в том, что выбранный нами режим термобарической обработки соответствует  $P-T$  области медленного разложения нитрида углерода.

Увеличение времени выдержки, по-видимому, не изменит ситуацию с упорядочением, а приведет к полной потере азота и кристаллизации углерода. Но, несмотря на сложности в получении графитоподобной модификации нитрида углерода, материал со стехиометрией  $C_3N_4$  может иметь ряд интересных практических приложений, например, в качестве катализаторов или люминофоров [8].

Проведенное нами ранее исследование поведения порошковых смесей нитрида углерода с бором в диапазоне давлений  $3-8 \text{ ГПа}$  позволило установить ряд закономерностей. При температурах выше  $800^\circ\text{C}$  флюид азота, образующийся в результате деструкции  $C_3N_4$ , активно взаимодействует с высокодисперсным бором. В течение нескольких секунд образуются пластинчатые кристаллы гетеро-графеновой фазы с диаметром в базисной плоскости от долей до единиц микрометров и субмикронной толщиной. Они имеют достаточно хорошо сформированную базовую структуру гексагонального нитрида бора, легированного углеродом, атомы которого гомогенно распределены в узлах решетки. На рис. 3 а приведены дифрактограммы образцов, полученных в одинаковых температурных условиях и времени выдержки, но при различном давлении –  $5$  и  $12 \text{ ГПа}$ . Видно, что при  $12 \text{ ГПа}$  формирование графитоподобной фазы затруднено.

Вероятно, это связано с большим удалением выбранных  $P-T$  параметров обработки от линии равновесия между графито- и алмазоподобной фазами. На сколе образца присутствуют разнородные структурные составляющие. Согласно результатам микроспектрального анализа основным элементом на участках с гладким сколом (см. цифру 1

на рис. 3 б) является углерод, а на участках, обозначенных цифрой 2, – бор. То есть за время выдержки произошла частичная деструкция нитрида углерода, но флюидная азотная фаза слабо прореагировала с бором. С помощью ТЕМ упорядоченная структура в образце не выявлена. Для сравнения на рис. 3 г) показан хорошо сформированный при 5 ГПа кристаллит гетеро-графеновой фазы с  $d_{002} = 3.43 \text{ \AA}$ , на поверхности которого находится аморфная пленка, обогащенная углеродом.

Интенсивность, отн. ед.

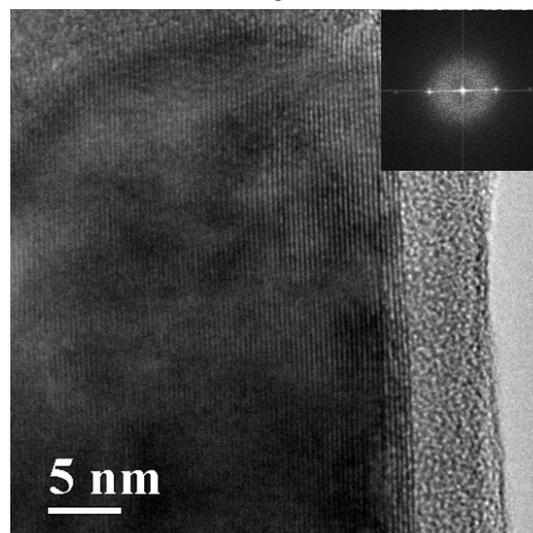
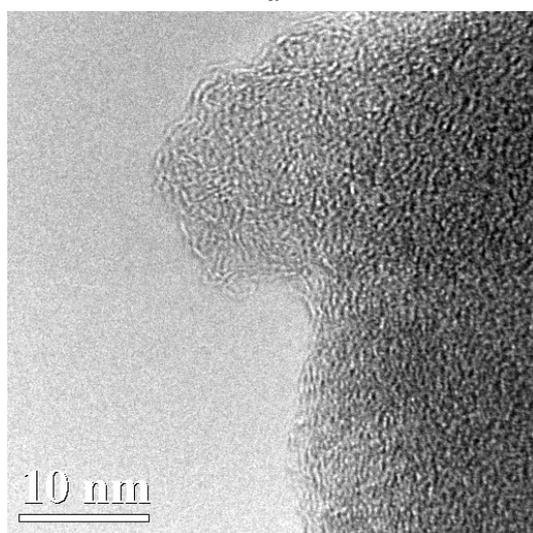
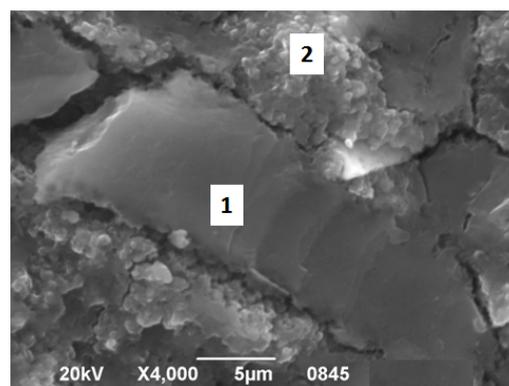
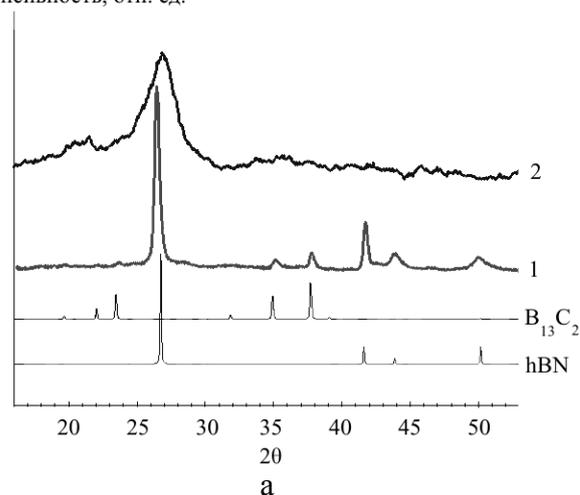


Рис. 3. Термобарическая обработка смеси бора с  $C_3N_4$ : 5 ГПа, 1100°C, 60 сек: а – дифрактограмма 1, г – кристаллит  $hBC_xN$  с аморфной углеродной пленкой на поверхности; 12 ГПа, 1100°C, 60 сек: а – дифрактограмма 2, б – вид скола, в – характерная тонкая структура.

Таблица 3. Элементный анализ гетеро-алмазной фазы

| B                      | C     | N     | O    | Si   |
|------------------------|-------|-------|------|------|
| 44,29                  | 10,58 | 35,72 | 9,05 | 0,36 |
| Результаты в весовых % |       |       |      |      |

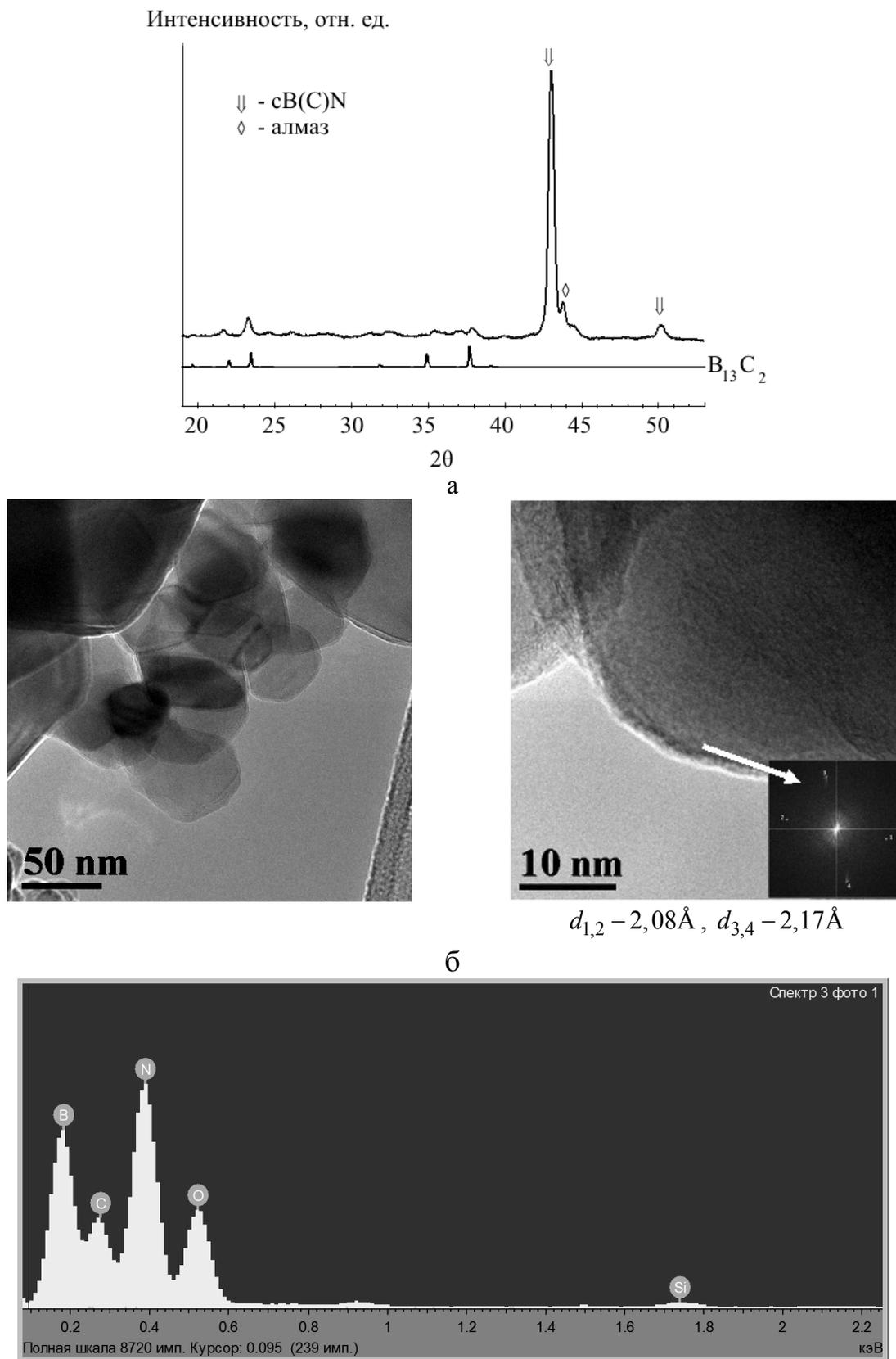


Рис. 4. Анализ гетеро-алмазной фазы: а – дифрактограмма, б – морфология кристаллов, в – микроструктура, элементный анализ указан в Таблице 3.

Повышение при 12 ГПа температуры выдержки до 1500°C приводит к полной деструкции нитрида углерода. При этом результатом реакционного взаимодействия флюида азота с бором становится образование кристаллов алмазоподобной фазы с размерами частиц от десятков до сотен нанометров. Элементный анализ нескольких кристаллов показал наличие в них углерода и кислорода. На данном этапе работы подтверждено сходство с элементным составом  $cBC_xN$  фазы, полученной при давлении 8 ГПа. Для точного определения количества углерода и кислорода и их позиций в узлах решетки будет проведено уточнение структуры фазы, полученной при более высоком давлении, по рентгеновским данным. На поверхности нескольких кристаллов  $cBC_xN$  была обнаружена тонкая кристаллическая пленка с параметром решетки около 2,17 Å, что в данной системе может относиться только к отражению от плоскости (100)  $hBC_xN$  фазы. На основании имеющихся результатов рано делать выводы о механизме кристаллизации гетеро-алмазной фазы при давлении 12 ГПа. Этот процесс может идти путем первоначального формирования частиц графитоподобной фазы с последующей объемной трансформацией решетки, который был подтвержден для диапазона давлений 3–8 ГПа [7]. Но нельзя исключать возможность прямой кристаллизации высокодисперсных  $cBC_xN$  частиц при реакционном взаимодействии азота с бором. Поэтому для выяснения кинетики фазообразования будут проведены дополнительные эксперименты с короткими временами выдержки.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 13-03-00458.*

### Библиографический список:

1. **Cohen, M.L.** Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids / M.L. Cohen // Physical Review B. – 1985. – V. 32. – I. 12. – P. 7988-7991.
2. **Циммерман, Дж.Л.** Получение сферических наночастиц полимерного нитрида углерода / Дж. Л. Циммерман, Р. Уильямс, В. Н. Хабашеску, Дж. Л. Маргрейв // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – № 11. – С. 1930-1937.
3. **Andreyev, A.** Synthesis of nanocrystalline nitrogen-rich carbon nitride powders at high pressure / A. Andreyev, M. Akaishi, D. Golberg // Diamond and Related Materials. – 2002. – V. 11. – I. 12. – P. 1885-1889.
4. **Solozhenko, V.L.** Equation of state and phase stability of turbostratic carbon nitride / V. L. Solozhenko, E. G. Solozhenko, P. V. Zinin et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – V. 64. – I. 8. – P. 1265-1270.
5. **Stevens, A.J.** Stability of carbon nitride materials at high pressure and temperature / A. J. Stevens, T. Koga, C. B. Agee, M. J. Aziz, and C. M. Lieber // J. American Chemical Society. – 1996. – V. 118. – I. 44. – P. 10900-10901.

6. **Filonenko, V.P.** High pressure synthesis of new heterodiamond phase / V.P. Filonenko, V.A. Davydov, I.P. Zibrov et al. // *Diamond and Related Materials*. – 2010. – V. 19. – I. 5-6. – P. 541-544.
7. **Филоненко, В.П.** Кинетика образования, структура и свойства гетеро-графеновой BCN-фазы, полученной в условиях высоких давлений и температур / В.П. Филоненко, И.П. Зибров, В.А. Сидоров и др. // *Неорганические материалы*. – 2014. – Т. 50. – № 4. – С. 1-10.
8. **Dong, G.** A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties / G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, J. Qiu // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2014. – V. 20. – P. 33-50.

УДК 546.05

## ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДНО-НАТРИЕВОГО БАРЬЕРА НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ СИНТЕЗИРУЕМОГО ОКСИДА КОБАЛЬТА

А.Ш. Халиуллина<sup>1,2</sup>, В.Г. Васильев<sup>1,2</sup>, Е.В. Владимирова<sup>1,2</sup>, В.И. Пастухов<sup>2,3</sup>,  
Е.С. Герасимова<sup>1,2</sup>, Т.С. Карпова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»  
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>3</sup>ОАО «Институт реакторных материалов»  
620000, Россия, Свердловская область, Заречный, А/Я 29  
Adelia01@mail.ru

**Аннотация:** Методами термогидролиза с хлоридом натрия в качестве барьера и термическим разложением оксалата кобальта получены порошки оксида кобальта, состоящие из частиц различного размера и морфологии. Исследована зависимость размеров и морфологии частиц в полученных порошках от способа синтеза.

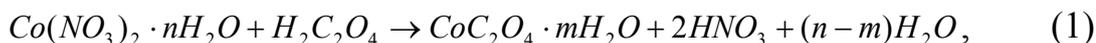
**Ключевые слова:** термогидролиз, барьер, хлорид натрия, оксалат кобальта, оксид кобальта, наночастицы, морфология.

Изучение процессов получения ультрадисперсных и наноструктурированных порошков металлов, простых и сложных оксидов, а также исследование их уникальных физических и химических свойств является перспективным направлением развития науки [1]. Известно, что при варьировании размера частиц расширяется область применения соединений в материаловедении, медицине, сельском хозяйстве, электротехнике, производстве стекол, керамики и других [2-4]. В настоящее время активно проводятся исследования каталитических свойств порошков оксидов и металлов. Мелкодисперсные и наноструктурированные прекурсоры применяют при создании твердых электролитов, которые являются компонентами твердооксидных топливных элементов, способных в оптимальных условиях работать длительное время без снижения производительности [5].

Для синтеза необходимых материалов разработано множество методов получения как простых, так и сложных оксидов металлов. Большинство методик получения таких соединений являются трудоемкими и требуют дорогостоящего оборудования. В настоящей работе в качестве простого, доступного и не требующего больших ресурсов энергии и трудозатрат предложен метод термогидролиза с барьером, ограничивающим рост размера частиц и их агломерацию, а также моделирующий морфологию. Метод термогидролиза с барьером основывается на одновременном воздействии водяного пара и температуры на реагенты, представленные в виде солей металлов и соли

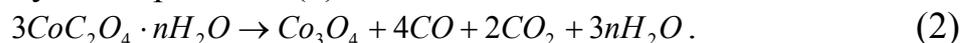
барьера. В качестве солей-реагентов могут выступать хлориды, фториды, формиаты, оксалаты и другие соли летучих кислот. Их смешивают в определенном соотношении с хлоридом натрия, выступающим в качестве барьера. Соли-реагенты способны под действием водяного пара и температуры подвергаться гидролизу с образованием соответствующих оксидов металлов. При правильно подобранных режимах реакции, полученные оксиды будут обладать высокой химической активностью и находиться в нано- и ультрадисперсном состоянии, а хлорид натрия будет препятствовать агломерации образующихся наночастиц.

Для синтеза нанопорошка оксида кобальта использовали оксалат кобальта, полученный с помощью обменной реакции в растворе между нитратом кобальта и щавелевой кислотой, взятой с избытком в 50%, с добавлением раствора хлорида натрия. Исходные реагенты для получения оксалата кобальта были взяты в стехиометрическом соотношении по реакции 1:



где  $m \leq n$ .

Соотношение хлорида натрия к оксалату кобальта составляло 2:1 по массе. Полученный раствор высушивали до образования кристаллического осадка, а затем перетирали в агатовой ступке до получения гомогенной массы. Полученный однородный порошок оксалата кобальта с хлоридом натрия помещали в кварцевую трубу и нагревали с произвольной скоростью до 250, 300 и 350 °С с одновременной подачей водяного пара с выдержкой в течение 3 часов. Отходящие газы пропускали через емкость с водой и измеряли электропроводность образующегося раствора через промежутки времени 10÷15 минут. Отсутствие изменений электропроводности свидетельствовало о том, что реакция прошла в полном объеме. Итоговое уравнение термогидролиза оксалата кобальта протекает по следующей реакции (2):



Второй способ получения оксида кобальта заключался в следующем: приготовленный оксалат кобальта, описанный выше, помещали в тигель и разлагали в печи при температурах 300 и 350 °С в течение 2 часов.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствовали о том, что продуктом реакций как в первом, так и во втором случае являлся оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Контроль над рентгенофазовым составом образцов проводился на дифрактометре ДРОН – 2 в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$  излучении ( $\lambda = 0,15418 \text{ нм}$ ) при комнатной температуре. Сканирование проводилось в интервале  $2\theta$  (от 20° до 80°).

Для идентификации полученного состава использовалась база данных рентгенограмм *JCPDS-ICDD*. Морфологию и размер частиц исследовали на растровом электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU во вторичных электронах для получения топографического контраста и на растровом электронном микроскопе *JEOL-6390LA*.

В данной работе приведены результаты получения нанопорошков оксида кобальта на воздухе тремя методами: термогидролиза, термогидролиза с барьером из хлорида натрия и разложения оксалатов при трех различных температурах процессов.

У всех синтезированных образцов определен фазовый состав и дисперсия частиц по размерам. Результаты исследований приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Данные размера и морфологии частиц в зависимости от метода получения

| Метод синтеза                                    | Температура синтеза, °C | Средний размер частиц, нм | Морфология частиц   |
|--|-------------------------|---------------------------|---------------------|
| Термическое разложение оксалата                  | 300                     | 400                       | Игольчатые пластины |
| Термическое разложение оксалата                  | 350                     | 500                       | Игольчатые пластины |
| Термогидролиз с <i>NaCl</i> , в качестве барьера | 250                     | 70                        | Сферическая         |
| Термогидролиз с <i>NaCl</i> , в качестве барьера | 300                     | 90                        | Сферическая         |
| Термогидролиз с <i>NaCl</i> , в качестве барьера | 350                     | 100                       | Сферическая         |
| Термогидролиз без участия <i>NaCl</i>            | 350                     | 1000                      | Монокристаллическая |

Установлено, что порошок оксида кобальта, полученный методом разложения оксалатов при 300 и 350 °C, имеет широкое распределением по размерам.

Особенностью морфологии образца оксида кобальта, полученного при 350 °C, является игольчатая-пластинчатая форма зерна с широким распределением по размерам (см. рис. 1). Ширина пластин имеет размер от нескольких десятков нм до нескольких мкм, причем пластины не агломерированы. Термогидролиз проводили при температурах 250, 300 и 350 °C.

Рентгенограммы для  $Co_3O_4$ , синтезированные методом термогидролиза при 300 и 250 °C представлены на рис. 2.

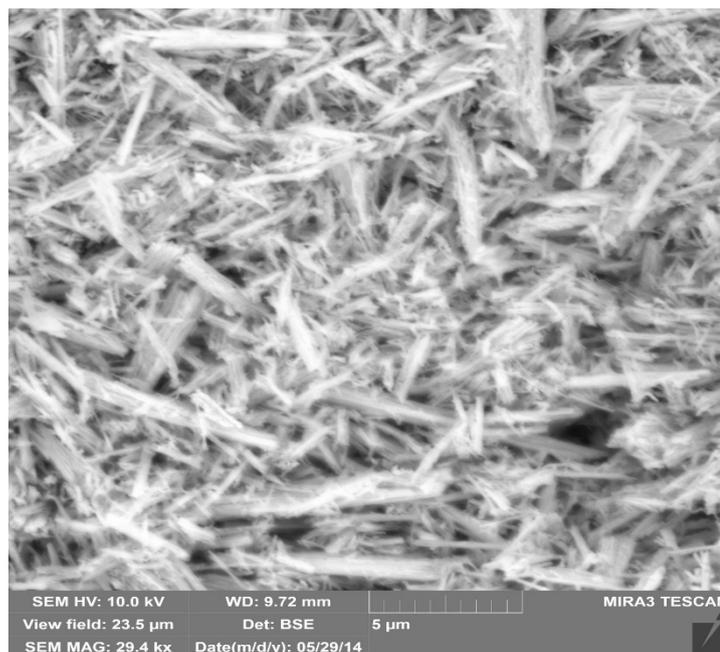


Рис.1. Порошок  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученный термическим разложением оксалата кобальта.

