## МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова, В. С. Сонькин, Н. П. Борознина, А. В. Попкова, С. В. Борознин, А. В. Шадринов

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, СПЛАВОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Коллективная монография

Под общей редакцией доктора физико-математических наук, профессора И.В. Запороцковой

Волгоград 2017

#### Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, старший научный сотрудник,
руководитель Научно-технологического центра «Микро- и наноэлектроника»
Саратовского государственного университета
им. Н. Г. Чернышевского С. Г. Сучков;
д-р техн. наук, проф., проф. кафедры общей химии
Волгоградского государственного технического университета В. Т. Фомичев

Синтез и свойства наночастиц, сплавов и композиционных на-СЗ8 номатериалов на основе переходных металлов [Текст] : коллект. моногр. / Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова, В. С. Сонькин, Н. П. Борознина, А. В. Попкова, С. В. Борознин, А. В. Шадринов ; Федер. гос. авт. образоват. учреждение высш. образования «Волгогр. гос. ун-т», Нац. исслед. технол. ун-т «МИСиС». – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2017. – 644 с.

ISBN 978-5-9669-1741-8

В монографии рассмотрены вопросы синтеза и свойств наночастиц, сплавов и композиционных наноматериалов на основе переходных металлов. Изложены результаты обзора современной литературы по методам синтеза и свойствам наночастиц переходных металлов и сплавов группы железа, в частности FeCo, а также приводятся авторские оригинальные разработки в части синтеза и моделирования металлоуглеродных нанокомпозитов на основе наночастиц FeCo.

Книга представляет интерес как для широкого круга читателей, так и для студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлениям подготовки, связанным с наноматериалами и нанотехнологиями: «Электроника и наноэлектроника», «Нанотехнологии и микросистемная техника», «Наноинженерия».

> УДК 620.1:546.30 ББК 30.37

ISBN 978-5-9669-1741-8



© Муратов Д. Г., Кожитов Л. В., Запороцкова И. В., Сонькин В. С., Борознина Н. П., Попкова А. В., Борознин С. В., Шадринов А. В., 2017

© Оформление. Издательство Волгоградского государственного университета, 2017

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Ξ

Ξ

введение	9
Глава 1. ПРИМЕНЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ	
МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
1 1 Перспективы и применение наночастии	
магнитомягких материалов	
1.2. Требования к методам получения наночастиц	
магнитных материалов и их классификация	
1.3. Магнитные свойства наночастиц FeCo	
Список литературы к главе 1	
Глава 2. ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ	
И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ	43
2.1. История развития технологических аспектов	
процесса синтеза и применения полиакрилонитрила	
2.2. Технология синтеза полиакрилонитрила	46
2.3. Термические превращения полиакрилонитрила	51
2.4. Синтез углеродных волокон на основе ПАН	57
2.5. Химические превращения ПАН под действием ИК-изучен	ия61
2.6. Химические превращения в ПАН в присутствии солей	
переходных металлов	72
2.7. Электрофизические свойства материалов	
на основе продуктов пиролиза полиакрилонитрила	73
Список литературы к главе 2	
Глава 3. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУ	′РЫ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	
ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОСИСТЕМ	95
3.1. Зонная теория твердых тел	95
3.2. Кластерные модели твердых тел	
3.2.1. Модель молекулярного кластера	
3.2.2. Модель квазимолекулярной расширенной	
элементарной ячейки	
3.2.3. Модель циклического кластера	104

3.3.	Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера	. 105
	3.3.1. Циклические граничные условия	. 105
3.4.	Расчетные методы квантовой химии	. 108
	3.4.1. Общая характеристика	. 108
	3.4.2. Полуэмпирические методы расчета	. 109
3.5.	Приближение MNDO для циклической системы	. 119
3.6.	Первопринципные методы расчета	. 134
Список	литературы к главе 3	. 142
Глава 4	4. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ	
ИЭНЕ	РГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	
ПИРО.	ЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА.	
СОРБІ	ІИОННЫЕ СВОЙСТВА ППАН	. 146
<i>A</i> 1		
7.1.		146
42	мопослоя пиролизованного полиакрилопитрила	. 140
7.2.	ляхуслойного пиродизованного полиакридонитрида	151
43	Исспедование процесса переноса вакансий	. 1.7 1
ч.у.	по поверхности монослоя	
	по поверхноети монослоя	155
	4 3 1 Электронная структура монослоя	. 100
	пиропизованного полиакрипонитрила с вакансиями	155
	432 Транспортные свойства вакансий	159
44	Алсорбния перких атомов Н О F С1	. 109
	на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила	161
4 5	Особенности алсорбнии атома водорода	
1.0.	на поверхности ППАН	168
	4.5.1. Алсорбция атомарного водорода на поверхности	
	двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила	. 171
	4.5.2. Исследование межслоевого внедрения	
	атомарного водорода	. 174
4.6.	Исследование процесса оксидирования ППАН	. 176
	4.6.1. Влияние многослойности пиролизованного	
	полиакрилонитрила на процесс оксидирования	. 178
4.7.	Исследование процесса фторирования	. 183
4.8.	Сульфидирование пиролизованного полиакрилонитрила	. 187
4.9.	Исследование процесса миграции протона	
	вдоль поверхности пиролизованного полиакрилонитрила	. 189

	4.9.1. Протонная проводимость монослоев
	пиролизованного полиакрилонитрила
	4.9.2. Межслоевая протонная проводимость
	двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила
4.10	. Пиролизованный полиакрилонитрил
	как элемент сенсорного устройства
	4.10.1. Моделирование взаимодействия молекулы водорода
	с монослоем пиролизованного полиакрилонитрила 198
	4.10.2. Моделирование взаимодействия молекулы фтора
	с монослоем пиролизованного полиакрилонитрила
	4.10.3. Моделирование взаимодействия молекулы кислорода
	с монослоем пиролизованного полиакрилонитрила
	4.10.4. Моделирование взаимодействия водорода
	с двухслойным пиролизованным полиакрилонитрилом 210
	4.10.5. Моделирование взаимодействия молекулы фтора
	с двухслойным пиролизованным полиакрилонитрилом 214
	4.10.6. Моделирование взаимодействия молекулы кислорода
	с двухслойным пиролизованным полиакрилонитрилом 216
	4.10.7. Механизм образования молекулы водорода в межслоевом
	пространстве пиролизованного полиакрилонитрила
	4.10.8. Адсорбция молекулы углекислого газа
	на монослое пиролизованного полиакрилонитрила
Список	литературы к главе 4
Глявя 5	<b>ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИСС ЛЕЛОВАНИЯ СТРУКТУРЫ</b>
ИЭПЕІ	ктронно-энгргетического строения
некол	ΓΟΡЫΧ ΜΕΤΑ ΠΠΟΥΓ ΠΕΡΟΠΗЫΧ
HAHOI	<b>КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ППАН</b> 234
5 1	
5.1.	Структура и электронно-энергетическое строение
	металлокомпозита на основе монослоя ППАН,
5 0	Содержащего атомы металлов Си, Fe, Co, NI
5.2.	Сопоставление экспериментальных результатов
	исследования металлоуглеродных нанокомпозитов,
	включающих наночастицы металлов,
5 2	с результатами компьютерного моделирования
3.3.	компьютерное моделирование монослоя ППАН,
	содержащего парные соединения атомов металлов
	железа и кооальта, для создания устроиств
	на оазе металлоуглеродных нанокомпозитов

5.4.	. Исследование влияния атомов железа и меди		
	на структуру и свойства ППАН	252	
	5.4.1. Моделирование процесса адсорбции атома меди		
	на монослое ППАН	252	
	5.4.2. Моделирование процесса адсорбции атома железа		
	на поверхности ППАН	257	
	5.4.3. Межслоевое внедрение атомов меди и железа		
	в структуру двухслойного ППАН	258	
	5.4.4. Исследование взаимодействия		
	двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила		
	с кристаллическими структурами железа и меди	265	
Список	литературы к главе 5	271	
Глава (	6. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ		
НАНО	ЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ	274	
6.1.	Термическое испарение	274	
6.2	Испарение-конленсация		
6.3.	Распылительное осажление		
6.4.	Плазмохимический синтез	285	
6.5.	Пиролиз	292	
6.6.	Полимеризация в магнитном поле смеси наночастиц металлов		
	или сплавов с полимером	300	
6.7.	Электродуговой метод	305	
6.8.	Электропрядение	312	
6.9.	Интенсивная пластическая деформация	319	
6.10	. Механосинтез	323	
6.11	. Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	353	
6.12	. Молекулярно-лучевая эпитаксия	374	
6.13	. Электрохимическое диспергирование металлического анода	379	
Список	литературы к главе 6	380	
Глава 7	7. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ		
ПЕРЕХ	ХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ	393	
71	Зопь-гель технология	393	
7.2	Электроосаждение	409	
7.3	Химическое восстановление металлов из растворов	42.5	
74	Полиол процесс		
7.5	Микроэмульсионный метол	. 464	
Список	литературы к главе 7	487	
	1 /1		

Глава 8. СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА,	
СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ FeCo/C	503

8.1.	Методика синтеза нанокомпозитов FeCo/C		
	на основе полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева		
8.2.	Термическое оборудование ИК-нагрева		
8.3.	Исследование химических превращений		
	в прекурсорах Fe <sub>ац.ац</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН и Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН		
	методом УФ-спектроскопии		
8.4.	Термодинамический анализ реакций,		
	протекающих в прекурсорах Fe <sub>ац.ац</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН		
	и Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН при ИК-нагреве		
8.5.	Изучение кинетики гетерогенных химических реакций		
	в прекурсорах Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН и Fe <sub>ац.ац</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН		
	под действием ИК-нагрева		
	8.5.1. Термогравиметрический анализ		
	и дифференциальная сканирующая колориметрия		
	прекурсоров Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН и Fe <sub>ац.ац</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН521		
	8.5.2. Кинетика гетерогенных химических реакций		
	в прекурсорах		
8.6.	Влияние условий процесса синтеза		
	на фазовый состав нанокомпозитов FeCo/C		
8.7.	Влияние условий синтеза на структуру, морфологию		
	и химический состав нанокомпозитов FeCo/C		
	8.7.1. Сканирующая электронная микроскопия		
	и энергодисперсионный анализ нанокомпозитов FeCo/C 550		
	8.7.2. Изучение морфологии и распределения		
	металлических наночастиц в нанокомпозитах FeCo/C		
	методом просвечивающей электронной микроскопии 557		
8.8.	Структура углеродной матрицы нанокомпозитов FeCo/C 567		
Список	литературы к главе 8574		
Глава 9	О. СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ FeCo/C 579		
9.1.	Механические свойства,		
	микротвердость нанокомпозитов FeCo/C		
9.2.	Электрофизические свойства нанокомпозитов FeCo/C 581		
	9.2.1. Влияние температуры синтеза		
	на электропроводность нанокомпозитов FeCo/C 582		