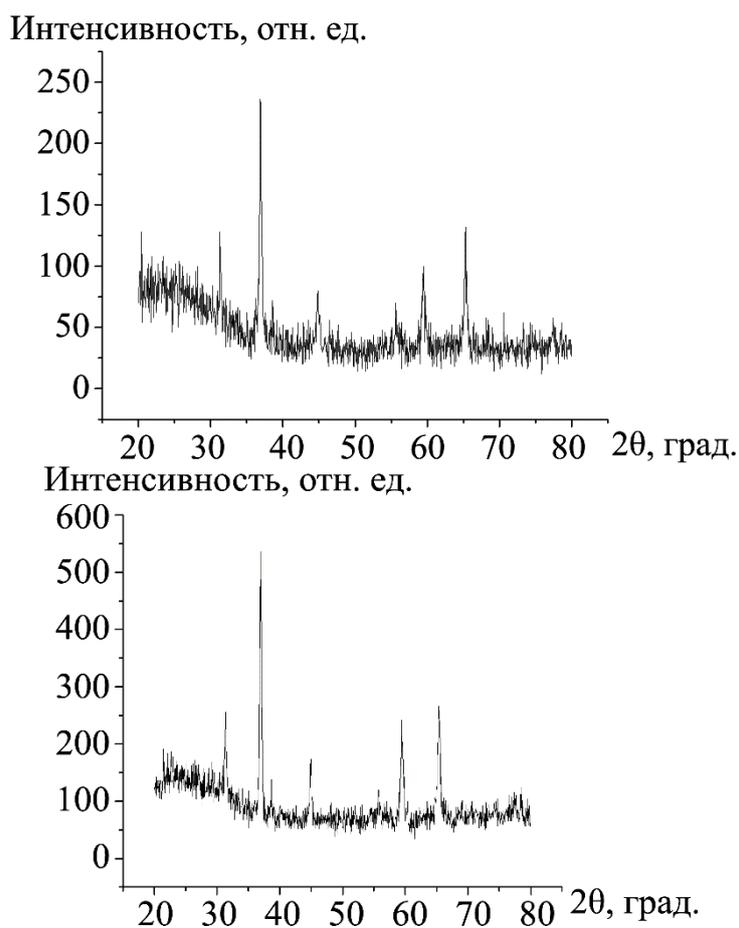


Рис. 2. Рентгенограммы порошка оксида кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), синтезированного термогидролизом оксалата кобальта с поваренной солью: верхний рисунок – при температуре 300 °C, нижний рисунок – при температуре 250 °C.

Методом термогидролиза с барьером, в качестве которого использовался хлорид натрия, удалось получить наноразмерные частицы. На микрофотографии (см. рис. 3), частицы отличаются однородностью в отличие от частиц, полученных термическим разложением оксалатов рис. 1 и термогидролизом без использования барьера (см. рис. 4).

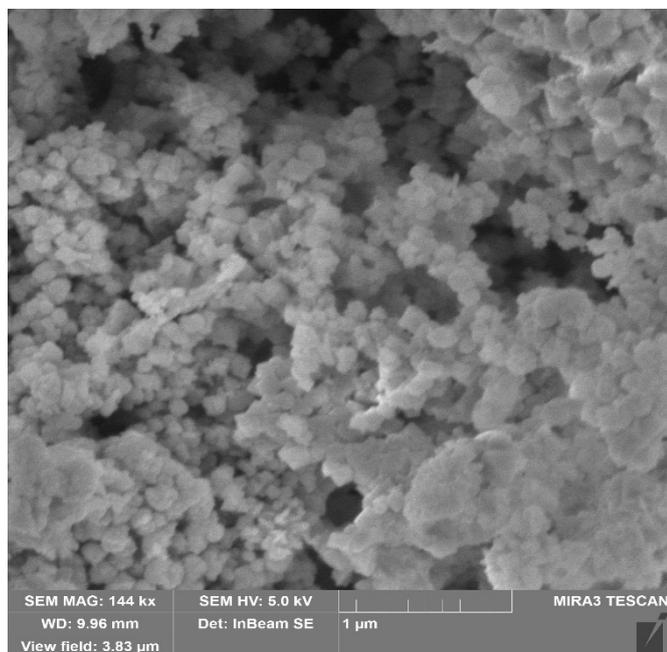


Рис. 3. Частицы  $Co_3O_4$ , полученные термогидролизом с использованием  $NaCl$  в качестве барьера при  $300^\circ C$ .

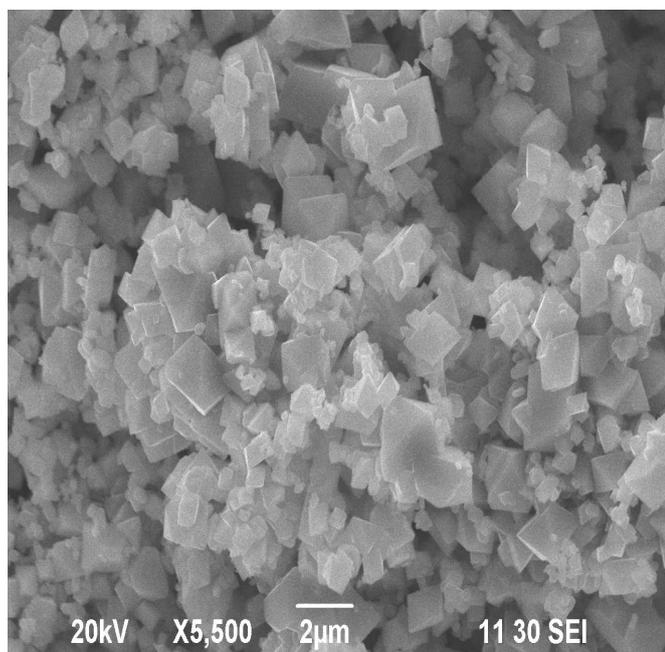


Рис. 4. Частицы  $Co_3O_4$ , полученные термогидролизом без использования  $NaCl$  в качестве барьера.

Особенностями морфологии порошка, полученного методом термогидролиза с хлоридом натрия, используемым в качестве барьера, блокирующего рост частиц, является сферическая форма кристаллитов с узкой дисперсией по размерам. Частицы агломерированы слабо и имеют средний размер порядка 100 нм.

Таким образом, сравнительный анализ трех способов получения порошка оксида металла показывает предпочтительность метода термогидролиза с хлоридом натрия в качестве барьера. Основным преимуществом данного метода является однородность синтезированного порошка по форме, а также его принадлежность к классу наноразмерных материалов.

### **Библиографический список:**

1. **Tang, Z.** Nano science and technology: novel structures and phenomena / Z. Tang, P. Sheng. – New York: Taylor and Francis. – 2003. – 272 p.
2. **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.
3. **Shull, R.D.** Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles / R.D Shull // IEEE Transactions on Magnetics. – 1993. – V. 29. – I. 6. – P. 2614-2615.
4. **Баранов, Д.А.** Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д.А. Баранов, С.П. Губин // Радиозлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2009. – Т. 1. – № 1-2. – С. 129-147.
5. **Бронин, Д.И.** Применение наноматериалов в высокотемпературной электрохимии твердых электролитов / Д.И. Бронин, Б.Л. Кузин, Н.М. Богданович, И.Ю. Ярославцев, С.М. Береснев // Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech-08»: Сборник тезисов докладов, Москва (3-5 декабря 2008). – 2008. – Т. 2. – С. 4-6.

УДК 548.735:669.6

## СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Sn - In - Sb$

В.Г. Шепелевич

Белорусский государственный университет  
Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4  
shepelevich.vg@mail.ru

**Аннотация:** Представлены результаты исследования фазового состава и зеренной структуры при высокоскоростном затвердевании и их изменение при последующем отжиге тройных сплавов системы  $Sn - In - Sb$ .

**Ключевые слова:** высокоскоростное затвердевание, фольга, фаза, зерно, текстура, коалесценция, рекристаллизация.

Ограничения на использование легкоплавких припоев, содержащие опасные для человека и окружающей среды металлы (например, ртуть, кадмий, свинец и др.), вызвали рост научных исследований по разработке новых материалов в этой области. К числу заменителей опасных металлов предлагаются висмут, цинк, серебро, индий и др. [1-4]. Появились исследования тройных систем, например,  $Sn - Zn - Bi$ ,  $Sn - Ag - Cu$ ,  $Sn - In - Bi$ ,  $Sn - In - Sb$  [5-7]. Однако в связи с более высокой стоимостью заменителей, чем стоимость свинца целесообразно для изготовления легкоплавких сплавов использовать энерго- и ресурсосберегающие технологии, к которым относится и высокоскоростное затвердевание [8-10]. Малая толщина и большая длина быстрозатвердевших припоев позволяет проводить пайку тонкостенных и длинных изделий, экономно расходовать материалы и автоматизировать процесс пайки. Но при высокоскоростном затвердевании формируется структура в затвердевшем сплаве, которая существенно отличается от структуры сплава, получаемого традиционными методами синтеза и термической обработки. Сплавы олова, содержащие индий, используются в качестве припоев и коммутационных материалов, например, при изготовлении термоэлектрических устройств. Дополнительное легирование оловянных сплавов сурьмой способствует повышению их прочностных характеристик [11]. В связи с этим получение быстрозатвердевших сплавов системы олово-индий-сурьма, исследование их структуры и физических свойств имеет прикладное и научное значение.

Тройные сплавы  $Sn-x \text{ ат. \% } In-x \text{ ат. \% } Sb$  ( $x=1,3 \dots 10$ ) (в дальнейшем  $Sn_{100-2x}In_xSb_x$ ) получены сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Чистота компонентов не хуже 99,99 %. Быстрозатвердевшие сплавы получены при затвердевании капли расплава массой  $\approx 0,2 \text{ г}$ , инжектируемой на внутреннюю полированную поверхность

вращающегося медного цилиндра. Скорость охлаждения жидкой фазы при затвердевании, как показал расчет [8], не менее  $10^5$  K/c.

Микроструктура фольг изучалась с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP. Химический состав сплава определялся рентгеноспектральным микроанализатором. Для определения фазового состава и текстуры быстрозатвердевших фольг применяли рентгеноструктурный анализ с использованием дифрактометра ДРОН-3. Параметр кристаллической решетки  $a$   $\beta$ -олова и его твердых растворов определялся по положению дифракционной линии 600. Зеренная структура фольги тройного сплава исследована методом дифракции отраженных электронов с помощью приставки, встроенной в электронный микроскоп. Текстура исследовалась методом обратных полюсных фигур. Полюсная плотность дифракционных линий рассчитывалась методом Харриса [12]. Определение параметров микроструктуры осуществляли методом секущих [13]. Графики зависимости параметра кристаллической решетки олова быстрозатвердевших тройных сплавов системы  $Sn-In-Sb$  и двойных сплавов систем  $Sn-In$  и  $Sn-Sb$  от состава приведены на рис. 1.

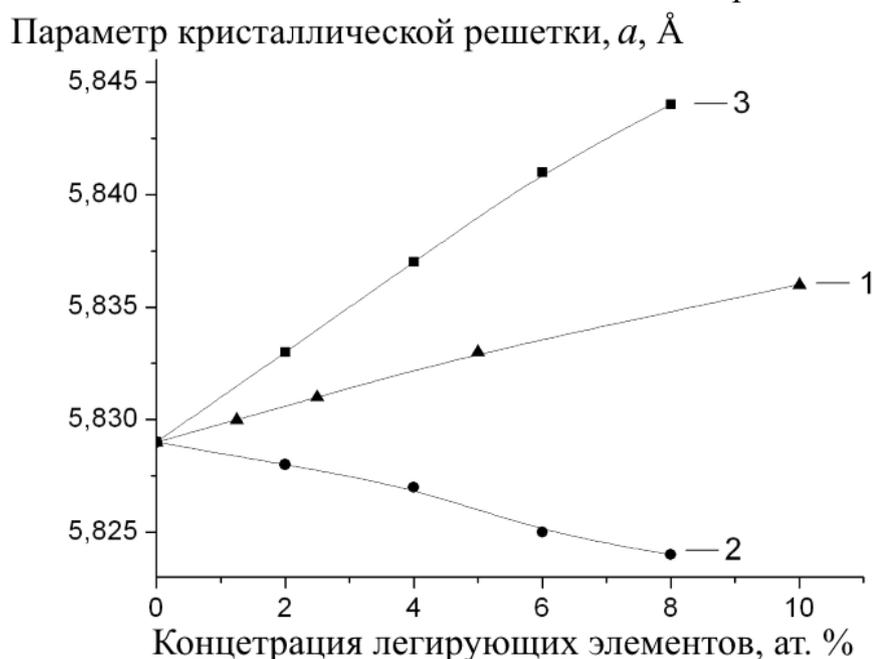


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки  $a$  твердого раствора олова от концентрации легирующих атомов в тройном сплаве  $Sn-In-Sb$  (1) и бинарных сплавах  $Sn-In$  (2) и  $Sn-Sb$  (3).

Для бинарных сплавов системы  $Sn-In$  наблюдается монотонное уменьшение  $a$ , для сплавов системы  $Sn-Sb$  – монотонное увеличение  $a$ , что свидетельствует об образовании твердых растворов замещения. Для сплавов тройной системы  $Sn-In-Sb$  наблюдается увеличение  $a$  с ростом суммарной концентрации индия и сурьмы. График зависимости  $a(x)$

тройных сплавов расположен между графиками аналогичной зависимости бинарных сплавов, что обусловлено различием атомных радиусов компонентов ( $r_{In} < r_{Sn} < r_{Sb}$  [14]).

Изображение микроструктуры поперечного сечения фольги тройного сплава  $Sn_{80}In_{10}Sb_{10}$  представлено на рис. 2. В матрице сплава наблюдаются темные дисперсные выделения второй фазы. Рентгеноспектральный микроанализ показал, что темные области обогащены легирующими элементами. На дифрактограмме данного сплава наблюдаются интенсивные дифракционные линии олова и слабые дифракционные линии, которые, как показали расчеты, соответствуют отражениям 111, 220 и 311 антимонида индия  $InSb$ .

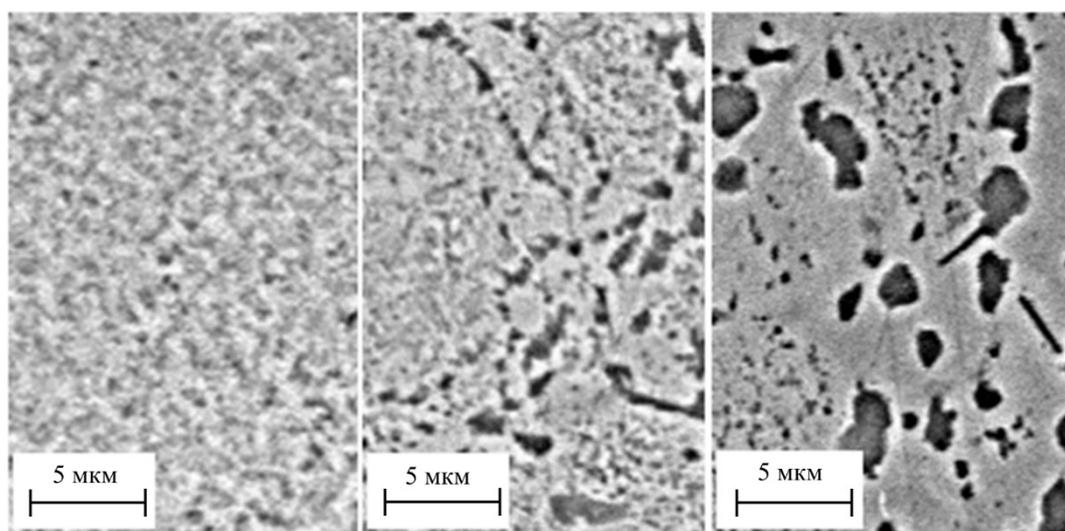


Рис. 2. Изображение микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава  $Sn_{80}In_{10}Sb_{10}$  в исходном состоянии (1) и отожженном в течение 1,5 часов при  $100^{\circ}C$  (2) и  $160^{\circ}C$  (3).

Распределение хорд случайных секущих на сечениях выделений антимонида индия в фольге сплава  $Sn_{80}In_{10}Sb_{10}$  по размерным группам приведено на рис. 3. Максимальная доля хорд приходится на минимальную размерную группу от 0,04 до 0,12 мкм. Среднее значение длины хорд равно 0,14 мкм. Объемная доля антимонида индия 0,095, а удельная поверхность межфазной границы  $1,8 \text{ мкм}^{-1}$ . Выделения второй фазы также наблюдались в фольге сплава  $Sn_{90}In_5Sb_5$ . В фольгах сплавов, в которых концентрация легирующих элементов менее 2,5 %, выделения второй фазы не выявлены.

Зеренная структура фольги тройного сплава исследована с помощью приставки, встроенной в электронный микроскоп, методом дифракции отраженных электронов. Распределение максимальных хорд сечений зерен

для  $x=2,5$  и  $5 \text{ ат. \%}$  по размерным группам представлено на рис. 4. Средние размеры зерен для указанных сплавов равны  $18$  и  $8 \text{ мкм}$  соответственно. Удельная поверхность высокоуглавых границ зерен в этих сплавах  $0,11 \text{ мкм}^{-1}$  и  $0,37 \text{ мкм}^{-1}$  соответственно.

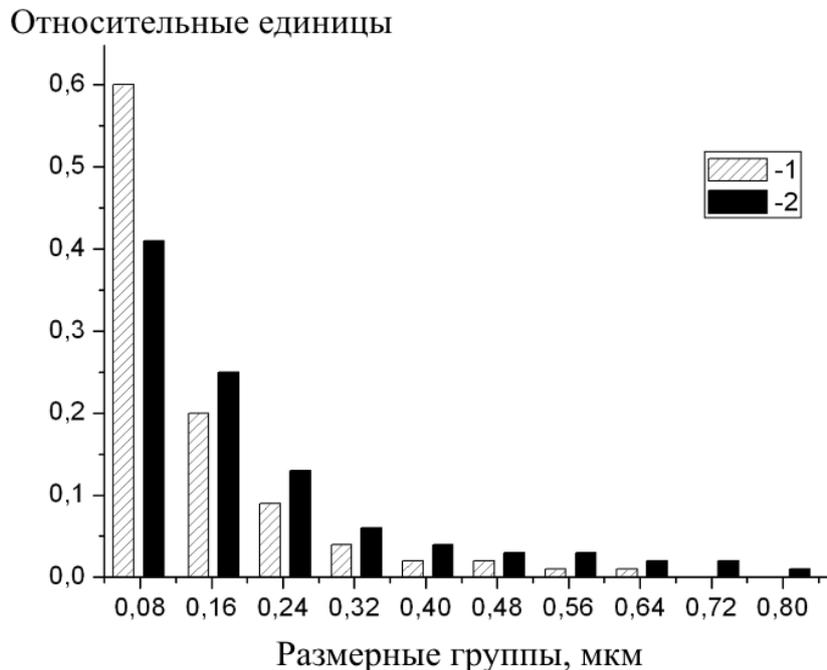


Рис. 3. Распределение хорд случайных секущих на сечениях выделений *InSb* в фольге сплава  $\text{Sn}_{80}\text{In}_{10}\text{Sb}_{10}$  в исходном состоянии (1) и после отжига в течении  $1,5$  часов ( $160^\circ\text{C}$ ) (2).

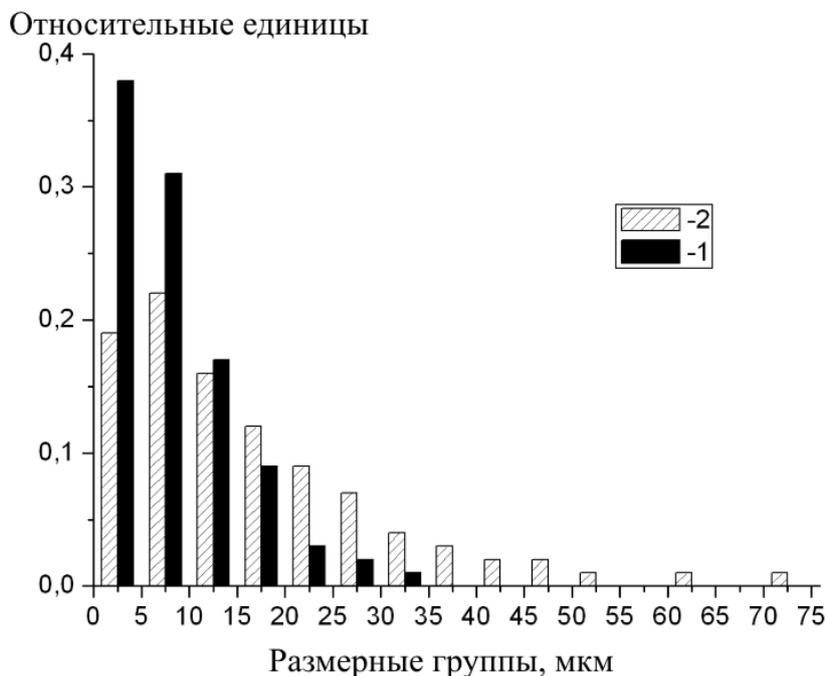


Рис. 4. Распределение максимальных хорд сечений зерен быстрозатвердевших фольг сплавов  $\text{Sn}_{95}\text{In}_{2,5}\text{Sb}_{2,5}$  (1) и  $\text{Sn}_{90}\text{In}_5\text{Sb}_5$  (2).