	9.2.2.	Влияние концентраций и соотношения металлов	
		на удельную электропроводность нанокомпозитов FeCo/C	587
	9.2.3.	Зависимость энергии активации проводимости	
		нанокомпозитов FeCo/C от температуры синтеза	589
	9.2.4.	Зависимость энергии активации электропроводности	
		нанокомпозитов FeCo/C от концентрации металла	
		в прекурсоре	592
9.3.	Магн	итные свойства нанокомпозитов	596
	9.3.1.	Влияние температуры синтеза	
		на магнитные свойства нанокомпозитов FeCo/C	596
	9.3.2.	Влияние соотношения металлов в прекурсоре	
		на магнитные свойства нанокомпозитов FeCo/C	598
	9.3.3.	Влияние концентрации металлов	
		на магнитные свойства нанокомпозитов FeCo/C	599
	9.3.4.	Магнитофазовый анализ нанокомпозитов FeCo/C	601
9.4.	Радис	опоглощающие свойства нанокомпозитов FeCo/C	606
	9.4.1.	Влияние условий процесса синтеза	
		и типа солей металлов на величину диэлектрических	
		и магнитных потерь в диапазоне до 0,2–3 ГГц	609
	9.4.2.	Влияние условий синтеза на электромагнитные свойства	
		нанокомпозитов FeCo/С в диапазоне 3–12 ГГц	614
	9.4.3.	Влияние условий синтеза нанокомпозитов FeCo/C	
		на поглощение электромагнитного излучения	621
9.5.	Оцени	ка объектов интеллектуальной собственности	
	в сфере наноиндустрии на примере разработанной технологи		
	синте	за металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C	625
	9.5.1.	Выбор проектного решения	
		по технологии производства нанокомпозита FeCo/C	633
	9.5.2.	Технико-экономическое обоснование проекта	
		производства нанокомпозита FeCo/C	634
	9.5.3.	Оценка рыночной стоимости технологии	636
Список	литер	атуры к главе 9	638

Наноматериалы и технологии их синтеза являются в значительной степени междисциплинарными областями. Поэтому методические аспекты развития методов и технологии наноразмерных магнитных материалов в настоящее время представляют одно из наиболее активно развиваемых направлений современной науки, которое в последние годы привлекает все большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины. Выделяют несколько групп материалов и технологий: наноразмерные частицы и порошки, объемные наноструктурированные материалы, наноразмерные гетероструктуры, композиционные наноматериалы, органические материалы.

Условно наноматериалы по пространственному строению можно подразделить на несколько групп. К нульмерным (0D) структурам относят свободные и стабилизированные нанокластеры, фуллерены, квантовые точки. К одномерным (1D) относятся наноструктуры, один из линейных размеров которых много больше остальных: нанотрубки, нановолокна и нанонити, наностержни, ленты и вискеры. Двумерные (2D) – нанопластины, пленки с толщиной порядка десятков нанометров, гетероструктуры. К трехмерным (3D) можно отнести наноструктурированные материалы, структуры типа ядро-оболочка, трехмерные самоорганизованные массивы нуль-, одно- и двумерных нанообъектов, фрактальные структуры.

Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов». Эти эффекты вызваны тем, что с уменьшением размера и переходом от макроскопического тела к масштабам нескольких сотен или нескольких тысяч атомов плотность состояний в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяется, что отражается на свойствах, обусловленных поведением электронов, в первую очередь – магнитных и электрических. Благодаря размерно-зависимому поведению физических свойств и нетипичности этих свойств по сравнению со свойствами атомов, с одной стороны, и макроскопических тел – с другой, наночастицы выделяют в отдельную, промежуточную область, и нередко называют «искусственными атомами».

Другим главным фактором, оказывающим влияние на физические и химические свойства малых частиц по мере уменьшения их размеров, является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т. п.), чем атомы объемной фазы. За счет этого происходит серьезное изменение свойств «поверхностных» атомов, в результате чего также изменяется характер взаимодействия между атомами, находящимися на поверхности, и атомами внутри частицы, что может приводить к кардинальному изменению физических свойств. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале, что делает ее способной эффективно взаимодействовать с любыми химическими соединениями.

Среди группы наночастиц и нанопорошков выделяют магнитные. Магнитные материалы и магнитные явления играют весьма существенную роль в жизнедеятельности человечества. Ввиду интенсивного развития науки магнетизм наноразмерных объектов оказался одной из очень перспективных и популярных тематик исследований и публикаций в научных изданиях, так как такие объекты обладают огромным потенциалом и несут в себе множество фундаментальных открытий и перспективных применений в технологических задачах. В течение 15– 20 лет за счет реализации многочисленных экспериментов и подходов стал возможным синтез наночастиц с контролируемым распределением по размерам, монодисперсных наночастиц с контролируемым размером, формой, а иногда и структурой для широкого спектра химического состава частиц.

В настоящее время уникальные физические свойства наночастиц интенсивно изучаются. Особое место среди них занимают магнитные свойства, в которых наиболее отчетливо проявляются различия между массивным (объемным) материалом и наноматериалом. Например, показано, что намагниченность (в расчете на один атом) и магнитная анизотропия наночастиц могут быть заметно больше, чем у массивного образца, а отличия в температурах Кюри ( $T_c$ ) или Нееля ( $T_N$ ), то есть в температурах самопроизвольного установления параллельной или антипараллельной ориентации спинов наночастиц и соответствующих макроскопических фаз достигают сотен градусов. Кроме того, у магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств – высокие значения обменного взаимодействия, аномально большой магнитокалорический эффект и др.

Магнитные свойства наночастиц определяются многими факторами, среди которых следует выделить химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, морфологию (для частиц с комплексной структурой), взаимодействие частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами. Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Однако контролировать все эти факторы при синтезе примерно одинаковых по размерам и химическому составу наночастиц удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться.

Среди магнитных материалов, нашедших широкое технологическое применение, следует отметить ферромагнетики. При разработке новых магнитных материалов часто стремятся достичь максимальных значений Hc, что особенно актуально для магнитных наночастиц, поскольку в таком случае изменение направления вектора намагниченности за счет тепловых флуктуаций будет затруднено. Помимо ферромагнетиков, в которых магнитные моменты атомов упорядочены, технологическое применение находят также магнитные спиновые стекла – системы, в которых конкуренция случайных магнитных взаимодействий между магнитными моментами приводит к магнитному неупорядоченному состоянию.

Успехи в использовании наночастиц металлов и сплавов заданной формы и размеров во многом определяются выбранным методом синтеза.

Все подходы и методы синтеза наночастиц можно классифицировать по различным признакам. Например, по типу протекающих реакций в системе: физические, химические или комбинированные (физикохимические). Основная идея физических методов состоит в том, что вещество не претерпевает химических превращений между состоянием в газовой фазе и поверхностью осаждения (кристаллизации) наночастиц. Соответственно основной принцип химических методов – кристаллизация, зарождение и рост наночастиц происходит за счет химических процессов между исходными веществами. То есть основополагающим принципом химического синтеза наночастиц является инициация химической реакции и последующий контроль над процессами нуклеации и роста образующегося продукта.

В группу физико-химических методов вошли те, которые используют идеи первого и второго, а именно то, что формирование наночастиц протекает за счет химических реакций, но данные реакции могут быть индуцированы физическими методами воздействия (резистивный нагрев, лучистый нагрев, СВЧ, плазма, ультразвук, различные высокоэнергетические воздействия).

Наиболее популярная классификация предложена академиком Ю.Д. Третьяковым, а именно, разделить методы по принципу формирования наночастиц: «сверху – вниз» и «снизу – вверх». В другой интерпретации они получили название диспергационные и конденсационные методы.

К первой группе методов относятся практически все физические. Принцип данного подхода состоит в том, что макроматериал тем или иным образом подвергается измельчению. Это могут быть как механические процессы измельчения (использование шаровых и планетарных мельниц), так и методы, основанные на принципе «испаренияконденсации» (термическое испарение, катодное или магнетронное распыление, электронно-лучевое, лазерное испарение, детонационные методы, взрывное испарение).

Подход «снизу – вверх» (конденсационный) основан на физикохимических свойствах веществ и принципах самоорганизации в процессе перехода от молекулярных структур (атомы, молекулы) к надмолекулярным (агрегаты молекул, молекулярные кластеры, наночастицы, фрактальные структуры). Управляя размерностью и формой подобных наноструктур, можно контролировать и управлять свойствами материалов на их основе. Согласно определению подхода, в данную группу можно отнести как химические, так и физикохимические методы.

Для большинства методов синтеза наночастиц металлов характерны две проблемы: защита частиц от агломерации и защита от окисления, которые решаются так или иначе за счет введения в технологию процесса дополнительных стадий. Как правило, наиболее часто используется метод стабилизации наночастиц с помощью ПАВ. Соответственно такие наночастицы могут быть использованы в различных технологических операциях только в виде суспензий, коллоидов. Другой метод – капсуляция наночастиц в оболочках из углерода или благородных металлов – позволяет стабилизировать нанопорошки от агломерации частиц, а также создать барьер для доступа кислорода к ядру таких частиц.

Для обоих подходов существует ряд проблем: несовместимость растворителей и ПАВ, низкая концентрация наночастиц в суспензии, устойчивость суспензий, неполное покрытие ядра оболочкой углерода или благородного металла. Решение данных проблем при использовании таких материалов в технологических процессах требует введения дополнительных этапов, стадий, подбора материалов и реактивов, иногда необходимо изменение условий синтеза таких наночастиц.

Частично решением данных проблем является синтез композиционных материалов с различными наночастицами.

Нанокомпозиты в общем случае – это материалы, состоящие из двух и более различных фаз, одна из которых объединяет другую, имеется фаза, размеры которой менее 100 нм, при этом между фазами присутствует граница раздела.

Композиты могут включать в свой состав нанообъекты различной размерности, квантовые точки, наночастицы различной формы и размера, нити, слоистые соединения и их комбинации.

В композитах наночастицы встроены в матрицу, которая обеспечивает их защиту от агломерации и окисления, при этом матрица позиционирует наночастицы, что приводит к их минимальному взаимодействию между собой. Это, например, очень перспективно для магнитных материалов, так как позволяет синтезировать однодоменные наночастицы и исключить их прямое обменное взаимодействие, что приводит к сильному изменению магнитных свойств.

Значительное внимание в литературе уделяется разработке методов создания металлополимерных и металлоуглеродных нанокомпозитов. Материалы представляют существенные перспективы для исследования и разработки технологических аспектов, так как свойства таких материалов могут разительно отличаться от свойств их компонентов. Введение наноразмерных металлов, оксидов, карбидов, нитридов и т. п. соединений обусловливает изменения на границе раздела фаз, влияние наночастиц на формирование структуры и молекулярных связей в полимерах.

Ввиду того, что свойства нанокомпозитов существенным образом определяются подходами, условиями получения, разработка новых методов синтеза – перспективное научное направление.

Одним из подходов к созданию нанокомпозитов, включающих наночастицы различных оксидов, металлов и сплавов, является подход, основанный на физических воздействиях на органические и металлоорганические прекурсоры, представляющие собой молекулярные комплексы, твердые растворы либо композиты-прекурсоры, состоящие из органической матрицы (вещество с высокой молекулярной массой либо полимеры) и различных солей металлов. Такие воздействия могут включать термообработку, ионную имплантацию, обработку высокоэнергетическими электронными пучками, γ-обработку, обработку, воздействие высокоэнергетических электронных и ионных пучков.