Зерна в быстрозатвердевших фольгах сплавов  $Sn_{100-2x}In_xSb_x$  имеют преимущественную ориентировку. В Таблице 1 приведены значения полюсных плотностей дифракционных линий олова в фольгах сплавов  $Sn_{100-2x}In_xSb_x$ .

Таблица 1. Значения полюсных плотностей дифракционных линий олова в сплавах  $Sn_{100-2x}In_xSb_x$

| Дифракционные линии | Концентрация индия и сурьмы, ат. % |     |     |     |
|---------------------|------------------------------------|-----|-----|-----|
|                     | 1,3                                | 2,5 | 5,0 | 10  |
| 200                 | 4,9                                | 2,3 | 0,8 | 2,3 |
| 101                 | 0,6                                | 2,5 | 2,6 | 2,2 |
| 220                 | 0,2                                | 0,3 | 0,0 | 0,1 |
| 211                 | 0,1                                | 0,5 | 1,3 | 0,3 |
| 301                 | 0,1                                | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 112                 | 0,1                                | 0,3 | 1,2 | 1,0 |

В фольге сплава  $Sn_{97,4}In_{1,3}Sb_{1,3}$  наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия 200, что указывает на формирование текстуры (100) в быстрозатвердевшей фольге. Почти 80% объема сплава ориентировано кристаллографической плоскостью параллельно поверхности фольги. Формирование текстуры (100) наблюдалось ранее в быстрозатвердевших фольгах чистого олова и его сплавах с висмутом, цинком, кадмием, свинцом и индием [15-18]. Плоскость (100) является наиболее плотноупакованной, что определяет преимущественный рост зерен, у которых она совпадает с межфазной границей «жидкость-кристалл», в направлении теплового потока. Такая закономерность образования текстуры при высокоскоростной кристаллизации наблюдалась в алюминии, цинка, индии и их сплавах [19-22]. В быстрозатвердевших фольгах сплавов, содержащих 2,5% и более индия и сурьмы, появляется дополнительный компонент текстуры (101). Образование текстуры (101) наблюдали в массивных образцах сплавов олова [12]. Ослабление текстуры (100) и появление текстуры (101) объяснялось торможением растворенными атомами индия и сурьмы роста зерен с ориентировкой (100).

Быстрозатвердевшие фольги находятся в неустойчивом состоянии. Из изображения микроструктуры (см. рис. 2) видно, что отжиг сплава  $Sn_{80}In_{10}Sb_{10}$  приводит к распаду пересыщенного твердого раствора, появлению и коалесценции частиц второй фазы. Интенсивность дифракционных линий 111, 220 и 311 антимонида индия в зависимости от

температуры нагрева при изохронном отжиге значительно возрастает, что свидетельствует о монотонном увеличении объема антимонида индия.

Отжиг быстрозатвердевших сплавов приводит к изменению зеренной структуры фольг. Нагрев сплава  $Sn_{80}In_{10}Sb_{10}$  выше  $200^{\circ}C$  происходит к изменению полюсных плотностей дифракционных линий 100 и 101, что указывает на изменение ориентации зерен вследствие протекания рекристаллизационных процессов. Протекание рекристаллизации в быстрозатвердевших фольгах наблюдалось и в других легкоплавких сплавах на основе свинца, цинка, индия [23, 24]. Возможность рекристаллизации обусловлена укрупнением дисперсных частиц второй фазы и уменьшением их числа, что приводит к увеличению подвижности границ зерен. При нагреве границы зерен начинают мигрировать, что увеличивает размер зерен. При этом в исследуемых сплавах компонента текстуры (100) усиливается, а компонента текстуры (101) ослабевает.

Таким образом, быстрозатвердевшие сплавы  $Sn_{100-2x}In_xSb_x$  состоят из пересыщенного твердого раствора олова и дисперсных частиц антимонида индия. Размер большинства частиц второй фазы не превышает  $0,5 \text{ мкм}$ , величина удельной поверхности межфазных границ достигает значения  $1,8 \text{ мкм}^{-1}$ . В фольгах быстрозатвердевших сплавов формируется текстура. С увеличением концентрации легирующих элементов средний размер зерна уменьшается, удельная поверхность границ зерен – увеличивается, компонента текстуры (100) ослабевает, а компонента (101) усиливается. При отжиге в быстрозатвердевших сплавах происходит распад пересыщенного твердого раствора, при котором увеличивается объем антимонида индия, происходит укрупнение его частиц, и наблюдается протекание рекристаллизационных процессов.

### **Библиографический список:**

1. **Aboshiasha, N.F.** Electrochemical and mechanical behavior of  $Sn-Zn$  lead free solders / N.F. Aboshiasha, A.A. Nazeer, A.S. Fouda // Journal of Materials and Environmental Science. – 2002. – V. 3. – № 3. – P. 452–460.
2. **Lin, D.C.** Microstructural development in rapidly cooled eutectic  $Sn3,5\%Ag$  solder reinforced with copper powder / D.C. Lin, T.S. Srivatsan, G.-X. Wang, R. Rovacevixc // Powder Technology. – 2006. – V. 166. – P. 38-46.
3. **Шепелевич, В.Г.** Структура, микротвердость и стабильность быстрозатвердевших фольг сплавов системы  $Sn-Zn-Bi$  / В.Г. Шепелевич, О.В. Гусакова // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 4. – С. 393-397.
4. **Kamal, M.** Vebrication of Hume-Rothery condition of phase stability in rapidly solidified  $Sn-Zn$  binary alloys / M., Kamal, A.B. El-Bediwi, T. El-Ashram, M.E. Dorgham // Journal of Ovonic Research. – 2011. – V. 7. – № 4. – P. 73-82.

5. **Васильев, В.П.** Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе  $In-Sn-Sb$  / В.П. Васильев, Б. Лежандр // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – № 8. – С. 903-916.
6. **Kamal, M.** Experimental study on  $Sn-Bi-In$  melt-spun ribbons for intermediate-step soldering / M. Kamal, A.-B. El-Bediwi, S. Badr, S. Taba // International Journal of Engineering and Technology. – 2012. – V. 12. – № 03. – P. 6-11.
7. **Songupto, S.** Evolution of microstructure in bismuth-indium-tin eutectic alloy / S. Songupto, H. Soda, A. Mclean // Journal of Materials Science. – 2005. – V. 40. – I. 9-10. – P. 2607-2610.
8. **Мирошниченко, И.С.** Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
9. **Васильев, В.А.** Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В.А. Васильев, Б.С. Митин, И.Н. Пашков, М.М. Серов, А.А. Скуридин, А.А. Лукин, В.Б. Яковлев; под ред. Б.С. Митина. – М.: СП Интермет инжиниринг, 1998. – 400 с.
10. **Шепелевич, В.Г.** Фазовый состав и зеренная структура быстрозатвердевшего эвтектического сплава  $Sn-32 \text{ мас. \% } Cd$  / В.Г. Шепелевич // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. научн. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 370–375.
11. **Лашко, С.В.** Пайка металлов / С.В. Лашко. – М.: Машиностроение. 1988.–376 с.
12. **Вассерман, Г.** Текстуры металлических материалов / Г. Вассерман, И. Гревен. – М.: Металлургия, 1969. – 655 с.
13. **Салтыков, С.А.** Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.
14. **Ормонт, Б.Ф.** Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа, 1968. – 488 с.
15. **Гусакова, О.В.** Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов  $Sn-Bi$  / О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 11. – С. 1588-1590.
16. **Гусакова, О.В.** Структура и свойства быстрозатвердевших фольг системы  $Sn-Zn$  / О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 5. – С. 560-564.
17. **Гусакова, О.В.** Структура и механические свойства быстрозатвердевших фольг сплавов  $Sn-Cd$  / О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 12. – С. 98-102.
18. **Гусакова, О.В.** Зеренная структура и текстура быстрозатвердевших фольг олова и его сплавов / О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 10. – С. 102-107.
19. **Shepelevich, V.G.** Texture of rapidly solidified foils of aluminium and its alloys / V.G. Shepelevich, P.A. Sivtsova., E.Y. Vasilevich, E.S. Gutko, K.V. Kukareko // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 403. – I. 1-2. – P. 267-269.
20. **Шепелевич, В.Г.** Текстура быстрозатвердевших фольг алюминия, свинца и их сплавов // Физика металлов и металловедения. – 2002. – Т. 94. – № 2. – С. 91-93.

21. **Ташлыкова-Бушкевич, И.И.** Микроструктура, фазовый и элементный состав быстрозатвердевших сплавов  $Al-Zn$  / И.И. Ташлыкова-Бушкевич, Е.С. Гутько, В.Г. Шепелевич // Перспективные материалы. – 2005. – № 1. – С. 59-65.
22. **Белая, О.Н.** Быстрозатвердевшие фольги и его сплавов с кадмием, оловом и сурьмой / О.Н. Белая, В.Г. Шепелевич // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 6. – С. 67-72.
23. **Ван, Цзинце.** Зеренная структура быстрозатвердевшей фольги индия / Ван Цзинце, В.Г. Шепелевич // Вестник Белорусского университета. Серия 1. – 2010. – № 2. – С.28-30.
24. **Белая, О.Н.** Изменение микротвердости и структуры быстрозатвердевших фольг свинца и его сплавов при отжиге / О.Н.Белая, В.Г. Шепелевич // Известия НАН Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2009. – № 3. – С. 58-61.
24. **Лозенко, В.В.** Быстрозатвердевшие фольги бинарных сплавов цинка с кадмием, алюминием, оловом и индием / В.В. Лозенко, В.Г. Шепелевич // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С. 67-72.

УДК 621.315

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА  
ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫХ МЕМБРАННЫХ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ  
ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Д.Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Республика Беларусь, 220013, Минск, П. Бровки, 6  
ShDL@tut.by*

**Аннотация:** Разработаны технологические способы формирования свободных пористых однослойных  $Al_2O_3$ -мембран толщиной  $\sim 30-70$  мкм со сквозными каналами модифицированных пор диаметром  $\sim 50-90$  нм с использованием двухстадийного одностороннего анодирования в электролите щавелевой кислоты и комбинированной методики удаления барьерного слоя.

**Ключевые слова:** алюминий, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, барьерный слой, мембрана, наноструктурированный материал.

В настоящее время особое внимание уделяется формированию и исследованию свойств новых наноструктурированных материалов, которые отвечали бы высоким требованиям структурно-морфологического состава. Разработан ряд эффективных методов их создания, включающих в себя агрегацию наночастиц в структуры с заданными формой и размерами, в их числе способы, основанные на принципе самоформирования. Актуальным и перспективным исследовательским направлением является освоение методов формирования и технологий изготовления пористых мембранных наноструктур, которые найдут широкое применение в различных областях нанoeлектроники, оптоэлектроники, в сенсорных устройствах и медицине. Одним из приемлемых материалов для их создания является пористый оксид алюминия [1, 2]. Его отличительная особенность – потенциальная возможность синтеза с высокой степенью упорядоченности структуры [3-7].

Высокоорганизованные матрицы наноструктурированного анодного пористого оксида алюминия (НАПОА) характеризуются регулярным расположением нанопор диаметром от 5 до 400 нм, высокой плотностью пор в диапазоне  $10^8-10^{11}$  см<sup>-2</sup> и длиной каналов пор от сотен нанометров до сотен микрометров. Структурно-морфологические параметры  $Al_2O_3$  (диаметр, длина, плотность пор, пористость и толщина стенок) могут контролироваться оптимизированными режимами анодирования (напряжением и плотностью тока анодирования, температурой и концентрацией электролитов). Известно, что между дном пор и несущим Al существует барьерный слой (БС) толщиной от 2 нм до сотен нанометров. Толщина БС пропорциональна используемому потенциалу

анодирования, а для его удаления применяются различные технологические процессы [8].

В результате исследования изучены особенности процессов зарождения и роста НАПОА и формирования высокоорганизованной матрицы  $Al_2O_3$  двухстадийным анодированием  $Al$ . Разработана методика изготовления свободных матриц однослойных мембран на основе НАПОА, базирующаяся на следующих технологических операциях: предварительная температурная ( $\sim 350^\circ C$  в течение  $\sim 1$  ч) и химическая обработка (в растворе  $CrO_3:H_2SO_4$ ); электрохимическая полировка (в электролите на основе хлорной и уксусной кислот при плотности тока  $\sim 250-300$   $mA/cm^2$ ) исходной  $Al$ -фольги толщиной  $\sim 100$   $\mu m$ ; электрохимическое двухстороннее анодирование  $Al$  (1-я стадия) на глубину  $\sim 10$   $\mu m$  (в  $0,5$   $M$  растворе щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4$ ) при потенциале анодирования  $\sim 40; 45; 50; 55$   $V$ ); химическое селективное травление сформированного анодного  $Al_2O_3$  (в водном растворе триоксида хрома, ортофосфорной кислоты при температуре  $\sim 85^\circ C$ ); электрохимическое одностороннее анодирование  $Al$  (2-я стадия) на заданную глубину  $\sim 30-70$   $\mu m$  (в  $0,5$   $M$  растворе  $H_2C_2O_4$  при потенциале анодирования  $\sim 40; 45; 50; 55$   $V$ ); химическое селективное травление остаточного  $Al$  (в водном растворе  $HCl$ ,  $CuCl_2$ ). Изготовлены свободные матрицы однослойных мембран на основе НАПОА толщиной  $\sim 30-70$   $\mu m$  и диаметром немодифицированных пор  $\sim 40-60$   $nm$ .

Кроме того, различными методами проведены процессы удаления БС НАПОА, сформированного двухстадийным анодированием в  $0,5$   $M$   $H_2C_2O_4$  при потенциостатическом режиме ( $U \sim 55V$ ). Применялись метод химического травления мембран на основе НАПОА либо в 5%-ной  $H_3PO_4$  при  $T \sim 35-40^\circ C$  в течение  $\sim 15-40$   $min$ , либо в 10%-ной  $H_2SO_4$  при  $T \sim 25-30^\circ C$  в течение  $\sim 10-35$   $min$ ; метод плавного понижения напряжения до  $5V$  со скоростью  $0,1$   $V/s$  на заключительной фазе ранее проведенного двухстадийного анодирования; метод на основе процесса катодной поляризации при  $-4V$  либо в том же электролите, в котором осуществляли процесс анодирования (в  $0,5$   $M$  растворе  $H_2C_2O_4$ ), либо в  $0,5$   $M$  нейтральном растворе  $KCl$  в течение  $\sim 5-50$   $min$ . Показано, что самостоятельное применение этих методов имеет некоторые недостатки: селективное удаление БС химическим травлением маловероятно, так как процесс имеет изотропный характер и сопровождается травлением стенок пор и в некоторых случаях неконтролируемым увеличением их диаметра. Это приводит к нежелательной модификации пор, а иногда к механическому разрушению тонких мембранных структур на основе

НАПОА. При катодной поляризации затруднительно осуществлять качественное удаление БС в  $Al_2O_3$  толщиной более 35 мкм на большой площади по причине возможного механического отслаивания и разрушительного отделения частей мембранного  $Al_2O_3$  от  $Al$ -основы в некоторых локальных зонах под действием выделяемого  $H_2$  из-за электрохимического воздействия ионов  $OH^-$  на несущее  $Al$ -основание под БС и коррозионного травления.

На основании вышеизложенных проблемных недостатков для качественного и гарантированного удаления БС  $Al_2O_3$  для метода химического травления разработана специальная ячейка, в которой контакт мембраны с химическим раствором травления осуществляется только со стороны БС. В этом случае исключается или минимизируется вероятность контакта раствора со стенками каналов пор и не происходит их модифицированного изменения, что важно для прикладного применения мембран на основе НАПОА.

Оптимизирована специальная методика утонения и удаления БС НАПОА. Она представляет собой комбинированное сочетание метода плавного медленного понижения напряжения до 5В на заключительной фазе двухстадийного электрохимического анодирования для утонения БС  $Al_2O_3$  между оксидной пленкой и несущим алюминием с появлением сетки пор меньшего диаметра в виде веточной морфологии в донной части полученной пористой структуры, методов электрохимической катодной поляризации при -4В для частичного удаления БС и химического травления  $Al_2O_3$  для окончательного удаления БС с одновременной модификацией (расширением) пор. При такой комбинированной методике сокращено время катодной поляризации для исключения коррозионных процессов (они приводят к разрушению мембранных пленок  $Al_2O_3$ ) и понижена температура химического травления для уменьшения эффекта неконтролируемого растравливания стенок пор. Данная методика позволяет гарантированно удалять БС  $Al_2O_3$  и получать свободные мембраны на основе НАПОА со сквозными каналами модифицированных нанопор, обладающие высокой однородностью размеров пор.

Установлено, что для гарантированного удаления БС и получения сквозных каналов пор необходимо проводить процесс катодной поляризации в течение ~ 22; 24; 27; 30; 35 мин для толщин  $Al_2O_3$  ~ 30; 40; 50; 60; 70 мкм соответственно либо в 0,5 М растворе  $H_2C_2O_4$  при температуре ~ 11–12°C, либо в 0,5 М нейтральном растворе  $KCl$  при температуре ~ 10°C при напряжении -4В (см. рис. 1), а последующий

процесс химического травления – в 5%-ном растворе  $H_3PO_4$  в течение ~ 20–70 мин при температуре ~ 25°C .

СЭМ-фото морфологии полученных мембран НАПОА с изображением наличия и отсутствия БС представлены на рис. 2 а-г.

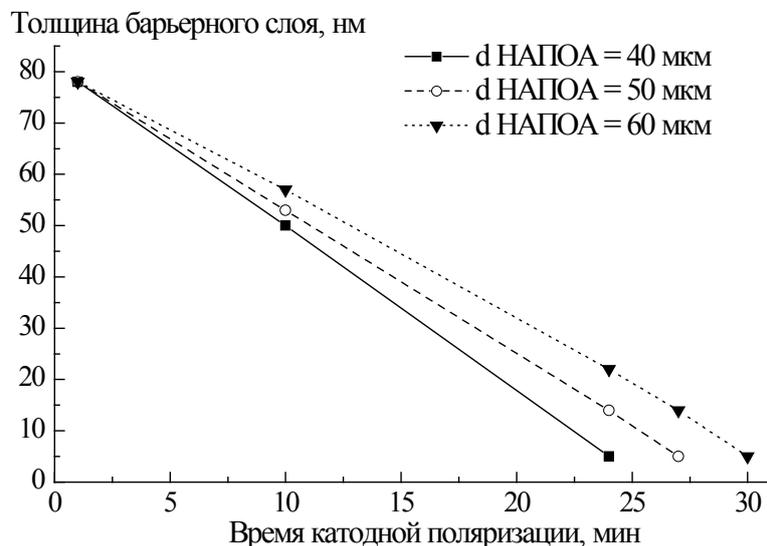


Рис. 1. Влияние времени процесса катодной поляризации на толщину удаляемого БС для разной толщины мембран на основе НАПОА.

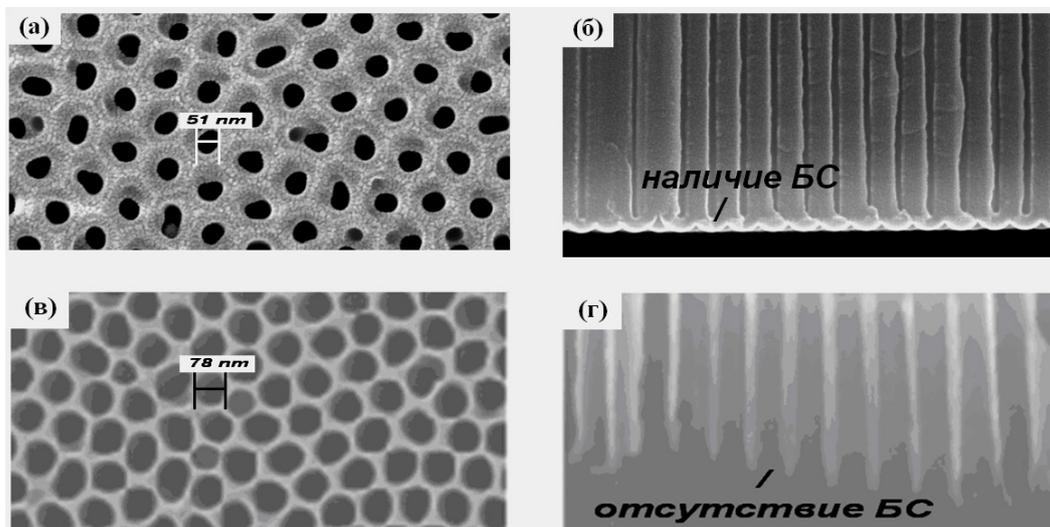


Рис. 2. СЭМ-фото НАПОА (~ 60 мкм) до (а, б) и после (в, г) использования методики удаления БС комбинированным сочетанием процесса катодной поляризации (~ 30 мин) в 0,5 М  $H_2C_2O_4$  при  $-4В$  и последующего процесса химического травления (~ 25 мин) в 5%  $H_3PO_4$  при  $T \sim 25^\circ C$  .

Разработан также способ модификации пор свободных матриц мембран на основе НАПОА дополнительной обработкой изотропным химическим травлением в 5%-ном водном растворе фосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ) при температуре ~ 30–40°C в течение ~ 15–40 мин для

формирования разных по диаметру нанопор в конечных пористых структурах. Модификация пор проводилась после операции химического селективного травления остаточного  $Al$  и после 2-й стадии анодирования до операции селективного удаления несущего  $Al$ . СЭМ-фотографии морфологии с изображением эффекта расширения нанопор полученных мембран НАПОА представлены на рис. 3 а, б.

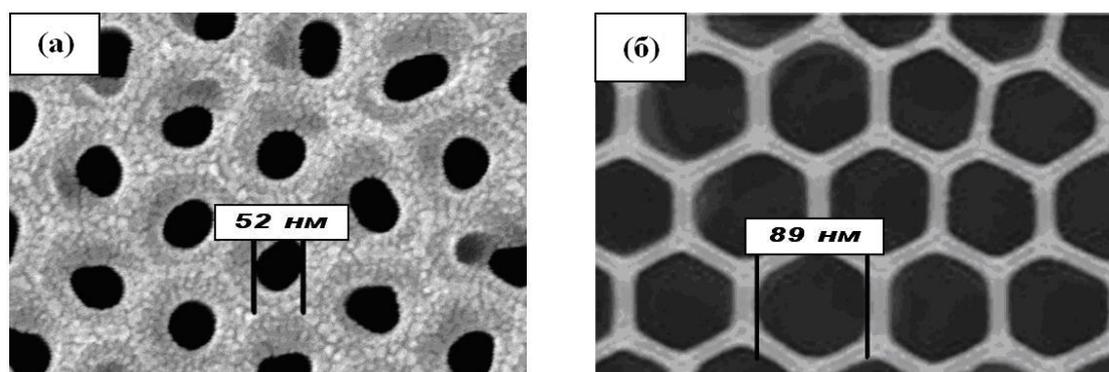


Рис. 3. СЭМ-фотографии матриц НАПОА при двухстадийном анодировании в 5%-ной  $H_2C_2O_4$  при  $U \sim 50B$ : а) – без модификации пор; б) – с применением последующего химического травления в 5%-ной  $H_3PO_4$  при  $T \sim 30-35^\circ C$  в течение  $\sim 40$  мин.

Формирование оптимизированной структуры связано с увеличением диаметра пор и пористости, высокой однородностью размеров сквозных каналов пор, полученных за счет изотропного травления их стенок, и со снижением концентрации примесных анионов ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ), присутствующих на внешней стороне стенок пор и влияющих на механизм технологических процессов при дальнейшем применении мембранных структур. Было выяснено, что возможно контролировать диаметр пор от 50 до 90 нм без опасности механического разрушения мембран на основе НАПОА. Коэффициент пористости изготовленных мембран был увеличен от 0,17 до 0,67 при увеличении времени процесса модификации (расширения) пор химическим травлением.

Таким образом, в результате использования разработанных технологических методик были сформированы свободные матрицы однослойные мембраны на основе высокоорганизованных матриц НАПОА толщиной от 30 до 70 мкм с открытыми каналами модифицированных нанопор диаметром от 50 до 90 нм без барьерного слоя и разработан технологический процесс их изготовления. Была проведена оценка влияния условий и режимов их формирования на структурно-геометрические параметры свободных мембран на основе  $Al_2O_3$  и сравнительный анализ такого влияния. Оптимизирован специальный комбинированный метод, включающий медленное плавное понижение

напряжения на заключительном этапе двухстадийного анодирования, катодную поляризацию и химическое травление оксида алюминия для утонения и удаления барьерного слоя. Полученные результаты позволяют улучшить и оптимизировать эксплуатационные параметры мембранных структур для применения в различных областях наноэлектроники, оптоэлектроники, в сенсорных устройствах и биомедицине.

### **Библиографический список:**

1. **Сокол, В.А.** Особенности применения пористых оксидов алюминия / В.А. Сокол, В.А. Яковцева, Д.Л. Шиманович // Доклады БГУИР. – 2012. – № 2 (64). – С. 21-27.
2. **Шиманович, Д.Л.** Технологические способы формирования  $Al_2O_3$ -пластин в качестве оснований для структур СВЧ-диапазона / Д.Л. Шиманович // 23-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии»: материалы докладов, Севастополь (8-13 сентября 2013 года). – Севастополь: Вебер, 2013. – С. 736-737.
3. **Шиманович, Д.Л.** Электрохимические приемы формирования свободных наноструктурированных матриц из анодного  $Al_2O_3$  со сквозными модифицированными порами / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // VII Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тезисы докладов, Саратов (24-26 сентября 2012 года). – Саратов: СГУ, 2012. – С. 188-189.
4. **Shimanovich, D.L.** Free nanostructured membranes formation of anodic  $Al_2O_3$  with open-ended pores / D.L. Shimanovich, V.A. Sokol, V.A. Jakovceva, D.I. Chushkova // XVII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи»: материалы докладов, Минск (16-18 октября 2012 года). – Минск: УО ВГКС, 2012. – С. 140-141.
5. **Чушкова, Д.И.** Электрохимические особенности формирования свободных наноструктурированных матриц из  $Al_2O_3$  со сквозными модифицированными порами / Д.И. Чушкова, Д.Л. Шиманович, В.А. Сокол // V Международная научная конференция «Материалы и структуры современной электроники»: сборник научных трудов, Минск (10-11 октября 2012 года). – Минск: БГУ, 2012. – С. 195-199.
6. **Шиманович, Д.Л.** Влагодчувствительные сенсорные элементы на основе мембранных наноструктур из пористого  $Al_2O_3$  / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // VII Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тезисы докладов, Саратов (24-26 сентября 2012 года). – Саратов: СГУ, 2012. – С. 190-191.
7. **Shimanovich, D.L.** Membrane humidity sensor based on the nanostructured porous  $Al_2O_3$  / D.L. Shimanovich, V.A. Sokol, V.A. Jakovceva et al. // XVII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи»: материалы докладов, Минск (16-18 октября 2012 года). – Минск: УО ВГКС, 2012. – С. 138-139.
8. **Шиманович, Д.Л.** Методы удаления барьерного слоя при формировании наноструктурированных мембран на основе анодного пористого  $Al_2O_3$  / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // XV Международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы»: сборник трудов, Ульяновск (4-7 сентября 2012 года). – Ульяновск: УлГУ, 2012. – С. 19-20.

УДК:541.13.546.:549.76.

**РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА СИНТЕЗА  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДАТА Fe(3+) НА ОСНОВЕ  
СИСТЕМЫ Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>**

Г.К. Шурдумов, З.А. Абазова, Ю.Л. Карданова, Б.К. Шурдумов  
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
360004, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 175  
kyl.85@mail.ru

**Аннотация:** в работе приводятся теоретический и экспериментальный материал по разработке рационального способа получения нанокристаллических порошков молибдата Fe(3+) при относительно низкой температура (600°C) за сравнительно короткое время (40 мин.) с выходом основного вещества 99,85% марки «хч».

**Ключевые слова:** Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, нанокристалл, синтез, идентификация.

Молибдат Fe(3+) – один из значимых представителей молибдатов элементов d-блока, который является эффективным катализатором для окисления метанола и метана [1, 2]. Наряду с этим, он обладает интересными магнитными свойствами [3, 4]. Традиционно его получают по высокотемпературным твердофазным реакциям [5-7]. В то же время за последнее время ряд авторов отдают предпочтение гидротермальному синтезу Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. В частности, по утверждению авторов работы [8], им удалось разработать гидротермальный процесс для селективного получения моноклинного и орторомбического Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – с микронными размерами частиц и сложной трехмерной архитектурой. Недостаток данного метода, как свидетельствуют авторы – длительность процесса синтеза. Более современный вариант гидротермального синтеза Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, основанный на обменной реакции парамолибдата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O с нитратом железа Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O при воздействии на раствор микроволн предложен авторами работы [4, 9]. Как они утверждают, им удалось получать частицы с размерами 1,0 мкм. Может, они и действительно получили фазу с частицами 1,0 мкм, но, на наш взгляд, это не частицы Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ибо в сильноокислой среде каковой является раствор системы Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> переход парамолибдате-иона [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> в нормальный молибдате-ион MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, как это известно, из химии молибдена, запрещен. Видимо, авторы синтезировали один из возможных изополимолибдатов железа.

Как видно, проблема разработки оптимизированного общепринятого способа синтеза нанокристаллического молибдата Fe(3+) не решена до конца. В соответствии с этим цель настоящей работы - разработка одного

из возможных вариантов рационального способа синтеза молибдата  $Fe(3+)$  в нанокристаллическом состоянии, отличающегося высокой производительностью и высоким выходом основного вещества марки «хч». При этом критический анализ возможных вариантов решения проблемы приводит к системе  $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2CO_3 - MoO_3$ , в которой, как показывает приводимые ниже (табл.1) значения изобарных потенциалов и констант равновесий, полученные на основе метода Темкина-Шварцмана и уравнения изотермы химических реакций Вант-Гоффа [10], с большой вероятностью термодинамически разрешена реакция:  
 $Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3MoO_3 = Fe_2(MoO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2$ .

Таблица 1. Изобарные потенциалы  $\Delta rG_T^0$  и константы равновесия  $K_p$  реакции в системе  $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2CO_3 - MoO_3$

| Реакция   | Уравнение<br>$\Delta rG_T^0 = \varphi(T)$                | $\Delta rG_T^0$ , кДж/моль и $K_p$ при температурах, К |                      |                      |                      |
|---|--|--|----------------------|----------------------|----------------------|
|   |  | 298  | 773                  | 823                  | 873                  |
| $Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3MoO_3 = Fe_2(MoO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3CO_2$ | $\Delta rG_T^0 = -67,16 - 0,49943T + \Delta c_p^0 M_0 T$ | -215,97  | -442,10              | -465,67              | -487,92              |
|   |  | $7,09 \cdot 10^{37}$                                   | $7,42 \cdot 10^{29}$ | $3,56 \cdot 10^{29}$ | $1,55 \cdot 10^{29}$ |

С этими результатами коррелируют и данные исследований кинетики приведенной реакции, по которым константа скорости процесса и его энергия активации соответственно равны ( $600^\circ C$ ):  $2,05 \cdot 10^{-3}$  и  $28,21$  кДж/моль.

Таким образом, как следует из термодинамических и кинетических данных для системы  $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2CO_3 - MoO_3$ , она может быть положена в основу оптимизированного способа синтеза  $Fe_2(MoO_4)_3$ .

Практически синтез  $Fe_2(MoO_4)_3$  проводили следующим образом: обезвоженные исходные реагенты  $Fe_2(SO_4)_3$  «чда»,  $Na_2CO_3$  «чда» и  $MoO_3$  марки «хч» просеивались через сито №0,385 мм. Затем отбирались их навески, рассчитанные в соответствии с уравнением приведенной выше реакции, которые тщательно перемешивались, помещались в фарфоровые тигли и прокаливались при температуре  $600^\circ C$  в течении 40 мин (полное завершение реакции). Далее по достижении постоянства их масс тигли с содержимыми охлаждались до комнатной температуры. Затем продукты спекания обрабатывались дистиллированной водой. Выпавшие при этом осадки отфильтровывались и тщательно промывались до отрицательной

реакции на  $SO_4^{2-}$  ион. Далее после высушивания при  $90^\circ C$  фильтры с осадками сжигались. Выход  $Fe_2(MoO_4)_3$  составляет 99,85%. Идентификация синтезированного препарата проводилась методами химического и РФ анализов. Соответствующие данные приводятся ниже в Таблицах 2 и 3.

При этом молибден определяли весовым методом в форме  $BaMoO_4$ , а железо – разработанным авторами методом обратного его осаждения [11].

Таблица 2. Данные химического анализа  $Fe_2(MoO_4)_3$  синтезированного в системе  $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2CO_3 - MoO_3$

2.1. Данные по определению железа

| № | Масса навески $Fe_2(MoO_4)_3$ для анализа, г | $m(Fe_2O_3)_{theor}$ в навеске $Fe_2(MoO_4)_3$ , г | $m(Fe_2O_3)_{exp}$ в навеске $Fe_2(MoO_4)_3$ , г | Содержание $Fe_2O_3$ в навеске $Fe_2(MoO_4)_3$ , % |             | Содержание $Fe_2(MoO_4)_3$ в синтезированном препарате по железу, % |
|---|--|--|--|--|-------------|---|
|   |  |  |  | Теория   | Эксперимент |   |
| 1 | 2  | 0,539939   | 0,535370   | 26,99  | 26,78       | 99,15   |
| 2 | 2  | 0,539939   | 0,536010   | 26,99  | 26,80       | 99,27   |
| 3 | 2  | 0,539939   | 0,53530  | 26,99  | 26,77       | 99,17   |

2.2. Данные по определению молибдена

| № | Масса навески $Fe_2(MoO_4)_3$ для анализа, г | $m(MoO_4)_{theor}$ в навеске $Fe_2(MoO_4)_3$ , г | $m(MoO_4)_{exp}$ в навеске $Fe_2(MoO_4)_3$ , г | Содержание $MoO_4$ в навеске $Fe_2(MoO_4)_3$ , % |             | Содержание $Fe_2(MoO_4)_3$ в синтезированном препарате по молибдену, % |
|---|--|--|--|--|-------------|--|
|   |  |  |  | Теория   | Эксперимент |  |
| 1 | 2  | 1,46011  | 1,44872  | 73,01  | 72,44       | 99,22  |
| 2 | 2  | 1,46011  | 1,44988  | 73,01  | 72,49       | 99,30  |
| 3 | 2  | 1,46011  | 1,44756  | 73,01  | 72,38       | 99,14  |

Таблица 3. Расчет рентгенограммы порошка молибдата  $Fe(3+)$  синтезированного в системе  $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2CO_3 - MoO_3$

| № линии | Синтезированный продукт |      | Эталон $Fe_2(MoO_4)_3$ |      |
|---------|-------------------------|------|------------------------|------|
|         | $I$                     | $d$  | $I$                    | $d$  |
| 1       | 3                       | 6,45 | 2                      | 6,45 |
| 2       | 1                       | 5,89 | 1                      | 5,89 |
| 3       | 1                       | 4,32 | 1                      | 4,32 |
| 4       | 1                       | 4,07 | 1                      | 4,07 |
| 5       | 10                      | 3,87 | 1                      | 3,87 |
| 6       | 1                       | 3,59 | 2                      | 3,59 |
| 7       | 2                       | 3,13 | 1                      | 3,13 |
| 8       | 1                       | 2,86 | 1                      | 2,86 |
| 9       | 1                       | 2,85 | 1                      | 2,85 |

Продолжение Таблицы 3

| № линии | Синтезированный продукт |      | Эталон $Fe_2(MoO_4)_3$ |      |
|---------|-------------------------|------|------------------------|------|
|         | $I$                     | $d$  | $I$                    | $d$  |
| 10      | 2                       | 2,48 | 2                      | 2,48 |
| 11      | 1                       | 2,33 | 1                      | 2,33 |
| 12      | 2                       | 2,09 | 2                      | 2,09 |
| 13      | 1                       | 1,92 | 1                      | 1,92 |
| 14      | 1                       | 1,86 | 1                      | 1,86 |
| 15      | 1                       | 1,70 | 1                      | 1,70 |
| 16      | 1                       | 1,69 | 2                      | 1,69 |
| 17      | 1                       | 1,57 | 1                      | 1,57 |
| 18      | 1                       | 1,54 | 1                      | 1,54 |

Для различных областей применения  $Fe_2(MoO_4)_3$ , и в частности, для каталитических, существенное значение имеет дисперсность его порошков, данные по которой, определенные на приборе Fritsch Analisette 22 Nanotec plus, представлены на рис. 1. Как видно размеры частиц лежат в пределах 10–100 нм.

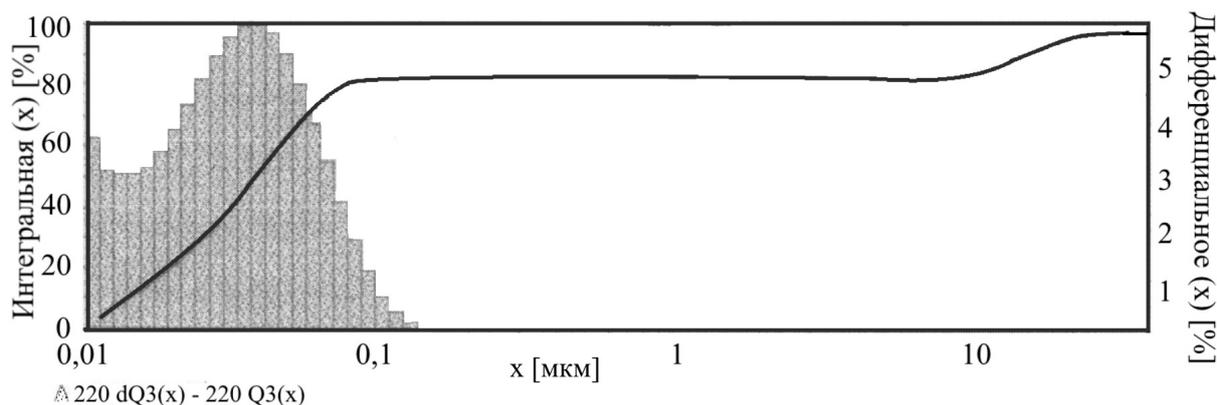


Рис. 1 Дисперсность порошков  $Fe_2(MoO_4)_3$ , синтезированного в системе  $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2CO_3 - MoO_3$ .

### Библиографический список:

1. **Kim, T.H.** Selective oxidation of methanol to formaldehyde using modified iron-molybdate catalysts / T.H. Kim, B. Ramachandra, I.S. Choi et al. // *Catalysis Letters*. – 2004. – V. 98. – I. 2-3. – P. 161-165.
2. **Darheng, J.** Catalytic Partial Oxidation of methane over  $Fe_2(MoO_4)_3$  catalysts: Master's Thesis / J. Darheng. – Goteborg, Sweden: Chalmers University of Technology, 2010. – 43 p.
3. **Ehenberg, H.** The ferrimagnetic structure of  $Fe_2Mo_3O_{12}$ : dependence of Fe–O–Fe supersuperexchange couplings on geometry / H. Ehenberg, K.G. Bramik, E. Mucssig, et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – V. 261. – I. 3. – P. 353-359.

4. **Zhang, L.** Pancake-like  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties / L. Zhang, X.-F. Cao, Y.-L. Ma, X.-T. Chen, Z.-L. Xue // *New Journal of Chemistry*. – 2010. – V. 34. – P. 2027-2033.
5. **Wang, L.** Ferric molybdate nanotubes synthesized based on the Kirkendall effect and their catalytic property for propene epoxidation by air / L. Wang, B. Peng, X.F. Goo, W.P. Ding, Y. Chen // *Chemical Communications*. – 2009. – I. 12. – P. 1565-1567.
6. **Mitov, I.** In situ Mossbauer study of the interaction of methanol with an iron-molybdenum oxide catalyst / I. Mitov, S. Asenov, T. Tomov, D. Klissurski // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – I. 14. – P. 5389-5393.
7. **Visoares, A.P.** Iron molybdates for selective oxidation of methanol: Mo excess effects on the deactivation behaviour / A.P. Visoares, M.F. Portela, A. Kiennemann // *Catalysis Communications*. – 2001. – V. 2. – I. 5. – P. 159-164.
8. **Ding, Y.** 3D architectures of iron molybdate: phase selective synthesis, growth mechanism, and magnetic properties / Y. Ding, S.H. Yu, C. Liu, Z.A. Zang // *Chemistry - A European Journal*. – 2007. – V. 13. – I. 3. – P. 746.
9. **Zhang, L.** Microwave-assisted solution-phase preparation and growth mechanism of  $\text{FeMoO}_4$  hierarchical hollow spheres / L. Zhang, X.F. Gao, Y.L. Ma, X.T. Chen, Z.L. Xue // *CrystEngComm*. – 2010. – V. 12. – I. 1. – P. 207-210.
10. **Карякин, Н.В.** Основы химической термодинамики / Н.В. Карякин. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 464 с.
11. **Шурдумов, Г.К.** Синтез вольфрамата кобальта в расплавах системы  $(\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт}} - \text{CoSO}_4(\text{K}, \text{Co} | \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{WO}_4)$  / Г.К. Шурдумов, Е.Х. Тлимахова, Б.К. Шурдумов // *Журнал неорганической химии*. – 2010. – Т. 55. – № 9. – С. 1568-1572.

УДК 544.7 +539.23

## ОЦЕНКА СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ДНК В УСЛОВИЯХ ВОДНОГО РАСТВОРА

П.В. Комаров

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

*119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28*

*Тверской государственной университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35*

*pv\_komarov@mail.ru*

**Аннотация:** В работе выполнена аналитическая оценка взаимодействия наночастиц золота диаметра 2 нм с фрагментом дезоксирибонуклеиновой кислоты в условиях водного раствора.

**Ключевые слова:** наночастицы, ДНК, водный раствор.

Одной из наиболее перспективных молекулярных матриц для создания наноустройств методами самосборки является молекула дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) [1]. Например, в настоящее время активно разрабатываются методы самосборки наноустройств на матрице из параллельно расположенных молекул ДНК и наночастиц (НЧ) золота [2-9]. Несмотря на то что возможные типы взаимодействия между молекулами полиэлектролитов и НЧ металлов хорошо известны, тем не менее для объяснений результатов экспериментальных исследований необходимо уметь делать оценки сил взаимодействия между ДНК и НЧ. В данной работе выполнена оценка взаимодействия сферической электронейтральной НЧ золота с ДНК в водном растворе соли  $NaCl(0,3M)$  при нормальных условиях.