Огромную роль и приоритет в развитии научного направления, связанного с химическими превращениями в полимерах под действием ИК-излучения, был внесен коллективом ИНХС РАН (Б.Э. Давыдов, Б.А. Кренцель, М.А. Гейдерих, Г.П. Карпачева и др.). В случае ИКнагрева для химических превращений в полимерах требуются существенно меньшие время и температура, чем для резистивного нагрева. Это определяется физической сущностью ИК-нагрева, а именно волновой природой электромагнитного поля, и выражается в интенсификации процессов вследствие резонансного воздействия поглощаемой энергии на связи атомов в молекулах, частоты колебаний которых совпадают или кратны частоте падающего излучения. В случае ИКдиапазона излучения энергия отдельных химических связей в органических веществах и, в частности, полимерах соизмерима с энергией фотонов ИК-излучения. Так, для многих полимеров увеличение реакционной способности колебательно-возбужденных молекул можно объяснить уменьшением энергии активации реакции разрыва связей С-Н.

В лаборатории проф. Г.П. Карпачевой (ИНХС) в период с 1994 по 2004 г. были заложены научные основы метода формирования металлополимерных и металлоуглеродных нанокомпозитов на основе термообработанных полимеров.

В рамках функционирования Научно-образовательного центра «Металлополимерные системы и нанотехнологии» и сотрудничества ряда лабораторий ИНХС РАН (зав. лаб. д-р хим. наук, проф. Г.П. Карпачева) и кафедры технологии материалов электроники НИТУ МИСиС (зав. каф. проф., д-р физ.-мат. наук В.Г. Костишин) научное направление синтеза композиционных наноматериалов на основе полимеров в настоящее время интенсивно развивается. Синтезирован ряд нанокомпозитов как с одиночными металлами (Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Pd, Ag), так и с различными бинарными системами (Cu–Zn, Pt–Re, Pt–Ru, Co–Pd, Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Pd, Ni–Co). В настоящее время проводятся научные изыскания, направленные на разработку эффективных способов синтеза трех- и более компонентных наночастиц.

Помимо экспериментальных исследований, которые связаны не только с процессами синтеза нанокомпозитов, но и с применением различных высокотехнологичных методов исследования (ИК- и КРспектроскопия, порошковая дифрактометрия и малоугловое рентгеновское рассеяние, рентгенофотолюминисцентная и фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия), представляет значительный интерес теоретическое изучение структурных особенностей электронно-энергетического строения и свойств композиционных материалов на основе пиролизованных поли-(пирополимеров), меров основанное различных на квантовохимических моделях строения элементарных составляющих нанокомпозитов.

Модельный подход позволяет проводить анализ возможных вариантов строения вещества на наноуровне, что дает возможность объяснения структурных особенностей и свойств металлополимерных и металлоуглеродных нанокомпозитов.

Коллективом ученых под руководством проф. И.В. Запороцковой (директор Института приоритетных технологий Волгоградского государственного университета) разработан ряд моделей, в которых рассматриваются виртуальные материалы, состав и строение которых в то же время согласуется с составом реальных синтезированных наноматериалов. Анализ особенностей структуры и строения модельного материала позволяет проводить поиск наиболее вероятных устойчивых пространственных конфигураций элементов рассматриваемых наносистем, что дает детальную информацию об электронно-энергетическом строении и, соответственно, основных свойствах (электрофизических, магнитных, оптических и даже механических), что в свою очередь обеспечивает возможность вплотную приблизиться к решению вопросов дальнейшего применения подобных наноматериалов.

Очень интересным является вопрос, связанный с исследованиями различных механизмов проводимости наноструктур, например, протонной проводимости, так как данное свойство характерно для углеродных материалов. Создание и поиск новых протонопроводящих материалов – задача в настоящее время достаточно актуальная, так как данное свойство может быть использовано при создании химических источников энергии высокой емкости. Поэтому такие исследования для углеродных материалов нанокомпозитов на основе пирополимеров очень важны, и в данной книге теоретическим исследованиям возможности и путям миграции протонов отводится отдельный подраздел.

Теоретические модели позволяют также изучать особенности взаимодействия наноструктур с различными атомами и молекулами, которые могут вноситься извне (как на поверхность, так и путем встраивания в структуру). Это в свою очередь позволяет подойти к решению проблем изменения и модификации свойств рассматриваемых наносистем путем выбора атомов-допантов, которые могут обеспечить возникновение особенных свойств (возникновение центров окраски, примесных уровней *p*- и *n*-типа и т. п.). Таким образом, на основе ре-

зультатов моделирования появляется возможность модификации условий эксперимента путем введения различного рода добавок, позволяющих изменить свойства согласно расчетам.

В данной книге изложены результаты обзора современной литературы по методам синтеза и свойствам наночастиц переходных металлов и сплавов группы железа, в частности FeCo, а также приводятся авторские оригинальные разработки в части синтеза и моделирования металлоуглеродных нанокомпозитов на основе наночастиц FeCo.

Книга представляет интерес как для широкого круга читателей, так и для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки, связанным с наноматериалами и нанотехнологиями.

## Глава 1 ПРИМЕНЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### 1.1. Перспективы и применение наночастиц магнитомягких материалов

Нанотехнологии (*HT*) – это совокупность процессов, позволяющих создавать материалы, устройства и технические системы, функционирование которых определяется в первую очередь наноструктурой, то есть фрагментами структуры размером от 1 до 100 нм.

*Наноматериалы (НМ)* – продукты нанотехнологий, их следует характеризовать как материалы, функциональные свойства которых определяются наноуровнем их структуры [1].

Магнитные наночастицы играют важную роль в современных быстроразвивающихся отраслях науки и производственной сфере. Магнитные наночастицы перспективны для развития устройств магнитной записи и создания феррожидкостей [2, 3]; в медицине – для транспорта лекарств, как контрастный агент для магнитно-резонансной томографии, в гипертермии [4]; в химии – как катализаторы различных нефтехимических процессов [5]. В настоящее время наблюдается интерес к разработке теоретической и экспериментальной базы методов синтеза многокомпонентных магнитных наночастиц, в частности, наночастиц сплавов металлов группы железа. Уникальные физические и химические свойства частиц таких сплавов связаны с их структурными особенностями, электронным строением и химическим составом. Легирование наночастиц железа различными металлами (Co, Ni, Cr) позволяет в широких диапазонах варьировать магнитные свойства [6-11]. Бинарные сплавы FeCo обладают уникальными физическими характеристиками: высокие значения температуры Кюри, намагниченности насыщения и магнитной проницаемости, низкая коэрцитивность, которые превосходят аналогичные

значения для монометаллических наночастиц металлов группы железа [12]. За счет высокого уровня намагниченности и низкой коэрцитивности, а также высоких показателей начальной магнитной проницаемости наночастицы многокомпонентных сплавов показывают высокую эффективность в поглотителях ЭМ-волн в СВЧ-диапазоне [13, 14].

Разработка методов синтеза наночастиц сплава FeCo является достаточно актуальным научным направлением ввиду комплекса химических и физических свойств таких наночастиц. В частности, магнитные свойства включают наибольшее значение намагниченности насыщения среди металлов группы железа, высокую константу анизотропии, большую магнитную проницаемость, существенные размеры суперпарамагнитных наночастиц (~20 нм) и высокую температуру Кюри, что расширяет температурный диапазон эксплуатации материалов, содержащих наночастицы данного сплава [15].

Развитие устройств СВЧ-радиоэлектроники, радиолокации и расширение функциональных и тактико-технических возможностей электронных средств спецтехники делают актуальным создание и применение новых материалов, эффективно поглощающих сверхвысокочастотные (СВЧ) электромагнитные излучения. Поэтому наночастицы сплавов металлов группы железа являются предметом интенсивных исследований, обусловленных их способностью эффективно поглощать электромагнитные волны [14, 16–21].

Радиопоглощающие материалы должны обладать малым удельным весом и поглощать электромагнитное излучение в широкой области частот. Наночастицы FeCo весьма перспективны для создания таких материалов [22–24].

Магнитные наночастицы металлов и сплавов могут быть синтезированы как физическими, так и химическими методами. В настоящее время интенсивно изучается влияние условий синтеза на их магнитные свойства [25, 26]. Свойства магнитных наночастиц сильно зависят от их размеров, формы и состава [27]. Например, ферромагнитные частицы с размером ниже критического значения становятся суперпарамагнитными частицами, которые обладают высокой магнитной восприимчивостью и нулевой остаточной намагниченностью [28]. Обычно суперпарамагнитные наночастицы окиси железа используются в биологии из-за их биосовместимости и низкой токсичности [29]. Повышение эффективности применения магнитных наночастиц требует разработки новых ферромагнитных материалов с управляемыми и улучшенными свойствами.

Одной из проблем использования магнитных наночастиц является их высокая химическая активность и стремление к агломерации, что определяется вкладом их высокой удельной поверхности по отношению к объему. Взаимодействия между незащищенными наночастицами магнитных металлов и их сплавов способствуют взаимно ориентированному выстраиванию магнитных моментов атомов близкорасположенных наночастиц, что препятствует формированию однодоменной структуры наночастиц и потенциально понижает величину наивысшей возможной плотности магнитных доменов, что в свою очередь приводит к снижению, например, плотности записанной информации и отношения сигнал/шум. Одним из приемов стабилизации наночастиц является пассивация в различных оболочках либо с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Покрытие наночастиц углеродом уменьшает взаимодействие между ними, однако стоит заметить, что невысокий уровень кристалличности и дефекты оболочек графита воздействуют отрицательно на эффект защиты. Также диамагнитный вклад наночастиц, капсулированных углеродом, уменьшает магнитный момент наночастиц, особенно при их малом размере (< 8 нм) [30, 31].

Синтезированные наночастицы металлов или сплавов группы железа, не защищенные оболочкой, на воздухе окисляются с образованием оксидной пленки, и при малом размере наночастицы может начать превалировать поверхность над объемом, что приведет к потере ферромагнитных свойств. По сравнению с наночастицами FeCo с оксидной оболочкой графитовая оболочка наночастиц FeCo приводит только к понижению намагниченности насыщения и более высокой частоте собственного естественного ферромагнитного резонанса по сравнению с объемным материалом. Так, в работе [32] электромагнитные характеристики, включающие диэлектрическую магнитную проницаемость и тангенс потерь наночастиц FeCo/нанокапсулы, были определены в диапазоне частот 2–18 ГГц. Результаты исследований показали, что графитовое покрытие существенно улучшает поглощение электромагнитных волн наночастицами FeCo, что обусловлено действием двух механизмов: диэлектрических потерь и магнитных потерь. Главным механизмом, увеличивающим тангенс диэлектрических потерь, является двойная релаксация, а для магнитных потерь – ферромагнитный резонанс. Максимальные потери на отражение составили -40 дБ при толщине образца FeCo@C/эпоксидная смола 2,5 мм и максимум эффективного поглощения в области 5,6 ГГц (RL < -20 дБ) был получен при толщине 3 мм. Поляризация между магнитными и диэлектрическими фазами и естественная электронная релаксация диэлектрической фазы способствуют увеличению комплексной диэлектрической постоянной [14, 22–24, 33–39].

Существует несколько методов синтеза углеродных оболочек магнитных наночастиц, включающих дуговой разряд [34], гидротермию [40], магнетронное и ионное лучевое распыление [41], лазерный пиролиз органических соединений [42] и распылительные методы [43]. Использование углерода в качестве оболочек наночастиц магнитного материала для защиты от окисления рассмотрено в работах [14, 23, 33–39].

Многие из этих методов имеют недостатки, такие как неполное покрытие поверхности наночастиц углеродом, низкая эффективность образования графита и трудности контроля равномерности углеродного покрытия, а также необходимость дополнительного этапа термообработки для защиты наночастиц углеродом от окисления.

Композиционные наноматериалы, включающие в свой состав наночастицы ферромагнитных металлов или сплавов, перспективны для использования в качестве материалов, поглощающих электромагнитное излучение.

Наночастицы сплава FeCo могут быть получены в форме сфер, пластин, кубов, многогранников и «цветка» [44]. Нанокубы FeCo представляют большой интерес для использования на практике, обусловленный их выдающимися магнитными свойствами и большей площадью контакта в сравнении со сферическими частицами. В работе [45] нанокубы FeCo были получены восстановлением ионов металлов гидразин гидратом в присутствии полимера. Установлено, что форма наночастиц FeCo изменяется от куба со средней длиной ребра 130±3 нм

до многогранника (диаметром 500–700 нм). Синтезированные наночастицы FeCo были стабильны на воздухе за счет образования тонкой полимерной оболочки на поверхностях наночастиц. Наночастицы FeCo также обладали исключительными магнитными свойствами при комнатной температуре, включая высокое значение намагниченности насыщения (217,14 А·м<sup>2</sup>/кг) и низкую коэрцитивную силу (85,95 Э).

Разработан синтез наночастиц FeCo субмикронных размеров модифицированным полиол-процессом и показано, что форма частиц FeCo изменяется от кубической до близкой к сферической и зависит от элементного состава прекурсора, то есть от технологических параметров процесса синтеза, что является очень важным при разработке способов управления дисперсностью и морфологией наночастиц [46].

Наночастицы сплава FeCo в виде кубов получены также методом химического восстановления, в котором ионы металла восстанавливались гидразин гидратом в присутствии циклогексана и полиэтилен гликоля (PEG-400) [47]. Обнаружили, что форма частиц сильно зависит от концентрации циклогексана и PEG-400. Кроме того, PEG с большим молекулярным весом (20000 г/моль) был также испытан (опробован), хотя его действие на морфологию частиц не доказано.

Наночастицы сплава FeCo кубической формы покрытые двуокисью кремния также были получены химическим восстановлением [48]. Исследования показали, что такие материалы перспективны для применения в биодатчиках, а также в 2d магнитных сенсорах, поскольку функциональная поверхность нанокубов FeCo хорошо выстраивается в линию с последующим превращением в монослой материала. Также было обнаружено, что чувствительность магнитных биосенсоров может быть повышена благодаря использованию магнитных частиц с высокой намагниченностью насыщения и бо́льшим размером наночастиц [49]. Использование наночастиц кубической формы более предпочтительно для биомедицинского применения, что обусловлено требованием большей контактной поверхности по сравнению со сферической формой [50]. Поэтому разработка новых методов синтеза наночастиц FeCo с контролируемыми размерами и формой является актуальной задачей.

Другим методом стабилизации магнитных наночастиц является создание нанокомпозитов, в которых дисперсной фазой являются маг-

нитные наночастицы, распределенные в органической или неорганической матрице [51, 52].

В последнее время синтез суперпарамагнитных коллоидных композитов обусловлен ростом их применения в катализе и биологии. Уникальные свойства, обнаруженные у магнитных нанокомпозитов, обусловлены комбинацией магнитных наночастиц и коллоидной матрицы, так как нанокомпозиты приобретают магнитные функциональные возможности, такие как управление магнетизмом, а матрицы улучшают химическую стабильность, химическую функциональность и биосовместимость. Главными факторами управления магнетизмом в нанокомпозите являются индивидуальные свойства магнитных наночастиц, такие как химический состав, размер и форма. Например, наночастицы сплавов FeCo и FeNi вызывают интерес, обусловленный их высокой намагниченностью насыщения, большой магнитной проницаемостью и, следовательно, высокой магнитофоретической подвижностью, которая позволяет использовать наночастицы как магнитные носители.

Для биомедицинского применения весьма важно, чтобы наночастицы были защищены от биологической окружающей среды. Поверхность наночастиц магнитных металлов и сплавов защищается различными полимерами, SiO<sub>2</sub> и углеродом. Устойчивость углерода является очень высокой в различных физических и химических средах (кислая и щелочная), при повышенном давлении и температурах [53, 54]. Покрытие углеродом наночастиц увеличивает электрическую проводимость, механическое совершенство ядра-оболочки и биосовместимость [55].

Существенным фактором контролируемого синтеза магнитных нанокомпозитов является распределение наночастиц в коллоидной матрице (то есть либо наночастицы изолированы, либо между ними осуществляется значительное магнитное взаимодействие). Для изолированных невзаимодействующих суперпарамагнитных наночастиц магнитное поведение может быть описано на основе теории Нееля, а именно, перемагничивание через термоактивированный процесс над барьером анизотропии даже в отсутствие внешнего приложенного магнитного поля. Поведение невзаимодействующих частиц может быть реализовано в нанокомпозитах с низким объемом фракции высокодисперсных магнитных наночастиц во всей коллоидной матрице, так называемых

«разбавленных нанокомпозитах». В таких системах, где межчастичные взаимодействия пренебрежимо малы, переход в заблокированное состояние при понижении температуры зависит только от физических свойств отдельных частиц. Но когда межчастичные взаимодействия становятся существенными, процесс становится более сложным, магнитный отклик не только регулируется своей собственной внутренней энергией анизотропии, но также путем взаимодействия с соседними частицами в процессе обменного взаимодействия. Стоит отметить, что для разбавленных композитов именно способ синтеза определяет фиксированные минимальные расстояния между магнитными наночастицами, и, как следследствие, отсутствие значительного магнитного взаимодействия между ними. Метод синтеза гарантирует также биостабильность магнитного наноматериала, поскольку незащищенные магнитные наночастицы, как правило, химически взаимодействуют с биологическими средами, образуя, например, оксидные слои на поверхности частиц. Такое взаимодействие может вызывать как изменения ферромагнитных свойств материала вплоть до полного их исчезновения (за счет обменного взаимодействия между частицей и оксидной оболочкой), так и катализировать биохимические процессы в клетках биообъекта, что может быть чрезвычайно вредно.

Другим фактором управления магнетизмом в нанокомпозитах является взаимодействие «магнитная наночастица – матрица», где величина дипольных взаимодействий сильно зависит от текстурных характеристик матрицы, в которой диспергированы наномагниты [56].

Разработка новых процессов синтеза наночастиц магнитных материалов, позволяющих получить наночастицы и матрицу, защищающую их от окисления, одновременно в одном процессе без введения восстановителя, является весьма актуальной задачей.

Синтез металлоуглеродных нанокомпозитов, получаемых в системе «соединения металлов – полимер – растворитель» с использованием ИК-нагрева, является новым и перспективным направлением в создании эффективных радиопоглощающих покрытий (РПП) и материалов (РПМ).

Достоинствами метода пиролиза под действием ИК-нагрева системы «соли металлов – полиакрилонитрил – растворитель» являются: возможность одновременного получения наночастиц FeCo и стабилизатора (матрицы) пиролизованного полиакрилонитрила (углеродсодержащий материал); возможность управления свойствами металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C посредством изменения структуры, поверхности, размеров и фазового состава наночастиц композита, а также электронной структурой и размерами кристаллитов углеродной фазы. Реализация этих возможностей позволяет получить новые материалы на основе нанокомпозитов FeCo/C, перспективных для защиты от электромагнитных излучений.

Как уже было отмечено, в последние годы магнитные наночастицы привлекают существенное внимание исследователей благодаря их потенциальному применению в области создания устройств хранения информации с высокой плотностью записи [57, 58] и в биомедицине [59]. Магнитные нанокластеры представляют значительный интерес, так как обладают прекрасными магнитными свойствами, обусловленными их одиночной доменной природой, и могут быть использованы для высокоплотной магнитной записи [60, 61].

Для реализации высокой плотности магнитной записи требуются материалы с высокой магнитной индукцией (*B*), низкой коэрцитивной силой (*H*<sub>c</sub>), высокой магнитной проницаемостью ( $\mu$ ) при высокой частоте и термической стабильностью. С этой точки зрения перспективны сплавы FeCo, так как их магнитная индукция насыщения имеет одно из самых высоких значений (например, для сплава Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub> B<sub>s</sub> равно 2,45 Tл). Магнитострикция и магнито-кристаллическая анизотропия для этих бинарных сплавов также показывают высокие значения, что позволяет улучшать магнитные свойства композиционных материалов на их основе. Исследовано влияние термообработки на магнитные свойства тонких пленок (Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>)<sub>100-x</sub> (0 < X < 5 ат.%) с высоким магнитным моментом. Коэрцитивная сила пленки (Fe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,35</sub>)<sub>99</sub> O<sub>1</sub> уменьшилась от 120 до 5 Э после отжига при 480 °C. Причина этого огромного изменения свойств основана на микроструктурных изменениях в наночастицах [62].

Магнитная гипертермия является новым терапевтическим методом, в котором магнитные наночастицы подвергаются воздействию знакопеременного магнитного поля с целью генерации тепла для локального разогрева объема наночастиц. Созданное тепло поднимает температуру локального места больного до температур выше 42 °С, при которых определенные механизмы активированной клетки (ячейки) повреждаются. Данный подход к лечению неоперабельных раковых опухолей становится в последнее время весьма перспективным [63].

Благодаря уникальным магнитным свойствам нанокристаллические ферромагнитные материалы (высокая намагниченность насыщения, большая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивность и ферромагнитное поведение до 1073 К) используются в сердечниках трансформаторов, электрических генераторах и электродвигателях [63–65].

# 1.2. Требования к методам получения наночастиц магнитных материалов и их классификация

Наноматериалы делятся на компактные материалы и нанодисперсии. К первым относятся так называемые «наноструктурированные» материалы, то есть изотропные по макросоставу материалы, повторяющимися элементами структуры которых являются контактирующие между собой объекты нанометровых размеров. В отличие от наноструктурированных материалов, нанодисперсии состоят из однородной среды диспергирования (вакуум, газ, жидкость или твердое тело) и наноразмерных включений, распределенных в этой среде и изолированных друг от друга. Расстояние между нанообъектами в таких дисперсиях может изменяться в достаточно широких пределах от десятков нанометров до долей нанометра. В последнем случае мы имеем дело с нанопорошками, зерна которых разделены тонкими (часто моноатомными) слоями из легких атомов, препятствующими их агломерации [66].