Для оценки силы взаимодействия ДНК/НЧ золота рассчитаем поляризацию НЧ золота в электростатическом поле ДНК. Молекулу ДНК можно рассматривать как линейную последовательность из одинаковых сферических звеньев диаметра  $D=2$  нм с линейной плотностью заряда  $\lambda = -5,88e$  [17-9]. Электростатический потенциал единичного заряда (в единицах  $k_B T$ ) в среде описывается экранированным кулоновским потенциалом:

$$\frac{U(r)}{k_B T} = \frac{\Gamma}{r} e^{-\kappa r}, \quad \kappa = \sqrt{8\pi\rho\Gamma/\sigma}, \quad \Gamma = e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T, \quad (1)$$

где диэлектрическая проницаемость среды равна 81 (диэлектрическая проницаемость воды),  $\rho$  – концентрация низкомолекулярных ионов,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\sigma$  – единица длины равная 1 нм. В выражении (1) и далее, подразумевается, что все расстояния между взаимодействующими центрами вычисляется в единицах  $\sigma$ . Вклад в радиальную составляющую электростатического поля ДНК  $dE_r(H)$  ( $H$  – расстояние от центра оси молекулы) от фрагмента  $dx$  дается выражением:

$$dE_r(H) = -\lambda \nabla U(r) \cos(\theta) dx, \quad (2)$$

где  $\theta$  – угол между вектором поля заряда  $\lambda dx$  и радиальным направлением. Тогда для  $E_r(H)$  последовательно имеем:

$$E_r(H) = -\lambda \int_{-\infty}^{\infty} \nabla U(r) \cos(\theta) dx = -\lambda \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \nabla U(H / \cos(\theta)) H / \cos(\theta) d\theta, \quad (3)$$

в здесь выполнены замены  $dx = r d\theta / \cos(\theta)$  и  $r = H / \cos(\theta)$ . Вычисление  $E_r(H)$  показывает, что электростатическое поле ДНК в условиях водного раствора быстро затухает (см. рис. 1), и на расстояниях больше одного диаметра ДНК практически отсутствует.

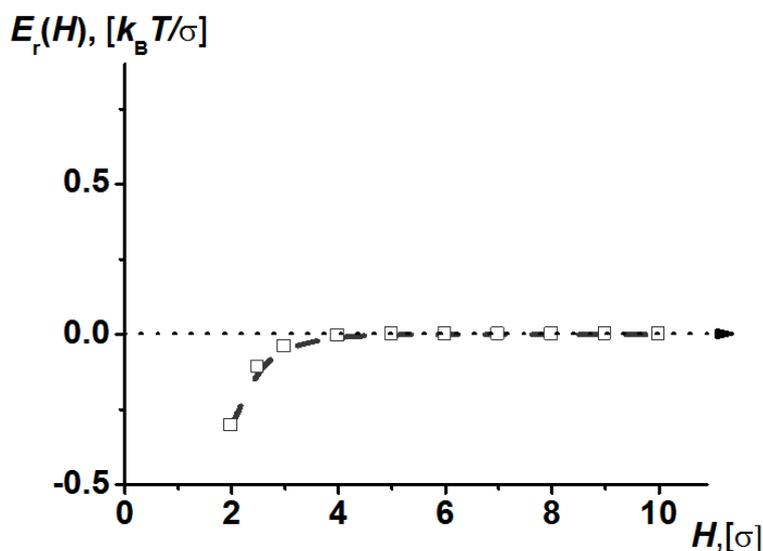


Рис. 1. Радиальная составляющая напряженности электростатического поля ДНК в условиях водного раствора  $NaCl(0,3M)$  ( $T = 283,15K$ ) как функция расстояния до центра оси ДНК.

При расчете силы взаимодействия НЧ с ДНК  $F_r(H)$  будем исходить, что НЧ диаметра  $2 \text{ нм}$  является проводником, что подтверждается наличием плазмонного резонанса [10]. В случае НЧ сравнимых с диаметром ДНК для оценки силы можно использовать следующее упрощенное выражение:

$$F_r(H) \approx |Z_{ind}| (E_r(H - D/2) - E_r(H + D/2)), \quad (4)$$

т.е.  $F_r(H)$  равно разности сил действующих на индуцированные полем ДНК заряды  $|Z_{ind}|$  локализованные на противоположных полюсах НЧ. Величина  $|Z_{ind}|$  на стороне НЧ обращенной к ДНК может быть получена исходя из известного из электростатики факта, что во всех точках на поверхности некоторого проводника поле  $E$  поверхности и его величина равна  $|E| = 4\pi \cdot \Sigma$ , где  $\Sigma$  – локальная поверхностная плотность заряда. Таким образом, имеем

$$Z_{ind} = 1/4\pi \cdot \int_{S(H,D)} \mathbf{E}(H) d\mathbf{S}, \quad (4)$$

здесь интегрирование ведется по всем точкам поверхности НЧ  $S(H,D)$  в которых угол между вектором  $\mathbf{E}$  и нормалью к  $d\mathbf{S}$  лежит в диапазоне от 0 до  $\pi/2$ .

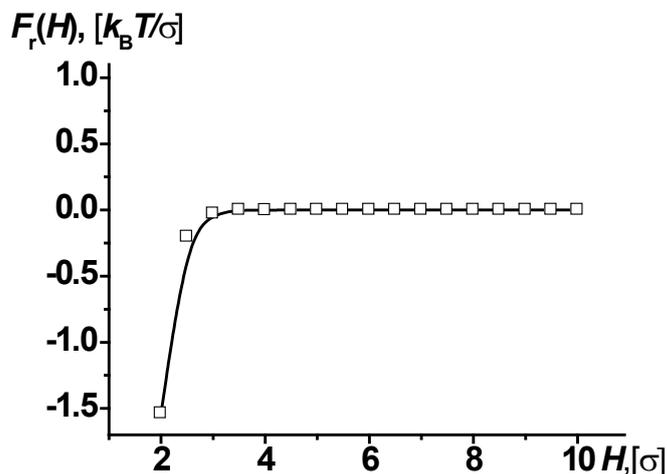


Рис. 2. Оценка радиальной компоненты силы действующей на НЧ диаметром 2 нм со стороны ДНК в условиях водного раствора  $NaCl(0,3M)$  ( $T = 283,15K$ ) как функция расстояния до центра оси макромолекулы.

Рассчитанное значение силы действующей на НЧ как функция расстояния до оси ДНК показана на рис 2. Как видно из рисунка на НЧ диаметра 2 нм в непосредственной близости к ДНК действует сила  $\sim 1,5k_B T / \sigma$ .

В заключении отметим, что выполненные оценки справедливы для небольших НЧ, когда их диаметры сравнимы с диаметром ДНК. В случае больших НЧ с  $D > 4$  нм вследствие сильного затухания  $E_r(H)$  вместо (4) необходимо получить более точное выражение для  $F_r(H)$ .

### Библиографический список:

1. **Niemeyer, C.M.** Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science / C.M. Niemeyer // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40. – I. 22. – P. 4128-4158.
2. **Braun, E.** DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire / E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph // *Nature*. – 1998. – V. 391. – I. 6669. – P. 775-778
3. **Kumar, A.** Linear superclusters of colloidal gold particles by electrostatic assembly on DNA templates / A. Kumar, M. Pattarkine, M. Bhadbhade, A.B. Mandale, K.N. Ganesh, S.S. Datar, C.V. Dharmadhikari, M. Sastry // *Advanced Materials*. – 2001. – V. 13. – I. 5. – P. 341-344.

4. **Sastry, M.** Formation of a crystalline phase in amorphous hydrogenated carbon-germanium films by electron beam irradiation / M. Sastry, A. Kumar, S.S. Datar, C.V. Dharmadhikari, K.N. Ganesh // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 71. – I. 20. – P. 2943-2946.
5. **Комаров, П.В.** Самосборка металлоорганического наноагрегата на основе электростатического взаимодействия молекулы ДНК и поляризованных в ее поле наночастиц золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2. – № 7–8. – С. 92-98.
6. **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 // *The Journal of Chemical Physics*. – 2008. – V.128. – I. 12. – P. 124909-124920.
7. **Комаров, П.В.** Формирование металлического покрытия на молекуле дезоксирибонуклеиновой кислоты / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова // *Коллоидный журнал*. – 2011. – Т. 73. – № 2. – С. 206-214.
8. **Сдобняков, Н.Ю.** Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на матрице ДНК / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Л.В. Жеренкова, П.С. Кутилин, П.В. Комаров // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 165-172.
9. **Комаров, П.В.** Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на макромолекулах ДНК / П.В. Комаров, П.С. Кутилин, Л.В. Жеренкова, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов // *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, 2011. – Вып. 3. – С. 96-105.
10. **Khlebtsov, N.G.** Spectral extinction of colloidal gold and its biospecific conjugates / N.G. Khlebtsov, V.A. Bogatyrev, L.A. Dykman, A.G. Melnikov // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1996. – V. 180. – I. 2. – P. 436-445.

## АННОТАЦИИ СТАТЕЙ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

### INFLUENCE OF MELT OVERHEATING NAPHTHALENE, DIPHENYL AND DIBENZYL ON CRYSTALLIZATION

V.D. Aleksandrov, O.A. Pokyntelytsia

**Abstract:** A sharp change in naphthalene, diphenyl, and dibenzyl crystallization behavior from the equilibrium without overcooling to the nonequilibrium-explosive with overheating was determined by thermoanalysis. The crystallization behavior depends on liquid phase overheating relative to the melting temperature. An average amount of the overheating that practically does not depend both on further overheating and number of heating – cooling cycles were calculated. A range of kinetic and thermodynamic parameters of crystallization was calculated using thermograms. By X-ray diffraction and optical microscopy changes in crystal structure were detected depending on the type of crystallization.

**Keywords:** *naphthalene, diphenyl, dibenzyl, thermal analysis, melt overheat, subcooling, equilibrium and nonequilibrium crystallization, crystal structure, crystallization parameters.*

### ON THE TECHNIQUE OF PREPARING SAMPLES TO STUDY FRACTAL DIMENSION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SAMPLES USING A SCANNING TUNNELING MICROSCOPE

A.S. Antonov, O.V. Mikhailova, E.A. Vorovova, N.Yu. Sdobnyakov

**Abstract:** In this paper the technique of preparation of samples for the study of fractal dimension and obtaining the current-voltage characteristics using a scanning tunneling microscope has been demonstrated.

**Keywords:** *sample preparation, scanning tunneling microscopy (STM), fractal dimension, current-voltage characteristics.*

### COMPUTER MODELLING METHODS FOR PREDICTING PERFORMANCE OF CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

M.Yu. Arsent'ev, P.A. Tikhonov, M.V. Kalinina, T.L. Egorova, A.V. Shmigel

**Abstract:** Electrical conductivity, in particular ionic conductivity, is one of the major obstacles for further improvement of lithium-ion batteries and is expected to remain so in the foreseeable future. Without the high ionic conductivity of  $LiCoO_2$  it would not be possible to create  $Li$ -ion batteries based on it. Computer simulation is an important and critical component for the search of the best materials for Li-batteries. Increasing productivity while maintaining the accuracy of the calculations is the main condition for the selection of materials. In this study, we propose a new method based on the combined use of methods of crystal analysis and density functional theory. This method allows to plot topologies of the most energetically favorable migration paths and to analyze the value of the radius of channels without the use of resource-intensive computations.

**Keywords:** *lithium ion batteries, supercapacitors.*

## THE POLYSCALE TRANSFORMATION FEATURES IN THE STEELS AND ALLOYS STRUCTURES AT THE HOT PRESS CONDITIONS

B.K. Barakhtin

**Abstract:** The results of the FSS steels and alloys hot pressing at  $T > 0,5T_{melt}$  and range  $\varepsilon'$  from 10 to  $10^{-3}s^{-1}$  are presented. At  $\sigma(\varepsilon)$  maps the auto oscillations stress were revealed. The dissipative mechanical energy estimates and structure investigations results have showed to auto oscillations by non equilibrium deform simultaneously at micro-, mezo- and macroscopic structures levels had caused. The structures transformations are self-organized as oscillation form on the chemical composition and the hot pressure regimes dependence.

**Keywords:** *hot plastic deform, non equilibrium, mechanical energy dissipation, oscillation, structure self-organization.*

## FORMATION OF HYBRID CARBON SP<sup>2</sup> AND SP<sup>3</sup> PHASES FROM GRAPHENE LAYERS L<sub>4-8</sub>

E.A. Belenkov, M.I. Tingaev

**Abstract:** In this paper research of carbon compounds is connected, which can be obtained as a result of partial cross-linking of graphene layers L<sub>4-8</sub>. It is established that after cross-linking and geometry optimization of graphene layers L<sub>4-8</sub> only diamond-like phase or the original graphene layers L<sub>4-8</sub> can be obtained.

**Keywords:** *carbon, diamond, graphene, crystalline structure.*

## BAND STRUCTURE CALCULATIONS OF GRAPHENE POLYTYPES

E.A. Belenkov, A.E. Kochengin

**Abstract:** In this paper optimized structure of graphene layers L<sub>6</sub>, L<sub>3-12</sub>, L<sub>4-8</sub>, L<sub>4-6-12</sub> and their band structure were calculated geometrically and by DFT.

**Keywords:** *graphene, polytypism, band structure, modeling.*

## ELECTRONIC STRUCTURE OF LAYERED COMPOUNDS WHICH CONSISTS OF TWO- AND TRICOORDINATED CARBON ATOMS

T.E. Belenkova, V.M. Chernov

**Abstract:** In this paper the electronic structure of five major structural modification of graphyne:  $\alpha$ -,  $\beta$ 1-,  $\beta$ 2-,  $\gamma$ 1- and  $\gamma$ 2- graphyne were calculated by method of density functional theory.

**Keywords:** *polymorphism, carbon, graphene, graphyne, electronic structure, modeling.*

## FRACTAL STRUCTURE OF TITANIUM NITRIDE DEPOSITED ON STAINLESS STEEL SUBSTRATE

Yu.V. Brylkin

**Abstract:** On the basis of images obtained using scanning tunneling microscope, it was shown that the fractal dimension can be considered as some universal surface characteristic of the titanium nitride, deposited on stainless steel.

**Keywords:** *fractal, scanning tunneling microscopy, surface topology.*

## MODEL OF CRYSTALLIZATION AS THERMODYNAMICAL PARAMETERS FLUCTUATION

A.A. Burtsev

**Abstract:** In this thesis self-organization processes under crystallization of sodium hydroxide  $NaOH$  while drying droplets of different volumes on a glass substrate has been investigated. Similar complex crystal structures arise in the action of laser radiation on the surface of metals. Theoretical model includes the mathematical description of non-stationary fluctuations of thermodynamical parameters.

**Keywords:** *change of phase, crystallization, dendritic arborescent crystals, fluctuations.*

## N-DIAMOND: BOND MECHANICS

S.A. Voropaev, A.Yu. Dnestrovsky, E.A. Podolskaya, N.V. Dushenko

**Abstract:** Results of the synthesis of  $N$ -diamond in experiments with cavitation in carbon containing liquids are presented. A mechanical model of the chemical bonds between carbon atoms in the diamond with the availability of a stable FCC crystal lattice structure is developed.

**Keywords:** *diamond, n-diamond, FCC-carbon, cavitation, the interaction potential.*

## OBTAINING METAL COVERINGS AND THEIR PROPERTIES STUDYING

E.S. Gerasimova, E.V. Vladimirova, B.G. Vasilyev, T.S. Karpova, A.Sh. Haliullina

**Abstract:** Properties of metals films ( $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ) obtained by thermohydrolysis in the recovery atmosphere on different bases are studied.

**Keywords:**  *$Cu$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$  covering, thermohydrolysis, morphology, phase composition, X-ray diffraction method, electron microscopy.*

## «STRUCTURE OF ALKYNES $C_2H_2 - C_9H_{16}$ HEAT OF VAPORIZATION» CORRELATION

V.V. Grebeshkov, V.M. Smolyakov

**Abstract:** To investigate the quantitative correlation «structure of 132 alkynes  $C_2H_2 - C_9H_{16}$  - property», topological indexes  $\chi$  Randich and  $\Delta i^3$  were used. Then using the two-parameter functions, quantitative correlation «structure of alkynes – property» are investigated According to the obtained formulas, numerical calculations of the heats of vaporization were found for alkynes  $L_{HTK}$   $C_2H_2 - C_9H_{16}$  at normal boiling point not studied experimentally.

**Keywords:** *topological index, alkynes, heat of vaporization, correlations «TI-alkyne property».*

## MODELING OF CLUSTERS $Bi_{8-n}Sb_n$

E.N. Gribanov, O.I. Markov, Yu.V. Khripunov

**Abstract:** In this paper results of calculations by quantum-chemical methods of structure and power parameters of nanoclusters of bismuth-antimony  $Bi_8$ ,  $Bi_7Sb_1$ ,  $Bi_6Sb_2$ ,  $Bi_5Sb_3$ ,  $Bi_4Sb_4$ ,  $Bi_3Sb_5$ ,  $Bi_2Sb_6$ ,  $Bi_1Sb_7$ ,  $Sb_8$  are presented.

**Keywords:** *cluster, bismuth, antimony semiconductor – semimetal transition.*

**SIZE EFFECT OF TEMPERATURE ON CONTACT MELTING OF SMALL-DIMENSIONAL PHASES**

O.V. Gudieva, D.A. Kambolov, P.K. Korotkov, V.A. Sozaev

**Annotation:** The attempt to derive the relation for the temperature of contact melting of small-dimensional phases (nanoparticles, nanofilms) has been made with account for the A.I. Rusanov size dependence of the surface tension of nanoparticles.

**Keywords:** *size effect, surface energy, temperature of contact melting, nanofilms, nanoparticles, nanowires.*

**QUANTUM CHEMICAL DESIGNING OF ENDOHEDRAL CONTAINING INDIUM DERIVATIVES OF BUCKMINSTER FULLERENE  $C_{60}$  AND  $C_{70}$  FOR DEVELOPMENT RADIONUCLIDE NANOSIZED AGENTS THAT DESTROY A TUMOR**

E.A. Dikumar, V.M. Zelenkovskii, A.L. Pushkarchuk, V.I. Potkin, D.A. Rudakov, S.J. Kilin, A.G. Soldatov, S.A. Kuten, A.N. Khmialeuski, L.F. Babicheu

**Abstract:** In this work a simulation was performed of the electronic structure and geometry of endohedral containing indium derivatives of Buckminster fullerene  $C_{60}$  and  $C_{70}$  and monoester – a heterocyclic carboxylic acid derivative.

**Keywords:** *electronic structure simulation, endohedral containing Indium derivatives of Buckminster fullerene, agents that destroy a tumor.*

**PHOTOINDUCED CHANGES OF OPTICAL CONSTANTS IN CHALCOGENIDE GLASS SEMICONDUCTORS**

V.I. Ivanov, S.R. Simakov

**Abstract:** The results of an experimental research of the photoinduced optical constants change in  $As_2Se_3$  films are described at different temperatures of exhibiting. It is shown, that the basic experimental dependences describing photoinduced changes of optical constants are coordinated with model of the microheterogeneous environment with a local warming up of microareas.

**Keywords:** *chalcogenide semiconductors, photoinduced changes, optical constants.*

**DYNAMIC HOLOGRAMS EFFICIENCY IN A NANOSUSPENSION**

G.D. Ivanova, S.I. Kirjushina, A.V. Mjagotin

**Abstract:** A theoretical analysis of the dynamic holograms efficiency in the dispersion liquid medium with electrostrictive nonlinearity is carried out. The amplitudes of the first harmonics depends on the intensity of the light at a nonlinear regime.

**Keywords:** *electrostriction, dispersion liquid, dynamic holography.*

**PROPERTIES OF AMORPHOUS NANO-SILICA OBTAINED BY PULSED ELECTRON  
EVAPORATION**

V.G. Ilves, S.Yu. Sokovnin, A.M. Murzakaev

**Abstract:** In this work the amorphous nanopowder  $SiO_2$  with a specific surface  $154\ m^2/g$  was produced by the method of pulsed electron beam evaporation of target from pyrogenic amorphous NP Aerosil 90 ( $90\ m^2/g$ ). Nanoparticles of NP  $SiO_2$  showed the improved magnetic and thermal properties in comparison with NP Aerosil 90. Possible reasons of emergence  $d^0$  ferromagnetism at the room temperature in amorphous NP  $SiO_2$  are discussed.

**Keywords:** *pulsed electron beam, nanopowder  $SiO_2$ , Aerosil 90,  $d^0$  ferromagnetism  $SiO_2$ .*

**CALCULATION OF SURFACE TENSION ISOTHERMS, ADSORPTION AND SURFACE  
CONCENTRATIONS OF ALLOY COMPONENTS OF BINARY LITHIUM SODIUM  
SYSTEM IN SOLID STATE**

Z.Kh. Kalazhokov, Zaur Kh. Kalazhokov, R.I. Khatsukova, E.Kh. Sherieva, Kh.Kh. Kalazhokov

**Abstract:** It is suggested a method to estimate values of surface thermodynamic parameters: surface tension, adsorption and surface concentrations of components in solid state by the electron work function. In the example of *Li-Na* system was shown that sodium is surface active with regard to lithium in solid state, and the values of some parameters in solid state exceed several times the appropriate parameters in liquid state.