Для практической реализации наноструктурированных материалов необходимо проводить сертификацию. Поэтому при разработке новой технологии получения наноструктурированных материалов и для успешной реализации потенциальных возможностей нанотехнологии в потребительских свойствах получаемого продукта разработчик должен решить следующие задачи [67]: • определить верхний предел наноразмерного диапазона дисперсных частиц вещества;

• отработать технологию получения вещества в виде дисперсных частиц вещества;

• отработать технологию введения наночастиц в соответствующую матрицу, предохраняющую наночастицы от коалесценции и сохраняющую их свойства на воздухе, или создания защитного слоя на поверхности наночастиц.

При разработке новых и совершенствовании ранее известных методов синтеза наночастиц магнитных материалов можно сформулировать требования, которым они должны соответствовать [66]:

• обеспечивать получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами;

• обеспечивать получение наночастиц магнитных материалов заданного размера и формы;

• обеспечивать временную стабильность наноматериалов, в первую очередь – защиту наночастиц магнитных материалов от коалесценции и самопроизвольного окисления с помощью размещения в матрице или создания защитного покрытия на наночастицах;

• возможность синтеза наночастиц сложного состава с воспроизводимыми и стабильными во времени свойствами;

• иметь высокую производительность и экономичность;

• иметь минимальное количество технологических переделов.

Предложена классификация методов синтеза наноматериалов. В зависимости от принципов, на которых основаны разработанные методы, наибольшее распространение получила классификация по двум основным группам: физические и химические методы.

Методы синтеза наночастиц магнитных материалов в газовой или твердой фазе с применением высокоэнергетических воздействий на материал принято называть физическими, тогда как синтез наночастиц, проводимый в растворах при умеренных температурах, относят к химическим методам.

К первой группе методов получения магнитных наночастиц относятся: термическое напыление, испарение – конденсация, плазмохимический, магнетронное распыление мишеней, лазерная абляция, электродуговой, электропрядение нановолокон, пластическая деформация, механо-активация и др. Ко второй группе относятся методы химического синтеза наночастиц, реализующие подходы неорганического, металлоорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных или подобных им системах [68].

Разделение методов синтеза наночастиц на физические и химические условно, поскольку многие физические методы включают возможность протекания химических реакций, а химические методы стимулируются физическими воздействиями [69].

#### 1.3. Магнитные свойства наночастиц FeCo

Наночастица – это квазинульмерный нанообъект, у которого все характерные линейные размеры имеют один порядок величины (не более 100 нм). Наночастицы могут принципиально отличаться по свойствам от более крупных частиц, например, от давно и хорошо известных ультрадисперсных порошков с размерами зерен от 0,5 мкм и выше. Как правило, наночастицы имеют сфероидальную форму. Наночастицы, в которых наблюдается ярко выраженное упорядоченное расположение атомов (или ионов), называются нанокристаллическими. Наночастицы с выраженной дискретностью системы электронных уровней энергии часто называют «квантовыми точками» или «искусственными атомами» (обычно они имеют составы типичных полупроводниковых материалов).

Для теоретического объяснения магнитных свойств наночастиц используются различные подходы. Например, в работе [66] использован «молекулярный» подход, в рамках которого наночастицы рассматриваются как гигантские псевдомолекулы, имеющие ядро и оболочку, а часто еще и внешние функциональные группы. Уникальные магнитные свойства обычно возникают у таких частиц при размерах ядра 2–30 нм. Для магнитных наночастиц это значение по порядку величины совпадает с теоретически оцененными наименьшими размерами магнитного домена в большинстве магнитных материалов (см. табл. 1.3.1). Важной задачей создания новых магнитных наноматериалов является изучение взаимодействия ансамблей наночастиц металла с макрообъектами (подложками, матрицами и т. д.), а также между собой.

Свойства наноматериалов, как и любых других материалов, зависит от их химического состава, структуры, морфологии, размера, размерности и степени упорядочения составляющих их нанофрагментов.

Таблица 1.3.1

## Характер изменения магнитных свойств ферромагнетиков при уменьшении размеров образца от макроскопического до атомного

Название объекта	Характерный	Спенифические магнитные свойства
	размер	
Макроскопинеский	> 1 мкм	Спонтанная намагниченность ниже
(объемный) размер		1 <sub>с</sub> . Возникновение магнитного мо-
		мента ооразца подавляется в резуль-
		тате образования доменной структу-
		ры
Микроскопический	50–100 нм	Магнитные характеристики сильно
образец		зависят от предыстории образца,
-		способа его приготовления и обра-
		ботки
Однодоменные магнит-	1–30 нм	Наличие температуры блокировки *
ные частицы (малые		T <sub>б</sub> < T <sub>к</sub> , ниже которой магнитный мо-
магнитные частицы) в		мент частицы сохраняет свою ориен-
диамагнитной матрице		тацию в пространстве, а ансамбль час-
		тиц демонстрирует магнитный гисте-
		резис. При температуре выше Т <sub>б</sub> час-
		тица переходит в суперпарамагнитное
		состояние. В области $T_{\delta} < T < T_{c}$ час-
		тица обладает спонтанным магнит-
		ным моментом, легко изменяющим
		ориентацию во внешнем поле
Отдельный атом (ион)	~0,2 нм	«Обычные» парамагнитные свойства

Примечание. \* – Для изолированных наночастиц с размерами 1–30 нм помимо температур Кюри и Нееля на шкале температур существует еще одна характерная точка – температура «блокировки»  $T_6 < (T_N)$ 

Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением «квантовых размерных эффектов», которые вызваны тем, что с уменьшением размера и переходом от макроскопического тела к масштабам нескольких сот или нескольких тысяч атомов плотность состояний в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяется, что отражается на свойствах, обусловленных поведением электронов, в первую очередь – на магнитных и электрических. Непрерывная плотность состояний в макромасштабе заменяется на дискретные уровни с расстояниями между ними в зависимости от размеров частиц [70]. В таких масштабах материал перестает демонстрировать физические свойства, присущие макросостоянию вещества, или проявляет их в измененном виде. Квантово-размерные эффекты возникают в том случае, если размеры исследуемых систем сравнимы с длинами дебройлевских волн, распространяющихся в них электронов, фононов или экситонов.

При уменьшении размеров наночастиц возрастает относительная доля «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т. п.), чем атомы объемной фазы, что приводит к изменению свойств «поверхностных» атомов и характера взаимодействия между атомами, находящимися на поверхности, и атомами внутри частицы, то есть к кардинальному изменению физических свойств наночастиц [68]. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале, что делает ее способной эффективно взаимодействовать с любыми химическими соединениями.

Взаимодействие наночастиц с окружающей средой определяется двумя основными факторами: поверхностной энергией и природой химического вещества наночастицы.

В настоящее время получают монодисперсные наночастицы с контролируемыми размером, формой и структурой для широкого спектра составов – от однокомпонентных, например, сферического железа, до сложных многокомпонентных с комплексной структурой FeCo [71] или устроенных по типу ядро-оболочка наночастиц кубической формы FePt@MnO.

Уникальные физические свойства наночастиц интенсивно изучаются [72]. При измерениях магнитных свойств установлены различия между массивным (объемным) материалом и наноматериалом. Показано, что намагниченность насыщения в расчете на один атом и магнитная анизотропия наночастиц могут быть заметно больше, чем у массивного образца, а отличия в температурах Кюри (T<sub>c</sub>) или Нееля (T<sub>N</sub>), то есть в температурах произвольного установления параллельной или антипараллельной ориентации спинов наночастиц и соответствующих макроскопических фаз, достигают сотен градусов. У магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств – высокие значения обменного взаимодействия, аномально большой магнитокалорический эффект и др. [73]. Магнитные свойства наночастиц определяются многими факторами, среди которых следует выделить химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, морфологию (для частиц с комплексной структурой), взаимодействие частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами. Неоднородными являются все наночастицы, поскольку свойства их поверхностных и внутренних областей различаются. Изменяя размер, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Однако контролировать все эти факторы при синтезе примерно одинаковых по размерам и химическому составу наночастиц удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться.

Основным параметром, характеризующим способность мягких магнитных материалов перемагничиваться, является коэрцитивная сила. Чем ниже коэрцитивная сила, тем более слабое магнитное поле может довести материал до насыщения.

В работе [74] предложена модель, объясняющая зависимость коэрцитивной силы от микроструктуры магнетита значением магнитной анизотропии и представляющая оценку возможности управления ее величиной.

С уменьшением размера зерна примерно до 100 нм коэрцитивная сила растет пропорционально величине 1/D вследствие увеличения плотности дефектов (объемной доли межзеренных границ (см. рис. 1.3.1) [75]. При этом макроскопическая магнитная анизотропия материала совпадает с локальной магнитной анизотропией отдельных кристаллитов.

Если размер зерна меньше некоторой длины, а именно длины магнитной обменной корреляции, то происходит ослабление макроскопической магнитной анизотропии вследствие межзеренного взаимодействия. При этом коэрцитивная сила снижается с уменьшением размера зерна пропорционально D<sup>6</sup>. Объяснение этому эффекту дает модель случайной магнитной анизотропии [76]. Этот механизм ослабления кристаллографической магнитной анизотропии действует также в аморфных сплавах, в которых имеется ближний атомный порядок и нанокластеры размером менее 1 нм.

Размерная зависимость H<sub>c</sub> подтверждает теоретическую зависимость: при уменьшении размера наночастиц коэрцитивная сила H<sub>c</sub> достигает максимального значения, а затем уменьшается до нуля. Считается, что максимум H<sub>c</sub> соответствует максимальной доле однодоменных частиц металла или сплава.



Рис. 1.3.1. Зависимость коэрцитивной силы от размера зерна (D) в нанокристаллических сплавах на основе Fe. T = 300 K

На рисунке 1.3.2 схематически нанесены области начальной магнитной проницаемости и коэрцитивной силы, соответствующие различным магнитомягким материалам. Заметно, что нанокристаллические сплавы относятся к группе материалов с высокой магнитной проницаемостью, и этот уровень является наивысшим для материалов с коэрцитивной силой порядка 1 А/м.



Рис. 1.3.2. Взаимосвязь начальной магнитной проницаемости µ<sub>H</sub> и коэрцитивной силы H<sub>c</sub> в магнитомягких материалах

Важнейшей характеристикой магнитомягких материалов является температура Кюри, которая определяет температурную область применения. Высокая температура Кюри и высокая магнитная проницаемость несовместимы (см. рис. 1.3.3). Самой большой начальной магнитной проницаемостью обладают аморфные сплавы на основе кобальта, имеющие температуру Кюри ниже 200 °C.

Нанокристаллические сплавы на основе железа представляют собой наиболее универсальный магнитомягкий материал, который можно использовать в широкой области частот и температур [77]. В работе [78] рассмотрены процессы синтеза железосодержащих наночастиц, а также зависимости магнитных свойств от условий процесса синтеза и размерности наночастиц.



Рис. 1.3.3. Взаимосвязь начальной магнитной проницаемости µ<sub>H</sub> и температуры Кюри Т<sub>с</sub> в магнитомягких материалах

На рисунке 1.3.4 представлены характерные петли гистерезиса и зависимости изменения намагниченности и коэрцитивнои силы частиц от их размеров.

Максимальное значение намагниченности до 215  $A \cdot m^2/\kappa \Gamma$  имеют частицы среднего размера 75 нм. Эта величина практически достигает теоретического значения намагниченности компактного чистого ОЦК железа (~225  $A \cdot m^2/\kappa \Gamma$ ). При уменьшении размеров частиц индукция насыщения уменьшается, однако ее уменьшение находится в хорошем соответствии со значениями индукции, рассчитанной в предположении о том, что удельная намагниченность насыщения порошка аддитивно складывается из свойств железа и магнетита (~90  $A \cdot m^2/\kappa \Gamma$ ).



Рис. 1.3.4. Петли гистерезиса наночастиц размером:

*а* – 7 нм; *b* – 13 нм; *с* – 24 нм; *d* – 75 нм

Существенные различия между рассчитанными и экспериментальными значениями наблюдаются когда максимум распределения размеров достигает 10–12 нм и менее. В этой области размеров в общую намагниченность материала начинает вносить вклад заметно увеличивающаяся доля суперпарамагнитных частиц размером менее 6– 7 нм, измеренная намагниченность которых не превышает 10 А·м<sup>2</sup>/кг (см. рис. 1.3.5).

Полученная размерная зависимость коэрцитивной силы подтверждает теоретическую зависимость – при уменьшении размера частиц она достигает максимального значения, а затем уменьшается до нуля. Считается, что максимум коэрцитивной силы соответствует максимальной доле однодоменных частиц. Экспериментально определенная наибольшая величина коэрцитивной силы (до 1000 Э) наблюдается при среднем размере частиц 20–25 нм.



Рис. 1.3.5. Зависимость коэрцитивной силы (*H<sub>C</sub>*) и намагниченность насыщения (*M<sub>S</sub>*) от среднего размера частиц. Заштрихованная область показывает рассчитанные значения намагниченности насыщения для частиц железа в оксидной оболочке толщиной 2–3 нм

Исследование характеристик петли магнитного гистерезиса наночастиц на основе железа среднего размера 5–75 нм в оболочке из магнетита толщиной 2–3 нм показало, что намагниченность насыщения монотонно увеличивается с увеличением размера частиц и практически достигает максимальной намагниченности для чистого железа в компактном состоянии. Коэрцитивная сила приближается к максимальному значению 1000 Э при размере частиц 20–25 нм. Это значительно превышает размер однодоменных частиц железа, таким образом, вероятно, высококоэрцитивное состояние определяется в большей степени взаимодействием между металлическим сердечником при среднем размере частиц менее 7 нм.
#### Список литературы к главе 1

1. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 9. С. 867–888

2. Gubin S. P., Spichkin Y. I., Yurkov G. Yu., Tishin A. M. // Russian J. Inorg. Chem. 2002. Vol. 47. P. 32–67.

3. Hui Lu A., Salabas E. L., Schüth F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 1222–1244.

4. Xu Y. H., Bai J., Wang J. P. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 311. P. 131–134.

5. Khadzhiev S. N., Kulikova M. V., Ivantsov M. I. [et al.] // Pet. Chem. 2016. Vol. 56. P. 522–528.

6. Xu M. H., Zhong W., Qi X. S., Au C. T., Deng Y., Du Y. W. // J. of Alloy Compd. 2010. Vol. 495 (1). 200–20.

7. Bahgat M., Min-Kyu Paek, Jong-Jin Pak // J. of Alloy Compd. 2008. Vol. 466 (1–2). P. 59–66.

8. Azizi A., Yoozbashizadeh H., Sadrnezhaad S. K. // J. Magn. Magn. Mater. 2009. Vol. 321. P. 2729–2732.

9. Li X., Takahashi S. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. Vol. 214. P. 195-203.

10. Dalavia S. B., Theerthagiria J., Rajab M. M., Panda R. N. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. Vol. 344. P. 30–34.

11. Prasad N. Kr., Kumar V. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2015. Vol. 26. P. 10109–10118.

12. Zehani K., Bez R., Boutahar A. [et al.] // J. Alloys and Compounds. 2014. Vol. 591. P. 58–64.

13. Yong Yang, Caing Xu, Xogxin Xia, Tao Wang, Fashen Li // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 493. P. 549–552

14. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles / Liu X. G., Ou Z. Q., Geng D. Y., Han Z., Jiang J. J., Liu W., Zhang Z. D. // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 891–897.

15. Co-ferrite spinel and FeCo alloy core shell nanocomposites and mesoporous systems for multifunctional applications / K. Zhang, O. Amponsah, M. Arslan, T. Holloway, W. Cao, A. K. Pradhan // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. 07B525.

16. Hong M. X., Xian M. L., Shao Y. F. Synthesis, magnetic and microwave absorbing properties of core-shell structured  $MnFe_2O_4/TiO_2$  nanocomposites // Compos. Sci. Technol. 2006. Vol. 66. P. 2003–2008 17. Microwave absorbing materials using Ag-NiZn ferrite core-shell nanopowders as fillers / H. P. Cheng, W. W. Hong, W. K. Shih, Z. S. Ming, M. W. Yu, Y. C. San // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 284. P. 113–119

18. C. Ruxin, W. Y. Chunxia, B. Y. Ni. Preparation and microwave absorbing properties of the core-nanoshell composite absorbers with the magnetic fly-ash hollow cenosphere as core // J. Environ. Sci. 2011. Vol. 23. P. 74–77.

19. Talemi P. H., Azadmanjiri J., Simon G. P. A simple microwave-based method for preparation of  $Fe_3O_4$ /carbon composite nanoparticles // Mater. Lett. 2010. Vol. 64. P. 1684–1687.

20. The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties / A. A. El-Gendy, E. M. M. Ibrahim, V. O. Khavrus.Y. Krupskaya. S. Hampel, A. Leonhardt, B. Buchner. R. Klingeler // Carbon. 2009. Vol. 47. P. 2821–2828.

21. Core-shell hybrid nanomaterials based on  $CoFe_2O_4$  particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine / C. L. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S. S. Biris, L. Diamandescu, V. Ionita, H. Iovu // Powder Technol. 2013. Vol. 237. P. 415–426

22. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles / B. Lu, X. L. Dong, H. Huang, X. F. Zhang, X. G. Zhu, J. P. Lei, J. P. Sun // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P. 1106–1111.

23. Full X-Ku band microwave absorption by Fe(Mn)/Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/C core/shell/shell structured nanocapsules / X. Liu, S. W. Or, S. L Ho, C. C. Cheung, C. M. Leung, Z. Han, D. Geng, Z. Zhang // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 9071–9075.

24. Synthesis and enhanced microwave absorption properties of  $Ni@Ni_2O_3$  core-shell particles / B. Wang, J. Zhang, T. Wang. L Qiao, F. Li // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 567. P. 21–25.

25. Synthesis and Stabilization of Monodisperse Fe Nanoparticles / S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. Sun // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 10676

26. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles / R. Hao, R. Xing, Z. Xu. Y. Hou. S. Gao, S. Sun // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 2729.

27. Liu A.-H., Salabas E. L., Schuth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 1222.

28. Jun Y.-W., Seo J.-W. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences // J. Cheon, Acc. Chem. Res. 2008. Vol. 41. P. 179.

29. Dave S. R., Gao X. Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology // WiREs Nanomed. Nanobiotechnol. 2009. Vol. 1. P. 583.

30.Sol-gel synthesis of FeCo nanoparticles and magnetization study / P. Nautiyal, Md. M. Seikh, O. I. Lebedev, A. K. Kundu // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 377. P. 402–405.

31. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in de-ionized water / K. H. Ang, I. Alexandrou, N. D. Mathur, G. A. J. Amaratunga. S.Haq // Nanotechnology. 2004. Vol. 15. P. 520.

32. Afghahi S. S. S., Shokuhfar A. Two step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core-shell nanostructure // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. Vol. 370. P. 37–44.

33. High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles / Q, Liu. B. Cao, C. Feng, W. Zhang, S. Zhu, D. Zhang / Compos. Sci. Technoi. 2012. Vol. 72. P. 1632–1636.

34. Magnetic and microwave-absorption properties of graphite-coated (Fe, Ni) nanocapsules / Z. Xie, D. Geng, X. Liu, S. Ma, Z. Zhang // Mater. Sci. Technol. 2011. Vol. 27. P. 607–614.

35. Yang Y., Qi S., Wang J., Preparation and microwave absorbing properties of nickel-coated graphite nanosheet with pyrrole via in situ polymerization // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 520. P. 114–121.

36. Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes / D. L Zhao, J. M. Zhang, X. Li. Z. M. Shen // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 505. P. 712–716.

37. Zhao D. L, Li X., Shen Z. M. Preparation and electromagnetic and microwave absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 471. P. 457–460.

38. Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite / Y. Fan, H. Yang, X. Liu, H. Zhu, G. Zou // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 461. P. 490–494.

39. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance / T. Zhang. D. Huang. Y. Yang. F. Kang. J. Gu // Mater. Sci. Eng. B. 2013. Vol. 178. P. 1–9.

40. Wang Z., Xiao P., N. He. Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by a hydrothermal reaction // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 3277–3284. 41. Singh A., Lavigne P. Deposition of diamond-like carbon films by low energy ion beam and d.c. magnetron sputtering // Surf. Coat. Technol. 1991. Vol. 47. P. 188–200.

42. Parametric studies on iron-carbon composite nanoparticles synthesized by laser pyrolysis for increased passivation and high iron content / F. Dumitrache, I. Morjan, C. Fleaca, R. Birjega, E. Vasile, V. Kuncser. R. Alexandrescu // Appl, Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 5265–5269.

43. Synthesis of carbon encapsulated magnetic nanoparticles by spray pyrolysis of iron carbonyl and ethanol / F. Yu, J. N. Wang, Z. M. Sheng, L. F. Su // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 3002–3039.

44. Karipoth P., Thirumurugan A., Joseyphus R. J. Synthesis and magnetic properties of flower-like FeCo particles through a one pot polyol process // Journal of Colloid and Interface Science. 2013. 15 August. Vol. 404. P. 49–55.

45. Morphological alteration and exceptional magnetic properties of airstable FeCo nanocubes prepared by a chemical reduction method / K. Chokprasombat, P. Harding, S. Pinitsoontorn, S. Maensiri // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. Vol. 369. P. 228–233.

46. Kodama D., Shinoda K., Sato K., Konno Y., Joseyphus R. J., Motomiya K., Takahashi H., Matsumoto T., Sato Y., Tohji K, Jeyadevan B. // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 3154.

47. Large-Scale Controlled Synthesis of FeCo Nanocubes and Microcages by Wet Chemistry / X.-W. Wei, G.-X. Zhu, Y.-J. Liu, Y.-H. Hi, Y. Song, Z. Xu // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 6248.

48. Kolhatkar A. G., Nekrashevich I., Litvinov D., Willson R. C., Lee T. R. Chem. Mater. 2013. Vol. 25. P. 1092.

49. Koh I., Josephson L. Magnetic Nanoparticle Sensors // Sensors. 2009. Vol. 9. P. 8130.

50. Sau T. K., Rogach A. L. Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 1781.

51. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications / S. Li, M. M. Lin, M. S. Toprak, D. K. Kim, M. Muhammed // Nano Reviews. 2010. Vol. 1. P. 5214.