**Keywords:** surface tension, adsorption, work function, surface concentration.

**INVESTIGATION OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF LEAD SILICATE  
GLASSES C87-2**

A.M. Karmokov, O.A. Molokanov, O.O. Molokanova, Z.V. Shomakhov

**Abstract:** We experimentally investigated the temperature dependence of the electrical conductivity and the kinetics of lead-silicate glass C87-2. The influence of mass transfer under the influence of an electric field on the electrical conductivity was also. evaluated via the dependence of the size of nanocrystals on the time of isothermal annealing.

**Keywords:** *isothermal annealing, kinetics of the conductivity of lead-silicate glass, structural transformations, specific conductivity, phase formation, the activation energy of conduction.*

**IMPURITY REDISTRIBUTION IN THE ALUMINUM MELT RESULTING ACOUSTIC  
IMPACT**

R.Yu. Karmokova, A.M. Karmokov

**Abstract:** In this paper a study of redistribution of impurities after aluminum acoustic impact frequency of 5 and 15 *kHz* on its melt is performed.

**Keywords:** *aluminum, acoustic impact, cavitation bubbles segregation.*

### POLYTHERMS OF ANGLES OF WETTING OF POROUS NICKEL BY TIN-BARIUM AND INDIUM-SODIUM MELTS

A.Z. Kashezhev, R.A. Kutuev, A.R. Manukyants, M.Kh.Ponegev, V.A. Sozaev, A.Kh. Shermetov

**Abstract:** The polytherms of angles of wetting of the porous carbonyl nickel (with 30% porosity) by tin-barium and indium-sodium melts have been studied for the first time. The temperature thresholds of the beginning of wetting have been discovered:  $T > 475^{\circ}\text{C}$  in case of tin-barium melts and  $T > 250^{\circ}\text{C}$  in case of indium-sodium ones. The bunch-shaped arrangements of intermetallics  $\text{In}_8\text{Na}_5$  with sizes 7-9 microns have been revealed on the surface of the porous nickel wetted by the melt In-0,5 wt.% Na using the raster electron microscopy.

**Keywords:** *angles of wetting, polytherms, tin-barium and indium-sodium melts, porous nickel, morphology of surface.*

### NANO-STAGE MECHANISM OF CRYSTAL NUCLEATION KINETICS FROM LIQUID PHASE

B.I. Kidyarov

**Abstract:** The set of experimental data, vouched for crystal nucleation by stages from liquid phase, has been collected. The initial stage includes a formation some metastable phase, and last stage – a formation of stable phase. The influence of such crystal nucleation mechanism on process kinetics and formation of defect or perfect crystals has been noted.

**Keywords:** *nucleation, nano-stage mechanism, metastable and stable phases, melting-crystallization temperatures, dimensional dependence.*

### STRUCTURAL-PHASE STATE OF THE SURFACE LAYER OF Al-Si ALLOY AFTER ELECTRON-ION-PLASMA TREATMENT

A.A. Klopotov, Yu.F. Ivanov, E.A. Petrikova, A.D. Teresov, V.E. Gromov, E.A. Budovskih

**Abstract:** The results of silumin surface modification by combined method including irradiation by plasma produced in the electric explosion of conductive material followed by a pulsed electron beam treatment are presented. The formation of a multilayer polyphase sub-micro and nanoscale structure with high mechanical and tribological properties is revealed. The results obtained are discussed from the viewpoint of thermodynamics.

**Keywords:** *silumin, electroexplosive alloying, high-intensity pulsed electron beam, structure, properties, phase diagram.*

### SURFACE PHOTOEMISSION OF THE K / W(100) SYSTEM UNDER $\text{O}_2$

M.V. Knat'ko, M.M. Lapushkin

**Abstract:** The coadsorption of potassium and oxygen on W(100) by the threshold photoemission spectroscopy was studied. It is shown that coadsorption of potassium and oxygen on the W(100) leads to the formation a dielectric layer with a possible stoichiometry  $\text{K}_2\text{O}_2$ .

**Keywords:** *threshold photoemission spectroscopy, adsorption, surface states, metal oxides.*

**STUDY OF DISPERSION PHENOMENA OF A NANOSTRUCTURED SHUNGITE ROCK**

S.V. Kovalevskii, I.E. Kalashnikov

**Abstract:** Dispersion phenomena of a nanostructured shungite rock have been studied in different fluids. Dispersion was shown to be useful for classification of nanostructured shungite rocks by specified constituents and can be suggested as pretreatment techniques for obtaining of filling and modifying agents and using those in metal-matrix composite materials.

**Keywords:** *shungite rock, nano-structurization, metall-matrix composites, dispersion, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, electron microscopy.*

**LASER SYNTHESIS AND OPTICAL DIAGNOSTICS OF SILVER PLASMONIC  
NANOSTRUCTURES ON THE GLASS SURFACE**

K.V. Kozadaev, V.K. Goncharov, A.P. Mikitchuk, M.A. Prohorovich

**Abstract:** The present paper is dedicated to description of formation method for surface silver nanostructures during the laser erosion of metal target under atmospheric pressure. The obtained monolayer of silver nanoparticles is investigated by implementation of the methods of SEM, AFM and spectral analysis of PPR band.

**Keywords:** *laser synthesis, monolayer of silver nanoparticles, surface plasmon resonance.*

**DETERMINE THE OPTIMUM PARAMETERS OF THE SYSTEM FOR CREATING GOLD  
NANOSCALE CONTACTS BETWEEN TRACKS OF NANOSCALE BUSES**

A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, M.A. Kharitonova

**Annotation:** The simulation of the creating gold nanoscale contacts between tracks of nanoscale buses for different system configurations by Monte-Carlo method was carried out. The interaction between nanoparticles was described by many-body Gupta potential. The optimum parameters for creating nanoscale contacts between tracks of nanoscale buses have been determined. The final stable structure of nanoscale contacts has been analyzed.

**Keywords:** *nanoscale contact, gold nanoparticles, coalescence, Monte-Carlo method, Gupta potential, phase transition, stability.*

**THERMAL DECOMPOSITION OF POLYMER COMPOSITE OF  
POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND DETONATION NANODIAMONDS**

A.P. Koscheev, P.V. Gorokhov, A.A. Perov, C.A. Khatipov

**Abstract:** The effect of nanodiamond filler on the thermal decomposition of polytetrafluoroethylene composites under vacuum pyrolysis was studied by means of thermodesorption mass spectrometry. The results indicate that the presence of nanodiamonds affects both the temperature profiles and the chemical composition of decomposition products.

**Keywords:** *polytetrafluoroethylene composites, detonation nanodiamond, thermal destruction, thermodesorption mass spectrometry.*

**EFFECT OF SURFACE CHEMISTRY OF NANODIAMOND FILLER ON THE  
PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE COMPOSITES**

A.P. Koscheev, A.A. Perov, P.V. Gorokhov, A.V. Tereshenkov, N.A. Chukov, S.A. Khatipov

**Abstract:** The tribology properties of polymer composites of polytetrafluoroethylene filled with detonation nanodiamonds of various types were studied. The composite properties were found to depend on the oxygen-containing groups on nanodiamond surface. The direct evidence of chemical interaction of nanodiamond with polymer matrix during preparation (sintering stage) of composite was obtained.

**Keywords:** *polytetrafluoroethylene composites, nanodiamond, surface chemistry, thermodesorption mass spectrometry.*

**ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF CALCIUM PHOSPHATE COATINGS ONTO  
TITANIUM AND CARBON SUBSTRATES**

V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, O.N. Musskaya, L.A. Lesnikovich, S.A. Ulasevich

**Abstract:** The calcium phosphate coatings on titanium and carbon (fabric, felt) substrates have been obtained using electrochemical deposition in  $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4$  water electrolyte at  $pH$  3,2–3,6 and room temperature. In accordance with XRD data it was determined that the calcium phosphate coatings consist of brushite  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\alpha$ -tricalcium phosphate  $Ca_3(PO_4)_2$  and additional amount of octacalcium phosphate phase  $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$  on carbon substrates.

**Keywords:** *calcium phosphates, biocompatible coatings, electrodeposition.*

**ELECTRON-STIMULATED OXIDATION OF THE SURFACE POLYCRYSTALLINE  
THALLIUM**

D.A. Krimshokalova, I.B. Ashkhotova, O.G. Ashkhotov

**Abstract:** In this paper, using Auger electron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy the kinetics of oxygen adsorption on thallium was studied in two cases: under continuous electron irradiation (100-1000 eV) and without depending on the exposure time in oxygen at a partial pressure oxygen  $10^{-6}$  Torr at room temperature.

**Keywords:** *exposure, electrons, energy, spectroscopy, surface oxidation kinetics, radiation, adsorption, concentration, monolayer, thallium.*

**A STATIONARY THERMAL LENS RESPONSE OF A NANOLIQUID**

A.I. Livashvily, G.D. Ivanova, V.K. Khe

**Abstract:** The stationary two-dimensional thermodiffusion in a two component medium in the Gaussian beam radiation field was analyzed. The expression for a thermo-lens medium response is obtained.

**Keywords:** *thermal lens, thermodiffusion, two components medium.*

**STRUCTURE REFINEMENT PECULIARITIES AND SOLID SOLUTION FORMATION IN  
THE CAST Cu - Fe ALLOY, SUBJECTED TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION**

A.V. Lukyanov, A.A. Churakova, A.V. Ganeev, V.D. Sitdikov, D.V. Gunderov

**Abstract:** The effect of high pressure torsion (HPT) on the microstructure of *Cu – Fe* 36% wt alloy has been studied. The initial *Cu – Fe* alloy has a dendritic structure, the length of dendrites is up to 100  $\mu\text{m}$ . As a result of HPT (20 anvil rotations at 400°C) the nanostructured state is formed. The average grain size of the *Cu –* and  $\alpha\text{-Fe}$  is 60 and 35 nm correspondingly. The refinement of  $\alpha\text{-Fe}$  dendrites occurs, and a microstructure with *Fe* inclusions with a size from 0,1 to 5  $\mu\text{m}$  distributed in the copper matrix forms. A volume fraction of the *Fe* phase reduces from initial 37% up to 15% after HPT. The concentration of copper in the lattice dissolved iron reaches 20%. Subsequent annealing at 700°C for 1 hour results in some coarsening of  $\alpha\text{-Fe}$  particles, as compared to the state after HPT. However, the dendritic structure typical of the cast alloy does not recover; it remains dispersed with a size of  $\alpha\text{-Fe}$  particles less than 20  $\mu\text{m}$ . As a result of HPT the alloy microhardness increased from 1800 to 4000 MPa. The subsequent annealing at  $T = 700^\circ\text{C}$  decreased the microhardness to 2700 MPa, but this value is 1,5 times higher than that in the initial as-cast state.

**Keywords:** nanocomposite, high pressure torsion deformation, *Cu – Fe* alloy.

**ON THE DEPENDENCIES OF THE COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION VERSUS  
SIZE AND SHAPE OF NANOCRYSTAL**

M.N. Magomedov

**Abstract:** A model of nanocrystal in the form of a rectangular parallelepiped with a variable surface shape (RP-model) is used to study of the dependencies of the coefficient of thermal expansion ( $\alpha_p$ ) versus size and surface shape of the nanocrystal of the simple matter. The calculations for the nanocrystal of silicon have shown that  $\alpha_p$  increases at reduction  $N$ , moreover at reduction of the temperature the dependency  $\alpha_p(N)$  is increasing. At the isomorphous reduction  $N$  along isotherm of 100K the function  $\alpha_p(N)$  at defined size (for cube  $N \cong 1125$ ) passes from the negative into the positive field.

**Keywords:** nanocrystal, size, shape of the surfaces, thermal expansion.

**FRACTAL ANALYSIS OF PHOTOINDUCED LIGHT SCATTERING PICTURES IN  
LiNbO<sub>3</sub> CRYSTALS**

D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, O.R. Starodub

**Abstract:** The dynamics of laser-induced defects in different layers of photoinduced light scattering (PILS) pictures in lithium niobate was researched by analysis of fractal dimension of PILS picture layers. Stoichiometric *LiNbO<sub>3</sub>* crystal had different genesis. This method was compared with the method of measurement of PILS indicatrix opening angle. The transition of energy between PILS layers was detected.

**Keywords:** lithium niobate, photoinduced light scattering, laser-induced defects, fractal dimension.

### FORMING DISSIPATIVE STRUCTURES IN POROUS ANODIC OXIDE OF ALUMINA

E.S. Markaryan

**Abstract:** In this paper we consider the processes of the formation of dissipative structures in porous anodic oxide on alumina. Using the theory of bifurcations due regularity of the formation oxide. Were obtained depending on the characteristic of the growth kinetics of anodic oxide. Spatio-temporal ordering is regarded as a self-oscillating and auto-wave processes.

**Keywords:** *anodic aluminum oxide, growth kinetics, dissipative structures, bifurcation point.*

### PHASE TRANSITIONS IN THE FRUSTRATED ISING MODEL ON A SQUARE LATTICE WITH NEAREST NEIGHBOR INTERACTIONS

A.K. Murtazaev, M.K. Ramazanov, M.K. Badiev

**Abstract:** The phase transitions in the two-dimensional Ising model on a square lattice are studied using a replica algorithm, the Monte Carlo method, and histogram analysis with allowance for the next-nearest-neighbor interactions in the range  $0,1 \leq r \leq 1,0$ . A phase diagram is constructed for the dependence of the critical temperature on the next-nearest-neighbor interaction.

**Keywords:** *Monte Carlo, Ising model, phase transition, antiferromagnetic frustration.*

### MATHEMATICAL MODEL OF DIRECTED GROWTH OF THE REGULAR FCC CLUSTER WITH A CENTRAL ATOM

V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov

**Abstract:** In this paper clusters of the FCC structure with short-range interaction forces between atoms have been considered. The interaction only between nearest neighbors has been taken into account. Algebraic relations for the number of atoms and the number of bonds between neighbors in the cluster have been obtained, it has been allowed to evaluate the surface energy of the cluster in an analytical form.

**Keywords:** *FCC lattice, cluster, coordination number, surface.*

### CALCULATION OF STRESS-STRAIN STATE OF STRETCHING NANOTUBES WITH DEFECTS

Y.E. Nagorny, A.V. Akavity, V.I. Repchenkov

**Abstract:** This paper presents the results of numerical calculation and analysis of the stress-strain state of a regular straight single-walled open carbon nanotube with vacancies in tension.

**Keywords:** *carbon nanotubes, defects, vacancies, stress-strain state.*

### MAGNETIC PROPERTIES OF GARNET $Y_3Fe_5O_{12}$ NANOCRYSTALS PREPARED BY COPRECIPITATION METHOD

Nguyen Anh Tien

**Abstract:** Yttrium iron garnet  $Y_3Fe_5O_{12}$  nanocrystalline powders were synthesized by simultaneously dehydrating of hydroxide of iron (III) and yttrium, and then heating in the air environment. Garnet  $Y_3Fe_5O_{12}$  nanocrystals at the size of 30 nm formed after calcinating up to 775°C had large saturation and high coercive force ( $H_c = 60 Oe$ ).

**Keywords:** *coprecipitation method, magnetic properties, nanocrystal, garnet ferrite,  $Y_3Fe_5O_{12}$ .*

QUANTITATIVE CORRELATION «STRUCTURE DIALKENES  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$  – THE  
HEAT OF VAPORIZATION»

D.Yu. Nilov, V.M. Smolyakov

**Abstract:** To investigate the quantitative correlation «structure of 1012 dialkenes  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$  – property» topological indices  $\chi_{G_i=G_j}$  and  $\psi$  were used. Using the two-parameter functions quantitative correlation «dialkenes structure – property» are investigated. According to the obtained formulas, numerical calculations of the heats of vaporization at normal boiling point  $L_{HTK}$  dialkenes  $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$  not studied experimentally. Dependences «dialkenes structure – property» are considered

**Keywords:** *topological index, dialkyl, heat of vaporization, correlations «TI-dialkyl property».*

ATOMIC STRUCTURE OF CLUSTERS ZIRCONIUM  $Zr_N$  MOLECULAR DYNAMICS  
SIMULATION

N.A. Pankin

**Abstract:** Various isomers of free clusters of zirconium  $Zr_N$  ( $N = 4 \div 15$ ) were studied. The results were obtained using molecular dynamics simulation and many-body Clery and Rosato interaction potential. The average length and the binding energy, the coordination number and the frequency of occurrence of various isomers were calculated.

**Keywords:** *clusters of zirconium, classical molecular dynamics, many-body potential, atomic structure.*

NEW POTENTIAL OF INTERPARTICLE INTERACTION ON THE BASIS OF SHORT  
MODEL OF SPHERICAL SHELLS

G.G. Petrik

**Abstract:** Study of analytical and computational capabilities for the molecular model of spherical shells has been continued. New results have been obtained. It is found that two terms mainly contribute to the potential of spherical shells (eight contributions). Calculations show that for all values of model objects rigidity it is fully justified the complete replacement of adequate potential of spherical shells by the truncated potential corresponding to the interaction of near arc-“dipoles”. This makes it possible to apply more simple function for computer calculations.

**Keywords:** *modeling, molecular model, potential of spherical shells, model potentials, parameters, singular points, truncated potential.*

**INTERFACE FORMING WITH MUTUAL SUPERPOSITION OF D-METAL CLUSTER SURFACES AND MONOLAYERS OF GRAPHENE, SILICENE AND GERMANENE**

V.A. Polukhin, N.S. Mitrofanova, E.D. Kurbanova

**Abstract:** Analyzing MD simulation data on the thermic evolution of transition metal nanoclusters (transition metals: *Pd*, *Ni*, *Cu*) deposited on graphene substrates specificities have been revealed of such main factors of melting processes and premelting stage including as the nucleation and the kinetic activation of upper cluster shell fluidization and coordination transformation especially in contact interlayer zones of grain transition metals nanocluster/graphene interfaces with different cohesive energies. The following sharp thermostability decreasing of clusters as the consisting and functional interactive units of the whole effective electronic and catalytic systems has been also displayed.

**Keywords:** *nanoclusters, MD simulation, interlayer surface zone (interface) of metal/graphene, graphene substrate.*

**STRUCTURAL AND TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT OF SURFACE LAYERS OF SHAPE MEMORY MATERIALS. HIGH SPEED FLAME SPRAYING**

P.O. Rusinov, Zh.M. Blednova

**Abstract.** A universal system for the preparation of nanostructured coatings with shape memory effect, a coating and the necessary post-processing are considered. Control parameters of the surface modification of steel material with shape memory effect, controlling the structural state of the material, are found.

**Keywords:** *shape memory effect, high-speed flame spraying, nanostructure, nikelidititanium*

**CORRESPONDING STATES LAW FOR SIZE DEPENDENCE OF MELTING TEMPERATURE**

V.M. Samsonov

**Annotation:** Size dependence of the nanocluster melting temperature  $T_m$  has been analyzed using some similarity considerations and generalized Thomson's formula  $T_m = T_m^{(\infty)}(1 - \alpha / R)$  where  $R$  is the particle radius,  $T_m^{(\infty)}$  is the macroscopic melting temperature and  $\alpha$  is a parameter having the dimension of length and being the reduction parameter for  $R$ . Using Thomson's formula and extrapolation to  $T_m = 0K$ , the parameter  $\alpha$  was calculated for nanoclusters of several metals with different types of lattice. It has been found that in most cases this parameter is close in magnitude to the first coordination sphere radius.

**Keywords:** *melting temperature, size dependence, metal nanoclusters, thermodynamic similarity theory.*

**SONOCHEMICAL IMMOBILIZATION OF NANOCLUSTERS OF MOLYBDENUM OXIDE ON THE NICKEL SURFACE**

T.V. Sviridova, A.S. Logvinovich, A.V. Kondratjuk, D.V. Sviridov

**Abstract:** The paper deals with the sonochemical modification of the surface of galvanic nickel plating with nanoclusters resulting from the polycondensation of oxo-acid (with the use of the molybdic acid as the example). The results of the investigation of thus obtained metal-oxide film nanocomposite are presented.

**Keywords:** *metal-oxide clusters, oligomers, molybdic acid, sonochemical synthesis, electrochemical nickel coatings.*

**CALCULATION OF THE HEAT OF FUSION AND THE HEAT OF FREEZING SIZE  
DEPENDENCIES FOR METAL NANOPARTICLES**

N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, V.S. Myasnichenko, A.N. Bazulev

**Abstract:** On the basis of temperature dependencies of internal energy the size dependencies of heat of fusion and heat of freezing for gold, cuprum, aluminum and cobalt nanoclusters have been calculated. For the simulation the Monte-Carlo method has been used and interaction between atoms has been described by many-body Gupta potential.

**Keywords:** *heat of fusion, heat of freezing, Monte-Carlo method, Gupta potential, metal nanoclusters.*

**INVESTIGATION OF THICKNESS DEPENDENCES OF REFRACTIVE INDEX FOR  
NANOSIZED ACETONE FILM BY ELLIPSOMETRIC METHOD**

N.Yu. Sdobnyakov, N.V. Novozhilov, A.S. Antonov, E.A. Voronova, O.V. Mikhailova

**Abstract:** On the basis of analyzing the spectrum of the ellipsometric angles  $\psi$  and  $\Delta$  the investigation of thickness dependence of refractive index for nanosized acetone films on silicon surface using the photometric spectroellipsometer was carried out.