52. M. Izydorzak-Wozniak and M. Leonowicz. Carbon Matrix Based Magnetic Nanocomposites for Potential Biomedical Applications // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. Vol. 14. P. 2258–2267.

53. Dravid V. P., Host J. J., Teng M. H., Elliot B. R., Hwang J. H., Johnston D. L., Mason T. O., Weertman J. R. // Nature. 1995. Vol. 374. P. 602.

54. Varying the size and magnetic properties of carbon-encapsulated cobalt particles / J.-M. Bonard, S. Seraphin, J. Wegrowe. J. Jiao, A. Chatelain // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 343. P. 251.

55. Synthesis and magnetic behavior of ultra-small bimetallic FeCo/graphite nanoparticles / M. Castrillon, A. Mayoral, A. Urtizberea, C. Marquina, S. Irusta, J. G. Meier, J. Santamaria // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. P. 505702.

56. Superparamagnetic FeCo and FeNi nanocomposites dispersed in submicrometer-sized C spheres / E. M. M. Ibrahim, S. Hampel, A. U. B. Wolter, M. Kath, A.A.El-Gendy, R. Klingeler, C. Taschner, Vyacheslav O. Khavrus, T. Gemming, A. Leonhardt u B. Buchner // J. Physical Chemistry. 2012. Vol. 116. P. 22509–22517.

57. Darling S. B., Bader S. D. A materials chemistry perspective on nanomagnetism // J. Mater, them. 2005. Vol. 15. P. 4189.

58. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices / S. Sun. C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser // Science. 2000. Vol. 287. P. 1989.

59. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 36. R167.

60. Kodama R. H. Magnetic nanoparticles // J. Magn. Magn. Mat. 1999. Vol. 200. P. 359.

61. McHenry M. E., Laughlin D. E. Nano-Scale Materials Development for Future Magnetic Applications // Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 223.

62. Annealing effect on the soft magnetic properties of high moment FeCo-O thin films / S. Ohnuma, N. Kobayashi, H. Fujimori, T. Masumoto, X. Y. Xiong, K. Hono // Scripta materialia. 2003. Vol. 48. P. 903–908.

63. Kumar C. S. S. R., Mohammad F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery // Advanced Drug Delivery Reviews. 2011. Vol. 63. P. 789–808.

64. McHenry M. E., Willard M. A., Laughlin D. E., Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // Prog.Mater. Sci. 1999. Vol. 44. P. 291–433.

65. Evaluation of iron-cobalt/ferrite core-shell nanoparticles for cancer thermotherapy / A. N. Habib, C. L.Ondeck, P. Chaudhary, M. R. Bockstaller, M. E. McHenry // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. 07A307.

66. Магнитные наночастицы: методы получения, строения и свойства / С. П. Губин, Ю. А., Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–574. 67. Волков Г. М. О критических параметрах нанотехнологии // Нанотехника. 2006. № 1. С. 3–9.

68. Баранов Д. А., Губин С. П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // Наносистемы. 2009. Т. 1, № 1–2. С. 129–147.

69. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы : учеб. пособие. М. : Академия, 2005. 192 с.

70. Schmid G. Nanoparticles, From Theory to Application. New York : Wiley Interscience, 2004. P. 443.

71. Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles / Desvaux C., Amiens C., Fejes P., Renaud P., Respaud M., Lecante P., Snoeck E., Chaudret B. // Nature Materials. 2005. Vol. 4. P. 750–753.

72. Tang Z., Sheng P. Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena. New York, Taylor and Francis, 2003. P. 272.

73. ET AL. Advances in nanomagnetism via X-ray techniques / Srajer G., Lewis L. H., Bader S. D., Epstein A. J., Fadley C. S. // JMMM. 2006. Vol. 307. P. 1–31.

74. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans. Magn. 1990. Vol. 26. P. 1397–1402.

75. Herrer G. // Scripta Met. Mater. 1995. Vol. 33, № 10/11. P. 1741–1756.

76. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic Alloys // Handbook of magnetic materials. Vol. 10 / Ed. by K. H. J. Buschow. Amsterdam : Elsevier Science, 1997.

77. Стародубцев Ю., Белозеров В.. Нанокристаллические магнитомягкие материалы // Комплексы и технологии. 2007. № 4. С. 144–146.

78. Synthesis and Stabilization of FeCo Nanoparticles / G. S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J. Gao, S. Sun, J. P. Liu // J. Am. CHEM. SOC. 2007. Vol. 129. P. 7214–7215.

# Глава 2

## ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

## И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

# 2.1. История развития технологических аспектов процесса синтеза и применения полиакрилонитрила

Научный интерес к полиакрилонитрилу (ПАН) и различным аспектам его применения возникал неоднократно. Изначально данный полимер представлял интерес с точки зрения органической химии в качестве перспективного нового полимера для развития текстильной промышленности. Полимер нитрила акриловой кислоты (полиакрилонитрил) был впервые получен Моро (Moreau) в 1893 г. из этиленциангидрина и амида акриловой кислоты, что положило начало исследованиям, направленным на разработку механизмов и принципов полимеризации и сополимеризации. Так в 1931 г. научной группой под руководством Карозерса был разработал метод получения латексов из полиакрилонитрила, а в 1940 году был предложен метод сополимеризации акрилонитрила с бутадиеном (нитрильный каучук). Были разработаны акрилонитрила, бутадиена и стирола [1].

Волокно из полиакрилонитрила впервые получили в 1942 г. с использованием в качестве растворителя диметилформамида, что положило начало технологическому применению данного полимера в качестве материала для производства синтетических волокон. С тех пор количество применяемых растворителей для проведения полимеризации акрилонитрила (АН) расширилось.

В результате ряда более поздних исследований было установлено, что полиакрилонитрил способен растворяться в концентрированном водном растворе роданида натрия или кальция. Это имело большое значение для усовершенствования технологии получения полиакрилонитрила и позволило перевести производство ПАН на новый промышленный уровень. Полиакрилонитрил и его сополимеры нашли широкое применение в производстве волокон широкого назначения, бутадиен-нитрильного каучука, ударопрочного полистирола и других продуктов [1].

Пик производства ПАН-волокна пришелся на 1970-й год. Затем потребность в ПАН-волокне начала снижаться в связи с развитием производства нейлона и появлением новых технологий производства искусственной шерсти. Кроме того, мировой нефтяной кризис середины 1970-х привел к заметному подорожанию сырья.

В конце 50-х начале 60-х годов XX века интерес к полиакрилонитрилу и его сополимерам определялся возможностью создания углеродных материалов на его основе, в частности углеродных волокон. Данное направление научных исследований актуально и по настоящее время, о чем свидетельствует достаточно большое количество публикаций различных авторов за последние 2 года, причем из разных стран, например [2–8].

Различные углеродные материалы приобрели огромное значение в современной технике и конструкционных материалах. Последние тенденции показали, что использование наноструктурированных углеродных материалов может существенно повысить эксплуатационные характеристики конструкционных композиционных материалов, частично заместить классические электронные материалы, расширить диапазон электротехнических материалов.

Углеродные материалы получают различными методами. Так парогазофазные методы наиболее востребованы в различных областях электроники за счет высокой прецизионности. Тогда как методы синтеза углеродных материалов, основанные на пиролизе жидких или твердых веществ, позволяют получать большие количества (десятки и тысячи тонн) готового продукта. Ключевую роль в данном случае играют исходные вещества и компоненты, являющиеся прекурсорами. Синтезу, исследованиям процессов формирования и модификации углеродных материалов посвящено огромное число публикаций. В качестве исходных материалов для синтеза углеродных материалов и, в частности углеродных волокон, находят применение различные природные либо синтетические полимеры: целлюлозные волокна, каменноугольный пек, акриловые полимеры, полифенолы, полиацетилен. Требования, предъявляемые к этим материалам, заключаются в высоком исходном содержании углерода в них, и в высоком выходе углерода в процессе получения УВ (карбонизации) [9]. С этой точки зрения полиакрилонитрил и его сополимеры являются наиболее перспективными материалами, так как в отличие от природных полимеров (целлюлоза, крахмал, продукты первичной переработки нефти) обладают более упорядоченной структурой и составом, что определяется методами синтеза. Также следует отнести к преимуществам ПАН содержание углерода (68 %), меньшие потери веса в процессе синтеза углеродных материалов за счет особенностей термических превращений.

Интерес к полиакрилонитрилу и его сополимерам возник также в 60–70-е года, но в несколько ином аспекте в связи с развитием научных подходов к созданию органических полупроводников [10, 11]. Исследования продуктов термического превращения полиакрилонитрила (т.н. пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН)), проведенные в ИНХС РАН под руководством Топчиева, Кренцеля, показали, что они относятся к группе полимеров, имеющих в своих макромолекулах непрерывную цепь сопряжения (полисопряжение) и обладают полупроводниковыми свойствами [12–15].

В настоящее время полимеры и сополимеры на основе акрилонитрила находят широкое применение в промышленности, поскольку развитие технологических приемов позволило создавать из них широкий ассортимент изделий (волокон, пленок, каучуков, пластиков и др.). Свойства материалов на основе ПАН определяются наличием в макромолекулах высокореакционной нитрильной (–CN), химические взаимодействия которой оказывают существенное влияние на структуру и поведение макромолекул полимеров и сополимеров и, следовательно, на структуру и свойства конечного материала в целом.

Как уже было отмечено, наиболее широко ПАН используется для синтеза углеродных волокон. Но следует отметить, что производство

УВ относится к технологиям двойного назначения, вследствие этого импорт УВ, а также и прекурсоров к нему, ограничен. Поэтому, несмотря на большое количество научных публикаций, технологические аспекты синтеза полимеров и сополимеров, прекурсоров ПАН-волокон, формирования и пиролиза углеродных материалов составляют коммерческую тайну.

Существующие в нашей стране в настоящее время технологии производства ПАН основаны на подходах 70-х годов, что привело к снижению качества и объема его производства, особенно с начала 90-х годов. В последние годы технология начинает модернизироваться, появилось множество научных работ, посвященных разработке методик синтеза, прекурсоров и условий для удовлетворения растущего спроса со стороны авиационной и аэрокосмической, военной, атомной промышленности, энергетики, автомобильной промышленности и др.

### 2.2. Технология синтеза полиакрилонитрила

В настоящее время существует множество методов синтеза полиакрилонитрила и его сополимеров, большинство из которых реализуемы только в лабораторных условиях. В промышленности наиболее широкое распространение получили методы радикальной полимеризации в гомогенной или гетерогенной среде.

В качестве инициаторов реакции полимеризации применяют пероксиды, азо- и диазосоединения, а также элементоорганические соединения [1]. Кислород также ингибирует полимеризацию акрилонитрила, поэтому в данном случае процесс проводят в среде азота. Скорость реакции значительно возрастает в присутствии ионов меди или железа.