**Keywords:** *photometric spectroellipsometer, nanosized acetone films, refractive index, thickness dependence.*

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE COPPER  
NANOCLUSTERS IN MELTING/CRYSTALLIZATION PROCESS**

N.Yu. Sdobnyakov, M.A. Khazitonova, A.P. Andriychuk, A.N. Bazulev, I.V. Kartashov, P.V. Komarov, D.N. Sokolov

**Annotation:** In this work the investigation of the structural characteristics of the copper nanoclusters in the melting/crystallization process has been carried out. The possibility of the determination of the phase transition temperature has been shown by the temperature dependence of the mean value of the first coordination number. The process of the forming FCC/HCP structures for copper nanoclusters during melting and crystallization has been described.

**Keywords:** *copper nanoclusters, melting and crystallization, Monte-Carlo method, Gupta potential, first coordination number, local density, FCC structure, HCP structure.*

**EFFECT OF THE STRUCTURE AND SYMMETRY ON THE THERMODYNAMIC  
PROPERTIES OF NANOPARTICLES WITH THE «MAGIC» NUMBER OF ATOMS**

N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, A.P. Andriychuk, D.N. Sokolov

**Abstract:** The investigation of the thermodynamic characteristics of the gold nanoclusters with «magic» numbers of atoms in melting/crystallization phase transition has been carried out. Using the temperature dependence of the specific internal energy of nanoclusters, the melting temperature has been determined.

**Keywords:** *nanoclusters, phase transition, melting temperature, «magic» numbers.*

**[C<sub>60</sub>]- FULLERENE.COUNTING AND ORDERING ISOMER OF SUBSTITUTIONS ON  
THE TOPS, EDGES, AND FACES**

V.M. Smolyakov, D.V. Sokolov, D.Yu. Nilov, V.V. Grebeshkov

**Abstract:** This paper discusses the substitution isomers on vertices, edges and faces of the [C<sub>60</sub>] fullerene. The derivation of the isomers based on Polya theorem. Installed formula symmetry  $Z$ , generating functions for determining the number of chiral and non-chiral isomers substitution distribution isomers families  $\rho(m)$ , and depending on the number  $m$  of seats substitution. By additive scheme calculated thermodynamic properties ( $\Delta_f H^\circ_{298}$ ,  $S^\circ_{298}$ ,  $C^\circ_{p298}$ ,  $\Delta H_{subl}$ ,  $\Delta_f G^\circ_{298}$ ,  $\lg K_{298}$ ) gaseous [C<sub>60</sub>]-[C<sub>100</sub>] -fullerens.

**Keywords:** *fullerenes, counting and ordering of isomers replacement elements and symmetry operations, generating functions, chirality, achiral.*

**BULK AND SURFACE NANOSTRUCTURING OF TITANIUM BASED ALLOYS**

V.V. Stolyarov

**Abstract:** The paper is a brief review of structure refinement deformation methods for bulk samples of titanium alloys with different nature. Typical microstructures of alloys in nanostructured and ultrafine-grained state are demonstrated.

**Keywords:** *microstructure, deformation, rolling, pressing, forging.*

**PRELIMINARY MATHEMATICAL MODEL OF A STRATIFICATION OF METAL MELTS  
IN CAPILLARIES**

N.P. Ouglev, S.N. Ouglev

**Abstract:** The preliminary mathematical model of the stratification process based on assumed special properties of mononuclear skin (interphase layer) of a melt describing satisfactory all experimental results on stratification of metal melts in capillaries is proposed. The model uses Landay's equation for the barometric stratification, and the first order kinetic equation as well.

**Keywords:** *stratification of metal melts, cluster, barometric equation, interface fluidity.*

**EXPERIMENTAL TESTING OF CLUSTERS STABILITY IN METAL MELTS**

N.P. Ouglev

**Abstract:** Effect of conservation the cluster structure of metal melts dew to cooling from 730°C to 230°C is researched. The dimension of clusters does not advance to equilibrium size during two hours attached to 230°C. This fact shows the kinetic difficulties to change the mass of clusters and ring liquid metal. The results also show indirectly the existence of clear-cut boundary between clusters and surround melt.

**Keywords:** *metal melts, cluster, barometric distribution, the bundle in the capillary, the inheritance of the structure.*

**SPECTRAL STUDIES OF THE PHOTOCHEMICAL FORMATION OF THE VARIABLE  
VALENCE URANIUM COMPLEXES IN ACETONE WITH DMSO**

D.S. Umreiko, E.V. Vileishikova, A.P. Zajogin, A.I. Komyak, S.D. Umreiko

**Abstract:** Using the electronic and IR absorption methods, the photochemical formation processes of the nanoclusters of three-, tetra-, and pentavalent uranium with organic ligands on LED illumination (430–450 nm) of the solutions of  $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$  with DMSO in acetone have been studied. The possibility for deposition of the tetra- and pentavalent-uranium complexes onto the glass substrate has been established.

**Keywords:** *spectral analysis, uranium complexes, uranyl nitrate, uranyl perchlorate, band intensities, organic ligands.*

**SPECTRAL STUDIES OF THE AIO AND AIN RADICALS FORMATION PROCESSES IN  
THE PLASMA WHEN OXIDIZED ALUMINUM IS SUBJECTED TO SERIES OF DOUBLE  
LASER PULSES**

A.R. Fadaijan, Bazzal Khodor, E.S. Voropay, A.P. Zajogin

**Abstract:** The effect of an additional laser pulse on the desired formation of the component and charge composition of the surface laser plasma has been studied by the laser spark spectrometry method with the use of a LSS-1 spectrometer. The possibility to increase a portion of AIO and AIN radicals in the plasma when the target is subjected to a series of double laser pulses has been demonstrated. The influence exerted by laser parameters on the formation of the desired ionic and molecular composition of the plasma has been shown.

**Keywords:** *spectral analysis, AIO and AIN radicals, double laser pulses, laser ablation, processes in the plasma.*

**TO THE QUESTION OF REACTIONARY INTERACTION IN B - C - N SYSTEM WITH A  
PRESSURE OF 12 GPa**

V.P. Filonenko, I.P. Zibrov, N.N. Kuzin, M.V. Trenikhin

**Abstract:** The paper presents experimental results of reacting between carbon nitride and amorphous boron under high pressure and temperature. It is shown that below the degradation temperature of carbon nitride get ordered graphite-like  $C_3N_4$  phase fails. In a mixture with boron significantly impeded the formation of hetero-graphene phase. At a temperature of about 1500°C is formed finely diamond-like phase crystal size ranging from tens to hundreds of nanometers. Hetero-diamond  $cBC_xN$  phase has a basic structure of cubic boron nitride in which carbon atoms are replaced atoms of boron and nitrogen.

**Keywords:** *high pressure, carbon nitride, boron, reacting, hetero-diamond phase.*

**INFLUENCE OF SODIUM CHLORIDE BARRIER ON THE SIZE AND PARTICLE  
MORPHOLOGY OF SYNTHESIZED COBALT OXIDE**

A.Sh. Khaliullina, V.G. Vassil'ev, E.V. Vladimirova, V.I. Pastukhove, T.S. Karpova, E.S. Gerasimova

**Abstract:** Powders of cobalt oxide consisting from different size and morphology particles have been obtained by methods of thermal hydrolysis, thermal hydrolysis with sodium chloride as a barrier and thermal decomposition of cobalt oxalate. The size and morphology of the particles in obtained powders were investigated to the dependence of synthesis method.

**Keywords:** *thermo-hydrolysis, barrier, sodium chloride, cobalt oxalate, cobalt oxide, nanoparticles, morphology.*

## STRUCTURE AND THERMAL STABILITY OF RAPIDLY SOLIDIFIED SN-IN-SB

V.G. Shepelevich

**Annotation:** Results of investigation of phase composition, grain structure and of its change under the next annealing for *Sn – In – Sb* alloys are presented.

**Keywords:** *rapidly solidification, foil, phase, grain, texture, coalescence, recrystallization.*

## TECHNOLOGICAL METHODS FOR SYNTHESIS OF HIGH-ORDERED MEMBRANE NANOSTRUCTURED MATRICES BASED ON POROUS ANODIC ALUMINA

D.L. Shimanovich

**Abstract:** Technological methods for the formation of 30–70  $\mu\text{m}$  thick free porous one-layer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes with open-ended modified pores from 50 to 90  $\text{nm}$  in diameters by a two-stage one-sided anodization in oxalic acid electrolyte and combined method for the barrier layer removal were developed.

**Keywords:** *aluminum, electrochemical anodization, porous alumina, barrier layer, membrane, nanostructured material.*

## DEVELOPMENT OF RATIONAL METHOD FOR THE SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE Fe MOLYBDATES (3+) BASED ON THE SYSTEM



G.K. Shurdumov, Z.A. Abazova, Y.L. Kardanova, B.K. Shurdumov

**Abstract:** The paper presents theoretical and experimental data on the development of a rational method for producing powders of nanocrystalline *Fe* molybdates (3+) at a relatively low temperature (600°C) in a relatively short time (40 *min*) with the yield of 99,85% of the basic substance of the brand «h.ch».

**Keywords:**  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , *nanocrystal synthesis, identification.*

## EVALUATION FORCES OF INTERACTION OF GOLD NANOPARTICLES AND DNA IN WATER SOLUTION

P.V. Komarov

**Abstract:** Analytical evaluation of the interaction of gold nanoparticles with a diameter of 2  $\text{nm}$  fragment of deoxyribonucleic acid has been performed at conditions of aqueous solution.

**Keywords:** *gold nanoparticle, DNA, aqueous solution.*

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| Абазова<br>Залина Аслановна        | <i>магистрант кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Александров<br>Валерий Дмитриевич  | <i>д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры</i>   |
| Андрийчук<br>Анна Павловна         | <i>студентка специализации кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>   |
| Антонов<br>Александр Сергеевич     | <i>аспирант кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», технический редактор сборника</i>  |
| Арсентьев<br>Максим Юрьевич        | <i>к.х.н., с.н.с. лаборатории исследования наноструктур ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»</i>   |
| Ашхотов<br>Олег Газизович          | <i>д.ф.-м.н., профессор кафедры компьютерных технологий и интегральных микросхем ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>   |
| Ашхотова<br>Ирина Борисовна        | <i>к.т.н., доцент кафедры компьютерных технологий и интегральных микросхем ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>   |
| Бабичев<br>Леонид Филиппович       | <i>к.ф.-м.н., заведующий лабораторией моделирования и суперкомпьютерных технологий в ядерной физике и энергетике ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» НАН Беларуси</i>  |
| Бадиев<br>Магомедзагир Курбанович  | <i>к.ф.-м.н., ФГБУН «Институт физики ДНЦ РАН»</i>  |
| Баззал<br>Ходор                    | <i>магистрант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>  |
| Базулев<br>Анатолий Николаевич     | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», заместитель главного редактора</i>   |
| Барахтин<br>Борис Константинович   | <i>к.ф.-м.н., с.н.с., доцент кафедры материаловедения и технологии материалов ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный морской технический университет»</i>  |
| Беленков<br>Евгений Анатольевич    | <i>д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»</i>   |
| Беленкова<br>Татьяна Евгеньевна    | <i>аспирант кафедры радиофизики и электроники ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»</i>  |
| Бледнова<br>Жесфина Михайловна     | <i>д.т.н., профессор, заведующий кафедрой динамики и прочности машин ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»</i>   |
| Брылкин<br>Юрий Владимирович       | <i>аспирант кафедры начертательной геометрии и черчения ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет леса»</i>  |
| Будовских<br>Евгений Александрович | <i>д.т.н., профессор кафедры физики ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»</i>   |
| Бурцев<br>Антон Андреевич          | <i>н.с., магистр техники и технологий кафедры физики и прикладной математики ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых»</i>   |
| Васильев<br>Виктор Георгиевич      | <i>к.х.н., с.н.с. лаборатории оксидных систем ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», доцент кафедры технологии вяжущих материалов и строительных изделий ФГБОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»</i> |
| Вилейшикова<br>Елена Владимировна  | <i>студент кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>   |

**Межеузовский сборник научных трудов  
Выпуск 6, 2014**

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Владимирова<br>Елена Владимировна   | <i>к.х.н., с.н.с. лаборатории оксидных систем ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», доцент кафедры технологии вяжущих материалов и строительных изделий ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»</i>          |
| Воронова<br>Елена Александровна     | <i>магистр кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>   |
| Воропаев<br>Сергей Александрович    | <i>к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН»</i>   |
| Воропай<br>Евгений Семенович        | <i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>  |
| Ганеев<br>Артур Вилевич             | <i>инженер «Институт физики перспективных материалов» научно-исследовательской части при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»</i>   |
| Герасимова<br>Екатерина Сергеевна   | <i>старший преподаватель кафедры технологии вяжущих материалов и строительных изделий ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», с.н.с. лаборатории оксидных систем ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»</i> |
| Гончаров<br>Виктор Константинович   | <i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией лазерной плазмодинамики НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ, профессор кафедры интеллектуальных систем Белорусского государственного университета</i>                                 |
| Горохов<br>Павел Викторович         | <i>в.н.с. сектора химии поверхности наноструктурированных материалов ГНЦ РФ ОАО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»</i>  |
| Гребешков<br>Вадим Вячеславович     | <i>аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>   |
| Грибанов<br>Евгений Николаевич      | <i>к.х.н., доцент кафедры химии ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»</i>   |
| Громов<br>Виктор Евгеньевич         | <i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»</i>  |
| Гудиева<br>Ольга Викторовна         | <i>ассистент кафедры физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)»</i>   |
| Гундеров<br>Дмитрий Валерьевич      | <i>д.ф.-м.н., в.н.с. «Институт физики перспективных материалов» научно-исследовательской части при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»; заведующий лабораторией в ФГБУН «Институт физики молекул и кристаллов РАН»</i>           |
| Дикусар<br>Евгений Анатольевич      | <i>к.х.н., с.н.с. отдела органической химии лаборатории элементоорганических соединений ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»</i>   |
| Днестровский<br>Алексей Юрьевич     | <i>к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН»</i>   |
| Душенко<br>Никита Владимирович      | <i>аспирант ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН»</i>  |
| Егорова<br>Татьяна Леонидовна       | <i>инженер-исследователь лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН»</i>  |
| Зажогин<br>Анатолий Павлович        | <i>д.ф.-м.н., профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>   |
| Зеленковский<br>Владимир Михайлович | <i>в.н.с. ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»</i>   |
| Зибров<br>Игорь Петрович            | <i>к.т.н., заведующий лабораторией ФГБУН «Институт физики высоких давлений РАН»</i>   |
| Иванов<br>Валерий Иванович          | <i>д.ф.-м.н., профессор кафедры физики и теоретической механики ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»</i>   |

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

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Иванов<br>Юрий Федорович          | <i>д.ф.-м.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологий ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», в.н.с. лаборатории плазменной эмиссионной электроники ФГБУН «Институт сильноточной электроники СО РАН»</i> |
| Иванова<br>Галина Дмитриевна      | <i>аспирант кафедры физики и теоретической механики ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»</i>  |
| Ильвес<br>Владислав Генрихович    | <i>к.т.н., н.с. ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>   |
| Калажоков<br>Замир Хамидбиевич    | <i>к.ф.-м.н., докторант кафедры физики наносистем ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Калажоков<br>Заур Хамидбиевич     | <i>к.ф.-м.н., докторант кафедры физики наносистем ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Калажоков<br>Хамидби Хажисмелович | <i>д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>   |
| Калашников<br>Игорь Евгеньевич    | <i>д.т.н., в.н.с. лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных и наноматериалов ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН»</i>  |
| Калинина<br>Марина Владимировна   | <i>к.х.н, с.н.с. лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»</i>  |
| Камболов<br>Дзамболат Аркадьевич  | <i>проректор по развитию и содержанию инфраструктуры ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)»</i>   |
| Карданова<br>Юлия Леонидовна      | <i>магистр химии, старший лаборант кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Кармоков<br>Ахмед Мацевич         | <i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой материалов и компонентов твердотельной электроники ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Кармокова<br>Рита Юрьевна         | <i>старший преподаватель кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Карпова<br>Татьяна Сергеевна      | <i>инженер лаборатории оксидных систем ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»</i>   |
| Карпова<br>Татьяна Сергеевна      | <i>инженер лаборатории оксидных систем ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»</i>  |
| Карташев<br>Иван Васильевич       | <i>студент специализации кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>   |
| Кашежев<br>Аслан Зарифович        | <i>к.ф.-м.н., докторант кафедры физики наносистем ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Кидяров<br>Борис Иванович         | <i>д.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН»</i>   |
| Килин<br>Сергей Яковлевич         | <i>д.ф.-м.н., заместитель председателя президиума НАН Беларуси, заведующий лабораторией квантовой оптики ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси», член-корреспондент НАН Беларуси</i>  |
| Кирюшина<br>Светлана Ивановна     | <i>аспирант кафедры физики и теоретической механики ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»</i>  |
| Клопотов<br>Анатолий Анатольевич  | <i>д.ф.-м.н., в.н.с., профессор ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»</i>  |
| Кнатъко<br>Михаил Васильевич      | <i>к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН»</i>  |
| Ковалевский<br>Семен Владимирович | <i>инженер ООО «Шунгитон»</i>  |

**Межеузовский сборник научных трудов  
Выпуск 6, 2014**

|  |   |
|--|---|
| Козадаев<br>Константин Владимирович    | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры интеллектуальных систем Белорусского государственного университета, с.н.с. лаборатории лазерной плазмодинамики НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ</i>    |
| Колосов<br>Андрей Юрьевич              | <i>аспирант кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», технический редактор сборника</i>   |
| Комаров<br>Павел Вячеславович          | <i>д.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», с.н.с. Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, член редакционной коллегии сборника</i> |
| Комяк<br>Анатолий Иванович             | <i>д.ф.-м.н., профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>   |
| Кондратюк<br>Андрей Витальевич         | <i>к.х.н., н.с., доцент кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета</i>  |
| Коротков<br>Павел Константинович       | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)»</i>   |
| Коченгин<br>Андрей Евгеньевич          | <i>аспирант кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»</i>  |
| Кошечев<br>Алексей Петрович            | <i>к.х.н., заведующий сектором химии поверхности наноструктурированных материалов ГНЦ РФ ОАО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»</i>   |
| Крутько<br>Валентина<br>Константиновна | <i>к.х.н., с.н.с. ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»</i>  |
| Крымшокалова<br>Джультетта Абугалиевна | <i>аспирант, инженер кафедры компьютерных технологий и интегральных микросхем ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова»</i>  |
| Кузин<br>Николай Николаевич            | <i>ФГБУН «Институт физики высоких давлений РАН»</i>   |
| Кулак<br>Анатолий Иосифович            | <i>д.х.н., профессор ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»</i>   |
| Курбанова<br>Эльмира Джумшудовна       | <i>к.х.н., м.н.с. ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»</i>   |
| Кутень<br>Семен Адамович               | <i>к.ф.-м.н., заведующий лабораторией теоретической физики и моделирования ядерных процессов НИУ «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета</i>  |
| Кутуев<br>Руслан Азаевич               | <i>к.ф.-м.н., проректор ФГБОУ ВПО «Чеченский государственный университет»</i>   |
| Лапушкин<br>Михаил Николаевич          | <i>к.ф.-м.н., доцент, с.н.с. ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН»</i>   |
| Лесникович<br>Лариса Александровна     | <i>к.х.н., в.н.с. ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»</i>  |
| Ливашвили<br>Абрам Ильич               | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры высшей математики ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»</i>  |
| Логвинович<br>Александр Сергеевич      | <i>студент кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета</i>   |
| Лукьянов<br>Александр Владимирович     | <i>к.т.н., н.с. «Институт физики перспективных материалов» научно-исследовательской части при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»</i>  |
| Магомедов<br>Махач Насрутдинович       | <i>д.ф.-м.н., г.н.с. ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН»</i>   |
| Мануковская<br>Диана Владимировна      | <i>м.н.с. сектора колебательной спектроскопии лаборатории 25 ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>   |
| Манукянц<br>Артур Рубенович            | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт»</i>   |

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

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Маркарян<br>Эльвира Сергеевна     | аспирант кафедры общей физики физического факультета ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»  |
| Марков<br>Олег Иванович           | д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»   |
| Микитчук<br>Елена Петровна        | аспирант кафедры интеллектуальных систем Белорусского государственного университета   |
| Митрофанова<br>Наталья Сергеевна  | аспирант Института материаловедения и металлургии при ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  |
| Михайлова<br>Ольга Владимировна   | магистр кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»  |
| Молоканов<br>Олег Артемович       | к.т.н., доцент кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»   |
| Молоканова<br>Ольга Олеговна      | старший преподаватель кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»                                      |
| Мурзакаев<br>Айдар Марксович      | к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»  |
| Муртазаев<br>Акай Курбанович      | член-корреспондент ФГБУН «Институт физики ДНЦ РАН»  |
| Мусская<br>Ольга Николаевна       | к.х.н., с.н.с. ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»   |
| Мяготин<br>Артем Владимирович     | аспирант кафедры физики и теоретической механики ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»  |
| Мясниченко<br>Владимир Сергеевич  | программист АО «Научно-производственная компания «Катрен»   |
| Нагорный<br>Юрий Евгеньевич       | старший преподаватель кафедры веб-технологий и компьютерного моделирования Белорусского государственного университета   |
| Нгуен<br>Ань Тьен                 | к.х.н., заведующий кафедрой общей и неорганической химии Хошиминского государственного педагогического университета, Хошимин, Вьетнам   |
| Нилов<br>Дмитрий Юрьевич          | аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»  |
| Новожилов<br>Николай Владимирович | аспирант кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», технический редактор сборника  |
| Оковитый<br>Александр Викторович  | м.н.с. кафедры био- и наномеханики Белорусского государственного университета   |
| Палатников<br>Михаил Николаевич   | д.т.н., заведующий лабораторией 25 ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»   |
| Панькин<br>Николай Александрович  | к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»  |
| Пастухов<br>Владимир Иванович     | м.н.с. ОАО «Институт реакторных материалов», студент магистратуры кафедры термообработки и физики металлов ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» |
| Перов<br>Анатолий Анатольевич     | к.ф.-м.н., н.с. сектора химии поверхности наноструктурированных материалов ГНЦ РФ ОАО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»  |
| Петрик<br>Галина Георгиевна       | к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории теплофизики геотермальных систем ФГБУН «Институт проблем геотермии ДНЦ РАН»   |
| Петрикова<br>Елизавета Алексеевна | аспирант, инженер лаборатории плазменной эмиссионной электроники ФГБУН «Институт сильноточной электроники СО РАН»   |

**Межеузовский сборник научных трудов  
Выпуск 6, 2014**

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| Подольская<br>Екатерина Александровна | <i>к.ф.-м.н., м.н.с. лаборатории дискретных моделей механики ФГБУН «Институт Проблем Машиноведения РАН», ассистент кафедры теоретической механики ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»</i> |
| Покинтелица<br>Елена Анатольевна      | <i>аспирант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры</i>   |
| Полухин<br>Валерий Анатольевич        | <i>д.ф.-м.н., в.н.с. ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»</i>   |
| Понежев<br>Мурат Х.ажисмелович        | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Поткин<br>Владимир Иванович           | <i>д.х.н., профессор, заведующий лабораторией элементоорганических соединений ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», член-корреспондент НАН Беларуси</i>   |
| Прохорович<br>Михаил Александрович    | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теории функций механико-математического факультета Белорусского государственного университета</i>   |
| Пушкарчук<br>Александр Леонидович     | <i>к.ф.-м.н., с.н.с. ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»</i>   |
| Рамазанов<br>Магомедшейх Курбанович   | <i>к.ф.-м.н. ФГБУН «Институт физики ДНЦ РАН»</i>   |
| Репченков<br>Виктор Иванович          | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры био- и наномеханики Белорусского государственного университета</i>  |
| Рудаков<br>Дмитрий Александрович      | <i>к.х.н., с.н.с. ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»</i>  |
| Русинов<br>Петр Олегович              | <i>к.т.н., с.н.с., доцент кафедры динамики и прочности машин ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»</i>   |
| Самсонов<br>Владимир Михайлович       | <i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», главный редактор сборника</i>  |
| Свиридов<br>Дмитрий Вадимович         | <i>д.х.н., профессор, декан химического факультета Белорусского государственного университета</i>  |
| Свиридова<br>Татьяна Викторовна       | <i>к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета</i>   |
| Сдобняков<br>Николай Юрьевич          | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», заместитель главного редактора</i>   |
| Сидоров<br>Николай Васильевич         | <i>д.ф.-м.н., заведующий сектором колебательной спектроскопии лаборатории 25 ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>  |
| Симаков<br>Сергей Романович           | <i>к.ф.-м.н., кафедра физики и теоретической механики ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»</i>  |
| Ситдииков<br>Виль Даянович            | <i>к.ф.-м.н., старший преподаватель, доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»</i>  |
| Смоляков<br>Владимир Михайлович       | <i>д.х.н., профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>   |
| Созаев<br>Виктор Адыгеевич            | <i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)», член редакционной коллегии сборника</i>   |
| Соковнин<br>Сергей Юрьевич            | <i>д.т.н., профессор, в.н.с. ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>  |
| Соколов<br>Денис Николаевич           | <i>аспирант кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», технический редактор сборника</i>  |
| Соколов<br>Дмитрий Викторович         | <i>аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>  |

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

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| Солдатов<br>Александр Геннадьевич  | <i>к.х.н., с.н.с. ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»</i>   |
| Стародуб<br>Ольга Ростиславна      | <i>к.х.н., с.н.с. сектора колебательной спектроскопии лаборатории 25 ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>   |
| Столяров<br>Владимир Владимирович  | <i>д.т.н., г.н.с., профессор ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН»</i>   |
| Тересов<br>Антон Дмитриевич        | <i>ведущий электроник ФГБУН «Институт сильноточной электроники СО РАН»</i>  |
| Терешенков<br>Алексей Викторович   | <i>н.с. лаборатории полимерных материалов ГНЦ РФ ОАО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»</i>   |
| Тиньгаев<br>Максим Игоревич        | <i>аспирант кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»</i>  |
| Тихонов<br>Петр Алексеевич         | <i>д.х.н., доцент, советник лаборатории исследования наноструктур ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»</i>  |
| Тренихин<br>Михаил Викторович      | <i>ФГБУН «Институт физики высоких давлений РАН»</i>   |
| Углев<br>Николай Павлович          | <i>к.х.н., доцент кафедры химических технологий ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», научный руководитель ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица»</i>  |
| Углев<br>Сергей Николаевич         | <i>с.н.с. ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица»</i>  |
| Уласевич<br>Светлана Александровна | <i>м.н.с. ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»</i>  |
| Умрейко<br>Дмитрий Степанович      | <i>д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко</i>  |
| Умрейко<br>Сергей Дмитриевич       | <i>с.н.с. НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко</i>   |
| Фадаиян<br>Ахмад Реза              | <i>аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>   |
| Филоненко<br>Владимир Павлович     | <i>к.т.н., с.н.с. ФГБУН «Институт физики высоких давлений РАН»</i>  |
| Халиуллина<br>Аделя Шамильевна     | <i>инженер лаборатории оксидных систем ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», студент магистратуры кафедры термообработки и физики металлов ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»</i> |
| Харитоновна<br>Маргарита Андреевна | <i>студентка специализации кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>  |
| Хатипов<br>Сергей Амерзянович      | <i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией радиационной стойкости полимерных материалов ГНЦ РФ ОАО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»</i>   |
| Хацукова<br>Радима Исмаиловна      | <i>аспирант кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Хе<br>Владимир Канчерович          | <i>магистр физики, преподаватель кафедры физики и теоретической механики ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»</i>  |
| Хмелевский<br>Анатолий Николаевич  | <i>заведующий сектором «Вычислительный центр» лаборатории моделирования и суперкомпьютерных технологий в ядерной физике и энергетике ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» НАН Беларуси</i>                   |
| Хрипунов<br>Юрий Вадимович         | <i>к.ф.-м.н., доцент кафедры физики ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»</i>   |
| Чернов<br>Владимир Михайлович      | <i>д.ф.-м.н., профессор кафедры радиофизики и электроники ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»</i>   |

**Межеузовский сборник научных трудов  
Выпуск 6, 2014**

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Чуков<br>Николай Александрович    | <i>к.т.н., н.с. лаборатории радиационной стойкости полимерных материалов ГНЦ РФ ОАО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»</i>   |
| Чуракова<br>Анна Александровна    | <i>аспирант ФГБУН «Институт физики молекул и кристаллов РАН»; инженер «Институт физики перспективных материалов» научно-исследовательской части при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»</i> |
| Шепелевич<br>Василий Григорьевич  | <i>д.ф.-м.н., профессор кафедры физики твердого тела физического факультета Белорусского государственного университета</i>   |
| Шериева<br>Эльвира Хусеновна      | <i>аспирант кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>   |
| Шерметов<br>Астемир Хусенович     | <i>аспирант кафедры физики наносистем ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>  |
| Шиманович<br>Дмитрий Леонидович   | <i>с.н.с. кафедры микро- и наноэлектроники факультета радиотехники и электроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники</i>   |
| Шмигель<br>Анастасия Владимировна | <i>инженер-исследователь лаборатории неорганического синтеза ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»</i>  |
| Шомахов<br>Замир Валериевич       | <i>к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>   |
| Шурдумов<br>Барасби Касботович    | <i>д.х.н., профессор кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>   |
| Шурдумов<br>Газали Касботович     | <i>д.х.н., профессор кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>   |

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ  | 3   |
| <hr/>  |     |
| <i>Александров В.Д., Покинтелица Е.А.</i><br>Влияние перегрева расплавов нафталина, дифенила, дибензила на их кристаллизацию   | 4   |
| <hr/>  |     |
| <i>Антонов А.С., Михайлова О.В., Воронова Е.А., Сдобняков Н.Ю.</i><br>О методике подготовки образцов для изучения фрактальной размерности и электрических свойств образцов с помощью сканирующего туннельного микроскопа   | 15  |
| <hr/>  |     |
| <i>Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Егорова Т.Л., Шмигель А.В.</i><br>Методы компьютерного моделирования для прогнозирования производительности материалов катодов $Li$ -ионных батарей  | 22  |
| <hr/>  |     |
| <i>Барахтин Б.К.</i><br>Особенности полимасштабных превращений в структурах сталей и сплавов в условиях горячего сжатия  | 29  |
| <hr/>  |     |
| <i>Беленков Е.А., Тиньгаев М.И.</i><br>Получение гибридных углеродных $sp^2$ и $sp^3$ фаз из слоев графена $L_{4-8}$   | 41  |
| <hr/>  |     |
| <i>Беленков Е.А., Коченгин А.Е.</i><br>Расчет зонной структуры полиморфных разновидностей графена  | 47  |
| <hr/>  |     |
| <i>Беленкова Т.Е., Чернов В.М.</i><br>Электронная структура слоевых соединений из двух- и трехкоординированных атомов углерода   | 53  |
| <hr/>  |     |
| <i>Брылкин Ю.В.</i><br>Исследование фрактальной структуры нитрита титана, нанесённого на подложку из нержавеющей стали   | 59  |
| <hr/>  |     |
| <i>Бурцев А.А.</i><br>Описание кристаллизации как диссипативной флуктуирующей системы  | 66  |
| <hr/>  |     |
| <i>Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Подольская Е.А., Душенко Н.В.</i><br>$N$ -алмаз: механика связей  | 74  |
| <hr/>  |     |
| <i>Герасимова Е.С., Владимирова Е.В., Васильев В.Г., Карпова Т.С., Халиуллина А.Ш.</i><br>Получение покрытий из металлов и изучение их свойств   | 82  |
| <hr/>  |     |
| <i>Гребешков В.В., Смоляков В.М.</i><br>Корреляционные зависимости «топологический индекс алкинов $C_2H_2 - C_9H_{16}$ – теплота испарения»  | 87  |
| <hr/>  |     |
| <i>Грибанов Е.Н., Марков О.И., Хрипунов Ю.В.</i><br>Моделирование кластеров $Bi_{8-n}Sb_n$   | 95  |
| <hr/>  |     |
| <i>Гудиева О.В., Камболов Д.А., Коротков П.К., Созаев В.А.</i><br>Размерный эффект температуры контактного плавления низкоразмерных фаз  | 101 |
| <hr/>  |     |
| <i>Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Килин С.Я., Солдатов А.Г., Кутень С.А., Хмелевский А.Н., Бабичев Л.Ф.</i><br>Квантово-химическое проектирование эндоэдрических индийсодержащих производных бакминстерфуллеренов $C_{60}$ и $C_{70}$ для разработки радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований | 105 |
| <hr/>  |     |
| <i>Иванов В.И., Симаков С.Р.</i><br>Фотоиндуцированные изменения оптических констант в халькогенидных стеклообразных полупроводниках   | 116 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>Иванова Г.Д., Кирюшина С.И., Мяготин А.В.</i><br>Динамические голограммы в наносuspензии  | 122 |
| <i>Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю., Мурзакаев А.М.</i><br>Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением  | 126 |
| <i>Калажиков З.Х., Калажиков Заур Х., Хацуква Р.И., Шериева Э.Х., Калажиков Х.Х.</i><br>Расчет изотерм поверхностного натяжения, адсорбций и поверхностных концентраций компонентов сплавов системы литий-натрий в твердом состоянии | 133 |
| <i>Кармоков А.М., Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В.</i><br>Исследование электрофизических свойств свинцово-силикатного стекла С87-2  | 138 |
| <i>Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М.</i><br>Перераспределение примесей в расплаве алюминия в результате акустических воздействий   | 144 |
| <i>Кашежеев А.З., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежеев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х.</i><br>Политермы углов смачивания расплавами олово-барий и индий-натрий пористого никеля   | 149 |
| <i>Кидяров Б.И.</i><br>Механизм нано-стадии образования кристаллов из жидкой фазы  | 155 |
| <i>Клопотов А.А., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Громов В.Е., Будовских Е.А.</i><br>Структурно-фазовые состояния поверхностного слоя сплава $Al - Si$ после электронно-ионно-плазменной обработки                        | 162 |
| <i>Кнатъко М.В., Лапушкин М.Н.</i><br>Поверхностная фотоэмиссия системы $K/W(100)$ в атмосфере $O_2$   | 171 |
| <i>Ковалевский С.В., Калашиников И.Е.</i><br>Исследование процессов диспергирования наноструктурированной шунгитовой породы  | 178 |
| <i>Козадаев К.В., Гончаров В.К., Микитчук Е.П., Прохорович М.А.</i><br>Лазерный синтез и оптическая диагностика плазмонных наноструктур серебра на поверхности стекла  | 186 |
| <i>Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Харитонов М.П.</i><br>Определение оптимальных параметров системы для формирования наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины   | 193 |
| <i>Коцеев А.П., Горохов П.В., Перов А.А., Хатинов С.А.</i><br>Термодеструкция полимерного композита на основе политетрафторэтилена и детонационных наноалмазов   | 202 |
| <i>Коцеев А.П., Перов А.А., Горохов П.В., Терешенков А.В., Чуков Н.А., Хатинов С.А.</i><br>Влияние химии поверхности наноалмазного наполнителя на свойства композитов на основе политетрафторэтилена                                 | 208 |
| <i>Крутько В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н., Лесникович Л.А., Уласевич С.А.</i><br>Электрохимическое осаждение кальцийфосфатных покрытий на титановой и углеродных подложках   | 214 |
| <i>Крышкокалова Д.А., Аихотова И.Б., Аихотов О.Г.</i><br>Электронно-стимулированное окисление поверхности поликристаллического таллия  | 220 |

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

|   |     |
|---|-----|
| <i>Ливашвили А.И., Иванова Г.Д., Хе В.К.</i><br>Стационарный термолинзовый отклик наножидкости  | 227 |
| <i>Лукьянов А.В., Чуракова А.А., Ганеев А.В., Ситдииков В.Д., Гундеров Д.В.</i><br>Особенности измельчения структуры и формирования твердого раствора в системе<br><i>Cu - Fe</i> при воздействии интенсивной пластической деформации | 231 |
| <i>Магомедов М.Н.</i><br>О зависимости коэффициента теплового расширения от размера и формы<br>нанокристалла  | 239 |
| <i>Мануковская Д.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Стародуб О.Р.</i><br>Фрактальный анализ картин фотоиндуцированного рассеяния света в кристаллах<br><i>LiNbO<sub>3</sub></i>   | 247 |
| <i>Маркарян Э.С.</i><br>Исследование процесса формирования диссипативных структур в пористом<br>анодном оксиде алюминия   | 253 |
| <i>Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Бадиев М.К.</i><br>Фазовые переходы в фрустрированной модели изинга на квадратной решетке с<br>взаимодействиями вторых ближайших соседей   | 261 |
| <i>Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю.</i><br>Математическая модель направленного роста регулярного ГЦК кластера с<br>центральной атомом  | 267 |
| <i>Нагорный Ю.Е., Оковитый А.В., Репченко В.И.</i><br>Расчет напряженно-деформированного состояния углеродных нанотрубок с<br>дефектами при растяжении  | 273 |
| <i>Нгуен Ань Тьен</i><br>Магнитные свойства нанокристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ со структурой граната,<br>синтезированных методом осаждения  | 280 |
| <i>Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.</i><br>Корреляционные зависимости «топологический индекс диалкенов $C_4H_6 - C_{10}H_{18}$ –<br>теплота испарения»   | 287 |
| <i>Панькин Н.А.</i><br>Атомная структура кластеров циркония $Zr_N$ ( $N = 4 \div 15$ ): молекулярно-<br>динамическое моделирование  | 295 |
| <i>Петрик Г.Г.</i><br>Новый потенциал межчастичного взаимодействия на основе сокращенной модели<br>сферических оболочек   | 301 |
| <i>Полухин В.А., Митрофанова Н.С., Курбанова Э.Д.</i><br>Формирование границы раздела (интерфейса) при контакте планарных<br>конфигураций графена, силицена и германена на поверхностях D-металлов                                    | 311 |
| <i>Русинов П.О., Бледнова Ж.М.</i><br>Структурные и технологические закономерности формирования поверхностных<br>слоев из материалов с эффектом памяти формы высокоскоростным<br>газопламенным напылением                             | 322 |
| <i>Самсонов В.М.</i><br>Закон соответственных состояний для размерной зависимости температуры<br>плавления  | 330 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>Свиридова Т.В., Логвинович А.С., Кондратюк А.В., Свиридов Д.В.</i><br>Сонохимическая иммобилизация молибден-оксидных нанокластеров к поверхности никеля   | 335 |
| <i>Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Базулев А.Н.</i><br>Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов  | 342 |
| <i>Сдобняков Н.Ю., Новожилов Н.В., Антонов А.С., Воронова Е.А., Михайлова О.В.</i><br>Исследование эллипсометрическим методом зависимости показателя преломления от толщины наноразмерной пленки ацетона                                   | 349 |
| <i>Сдобняков Н.Ю., Харитонова М.А., Андрийчук А.П., Базулев А.Н., Карташев И.В., Комаров П.В., Соколов Д.Н.</i><br>Исследование структурных характеристик нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации                         | 353 |
| <i>Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Андрийчук А.П., Соколов Д.Н.</i><br>Влияние структуры и симметрии на термодинамические свойства наночастиц с «магическим» числом атомов  | 362 |
| <i>Смоляков В.М., Соколов Д.В., Нилов Д.Ю., Гребешков В.В.</i><br>[C <sub>60</sub> ]-фуллерен. Подсчет и систематизация изомеров замещения по вершинам, ребрам и граням  | 370 |
| <i>Столяров В.В.</i><br>Объемное и поверхностное наноструктурирование титановых сплавов  | 379 |
| <i>Углев Н.П., Углев С.Н.</i><br>Предварительная математическая модель процесса расслоения металлических расплавов в капиллярах  | 390 |
| <i>Углев Н.П.</i><br>Экспериментальная оценка температурной устойчивости кластеров в жидких металлах   | 397 |
| <i>Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Зажогин А.П., Комяк А.И., Умрейко С.Д.</i><br>Спектральные исследования фотохимического образования наноконплексов урана переменной валентности в ацетоне с ДМСО  | 402 |
| <i>Фадаян А.Р., Баззал Ходор, Воронай Е.С., Зажогин А.П.</i><br>Спектральные исследования процессов образования радикалов <i>AlO</i> и <i>AlN</i> в плазме при воздействии на оксидированный алюминий сериями сдвоенных лазерных импульсов | 409 |
| <i>Филоненко В.П., Зибров И.П., Кузин Н.Н., Тренихин М.В.</i><br>К вопросу реакционного взаимодействия в системе <i>B - C - N</i> при давлении 12 ГПа  | 415 |
| <i>Халиуллина А.Ш., Васильев В.Г., Владимирова Е.В., Пастухов В.И., Герасимова Е.С., Карпова Т.С.</i><br>Влияние хлоридно-натриевого барьера на размер и морфологию частиц синтезируемого оксида кобальта                                  | 424 |
| <i>Шепелевич В.Г.</i><br>Структура и термическая стабильность быстрозатвердевших сплавов системы <i>Sn - In - Sb</i>   | 430 |
| <i>Шиманович Д.Л.</i><br>Технологические способы синтеза высокоорганизованных мембранных наноструктурированных матриц на основе пористого анодного оксида алюминия   | 438 |

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

---

|  |     |
|--|-----|
| <i>Шурдумов Г.К., Абазова З.А., Карданова Ю.Л., Шурдумов Б.К.</i><br>Разработка рационального способа синтеза нанокристаллического молибдата<br>$Fe(3+)$ на основе системы $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2CO_3 - MoO_3$ | 444 |
| <i>Комаров П.В.</i><br>Оценка силы взаимодействия наночастиц золота и ДНК в условиях водного<br>раствора   | 449 |
| Аннотации статей на английском языке   | 453 |
| Информация об авторах  | 469 |
| Благодарность  | 483 |

**ДЛЯ ЗАМЕТОК**

---

## **Б Л А Г О Д А Р Н О С Т Ь**

---

Редакционная коллегия выражает благодарность за участие в подготовке шестого выпуска Межвузовского сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов»:

❖ Исаеву Антону Владимировичу – начальнику управления информационных ресурсов и технологий администрации города Твери;

❖ Антонову Александру Сергеевичу – аспиранту кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» (научный руководитель – Сдобняков Н.Ю.);

❖ Колосову Андрею Юрьевичу – аспиранту кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» (научный руководитель – Сдобняков Н.Ю.);

❖ Новожилову Николаю Владимировичу – аспиранту кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» (научный руководитель – Сдобняков Н.Ю.);

❖ Мясниченко Владимиру Сергеевичу – программисту АО «Научно-производственная компания «Катрен»

*Проект частично профинансирован за счет средств Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13–03–00119–а).*

*Официальный адрес редакции в сети Интернет:*

*<http://university.tversu.ru/structure/faculty/physicotechnical/chair/67/>*

*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 6**

*Печатается с оригиналов авторов*

Технический редактор А.В. Жильцов

Подписано в печать 28.11.2014. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Усл. печ. л. 30,25. Тираж 500 экз. Заказ № 515 от 28.11.2014.

Тверской государственный университет

Редакционно-издательское управление

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.