Акрилонитрил в присутствии инициаторов легко вступает в редакцию полимеризации, сопровождающуюся выделением 73,3 кДж/моль тепла, то есть процесс полимеризации является автокаталитическим, что приводит к росту разветвленных молекул. Поэтому возникает необходимость использования термостабилизации либо ингибиторов процесса автополимеризации (чаще всего используют небольшие добавки гидрохинона в мономере акрилонитрила).

При полимеризации акрилонитрила используют также окислительно-восстановительные системы. Чаще всего применяют персульфат аммония с тиосульфатом или гидросульфитом натрия, что позволяет проводить реакцию при более низких температурах и получать полимер с более высокой молекулярной массой. Также это позволяет проводить процесс полимеризации без использования инертной атмосферы.

В мировой промышленности полиакрилонитрил получают радикальной полимеризацией акрилонитрила в гетерогенных или гомогенных условиях. Производство полиакрилонитрила может быть осуществлено как периодическим, так и непрерывным методами [17].

Непрерывный технологический процесс получения полиакрилонитрила состоит из стадий приготовления растворов, полимеризации акрилонитрила, демономеризации дисперсии и конденсации акрилонитрила, фильтрации, промывки и сушки полимера.

Также существует другая технология синтеза ПАН – непрерывный процесс радикальной полимеризации в суспензии с использованием окислительно-восстановительного инициирования [1]. Процесс полимеризации акрилонитрила непрерывным методом осуществляется в реакторе с мешалкой, в который непрерывно вводят акрилонитрил, водные растворы персульфата аммония, восстановителя-активатора, например бисульфита или тиосульфата натрия, и из которого непрерывно выводят суспензию полимера (см. рис. 2.2.1).

Процесс проводится в реакторе непрерывного действия в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы из персульфата калия и метагидросульфита натрия. Степень превращения мономера в полимер равна 80–85 %.

Акрилонитрил (АН) подается из напорной емкости 2 в смесительный аппарат 3. Водные растворы персульфата калия и метагидросульфита натрия готовят в аппаратах для растворения 4, 5, из которых они самотеком поступают в емкости 6, 7, а затем дозируются в аппарат 3.

Глава 2



Рис. 2.2.1. Схема процесса производства полиакрилонитрила:

1 – полимеризатор; 2, 6, 7 – напорные емкости; 3 – смеситель;
 4, 5 – аппараты для растворения инициатора; 8 – промежуточная емкость;
 9 – колонна демономеризации; 10 – холодильник кожух отрубный;
 11 – отстойник; 12 – сборник дисперсии полимера; 13, 15 – барабанные фильтры;
 14 – репульпатор; 16 – сушилка с кипящим слоем

Полученная дисперсия поступает в промежуточную емкость 8, а затем в колонну 9 для отделения непрореагировавшего акрилонитрила (демономеризации) путем отгонки. Демономеризация проводится при 50–60 °С и остаточном давлении 6,6–20,0 кПа. Пары акрилонитрила и воды конденсируются в холодильнике 10. Конденсат поступает в отстойник 11, в котором он разделяется на два слоя: верхний слой – акрилонитрил, нижний слой – 7%-ный раствор акрилонитрила в воде. Дисперсия полимера, из которой выделен акрилонитрил, из аппарата 9 поступает в сборник 12, откуда периодически насосом подается на вакуум-барабанный фильтр 13 для отделения полимера от маточного раствора. Полимер с барабана срезается ножом и попадает на транспортный желоб. Сюда же одновременно подается вода для смывания полимера в репульпатор 14. В аппарате 14 полимер отмывается от остатков мономера и инициатора. Из репульпатора пульпа подается на вакуум-барабанный фильтр 15. После фильтрации полимер с влажностью 80 % сушат в сушилке с кипящим слоем 16 до содержания влаги 0,7–1,5 %.

Гетерофазная полимеризация акрилонитрила характеризуется самоускорением (примерно до степени превращения 20 % при 60 °C), которое обусловлено захватом макрорадикалов, выпадающим в осадок полимером. Эффективные скорости роста захваченных макрорадикалов зависят от температуры и степени экранирования активного центра свернутыми цепями, препятствующими диффузии акрилонитрила и других реагентов в твердую фазу.

Особенность гетерофазной полимеризации – увеличение молекулярной массы полиакрилонитрила с возрастанием степени превращения. Этот факт обусловлен захватом твердой фазой макрорадикалов, которые при температуре ниже 60 °С не гибнут. Гетерофазная полимеризация акрилонитрила чувствительна к перемешиванию, центрифугированию, так как в этих условиях возрастает число столкновений глобул и, следовательно, скорость обрыва цепи. Кислород в небольшом количестве способствует увеличению скорости полимеризации вследствие дополнительного образования перекисей и гидроперекисей акрилонитрила, служащих инициаторами. В присутствии большого количества кислорода процесс ингибируется и в пределе может прерваться. Поэтому полимеризацию с перемешиванием проводят в атмосфере инертного газа при охлаждении реактора в изотермических условиях.

Производство полиакрилонитрила может осуществляться в водных растворах минеральных солей – гомогенная полимеризация. В России в настоящее время используется так называемая роданидная технология – метод растворной полимеризации, заключающийся в проведении процесса в 51 %-ном водном растворе роданида натрия NaSCN [18].

Процесс проводят непрерывным способом в аппарате, снабженном мешалкой, системой обогрева и охлаждения, при 79–80,5 °C и атмосферном давлении. В реактор, содержащий 50,5%-ный водный раствор роданида натрия, вводят смесь 92 %-го акрилонитрила, 6 %- го метилакрилата, 1 %-ной итаконовой кислоты, 0,1 %-го инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты и другие добавки, способствующие регулированию роста цепи. Реакционная смесь непрерывно подается в аппарат снизу, а раствор полимера отводится сверху. Продолжительность полимеризации 1–1,5 часа. Конверсия мономера составляет около 78 %.

Минусом роданидной технологии является присутствие роданидных звеньев в полимерной цепи, что снижает характеристики продуктов (в частности, углеродного волокна), получаемых в результате дальнейшей переработки ПАН.

Также частично используется метод получения полиакрилонитрила в среде органического растворителя (так называемый «лаковый метод») полимеризации протекает в условиях, при которых мономер и образующийся полимер находятся в растворе. В качестве растворителей применяют диметилформамид (в большинстве случаев), диметилацетамид, α-пирролидон и этиленкарбонат. Инициатором обычно служит окислительно-восстановительная система, состоящая из гидропероксида кумола и триэтаноламина. Наличие в полимере группы – СN, понижающей электронную плотность двойной связи, способствует каталитической полимеризации акрилонитрила по анионному механизму. Технологический режим и аппаратурное оформление процесса мало отличаются от таковых при полимеризации акрилонитрила в водном растворе солей.

Полиакрилонитрил получается в виде лака, который используют в качестве прядильного раствора для получения волокна. При необходимости из такого полиакрилонитрильного «лака» можно выделить твердый порошкообразный полимер. Полимеризация акрилонитрила в массе, или в блоке, имеет ограниченное применение в промышленности и используется главным образом для получения сополимеров акрилонитрила с другими мономерами. В результате блочной полимеризации полиакрилонитрил получается в виде твердого порошка [1].

В таблице 2.2.1 представлены типичные свойства ПАН, синтезированного в гетерогенной системе.

#### Таблица 2.2.1

Свойство	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,14–1,15
Показатель преломления, n	1,49–1,52
Температура размягчения (с одновременной деструкцией), °С	220-230
Удельная теплоемкость, кДж/(кг*К) [кал/(г*°С)]	1,51
Прочность при растяжении (для волокна), Мн/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	600 (60)
Относительное удлинение, %	10–35
Влагопоглощение отпрессованного образца, %	1–2
Дипольный момент, к*м (D)	1,13–10 <sup>-4</sup>
Диэлектрическая проницаемость при	
50 гц	6,5
1 Мгц	4,2
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*м	$1(10^{14})$
(Ом*см)	
Тангенс угла диэлектрических потерь при	
50 гц	0,11
1 Мгц	0,03

#### Свойства полиакрилонитрила

## 2.3. Термические превращения полиакрилонитрила

Термические превращения полиакрилонитрила и композитов на его основе являлись и являются в настоящее время предметом научных исследований. Начало систематическим исследованиям механизмов было положено Грасси (N. Grassie) [19–22] и продолжено рядом других отечественных и зарубежных ученых [22–45].

Термические превращения в ПАН характеризуются рядом особенностей, обеспечивающих устойчивый интерес к данному полимеру и его композитам. В частности, температура начала термохимических превращений в ПАН находится ниже температуры его плавления. Это определяется тем, что при термических превращениях ниже температуры плавления формируется устойчивая система полисопряженных двойных  $\pi$ -связей, которая обеспечивает более жесткую структуру макромолекул полимера и существенно повышает его термостойкость. Вовторых, низкотемпературные химические превращения в ПАН протекают внутри молекул, так называемые интрамолекулярные превращения [32, 45]. Это обеспечивает изменение внутренней структуры макромолекул и свойств без изменения форм-фактора, что особенно важно при производстве прекурсоров для углеродного волокна (УВ), либо при формировании пленочных композиций из ПАН и его сополимеров.

Механизм термических превращений, особенно на начальных стадиях долгое время являлся предметом оживленной научной дискуссии, а затем дополнялся исследованиями с привлечением нового оборудования и методик [26, 19, 21, 31, 46, 34, 47, 34, 35, 36, 39, 48, 40, 43, 41].

Благодаря изучению кинетики процесса термической и термоокислительной деструкции полиакрилонитрила [21, 24–27, 48, 49], а также газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза [25, 50, 51], исследованию ИК-спектров [21, 22, 25, 33, 39–41], а также рентгеноструктурных и физико-химических параметров [52–58] продуктов карбонизации, установлены основные закономерности термических превращений полиакрилонитрила [59].

В настоящее время придерживаются следующего понимания процесса. В инертной среде термические превращения в ПАН начинаются при Т ≥ 150 °C. Процесс представляет собой частичный отрыв атома водорода от третичного углерода с последующей его миграцией к азоту нитрильной группы (см. рис. 2.3.1). Так как происходит отрыв водорода с образованием радикала, то такой радикал, являясь химически очень активным, атакует тройную связь нитрильной группы. За счет этого связь –С≡N– разрывается, образуется радикал, который атакует следующую связь, радикал переходит в связь –C=N–, и т.д. по молекулярной цепи, то есть происходит замыкание на атом углерода с образованием циклической структуры молекулы полимера. В пределе формируется -C=N- система сопряжения. Процесс в некоторой степени аналогичен процессу радикальной полимеризации акрилонитрила. Отрыв водорода возможен, поскольку электронная плотность смещена в сторону основной полимерной цепи, за счет чего связь >С-Н ослабляется. Термическое воздействие (выше 150 °С) вызывает необратимые изменения в химическом строении макромо-

лекулы полиакрилонитрила. Полимер теряет растворимость и начинает приобретать желтоватую окраску. Упорядоченность и протяженность зациклизованных участков, а также протяженность полисопряжения определяются степенью регулярности полимерной молекулы, ее конформацией (синдиотактический, изотактический или атактический полимер), присутствием кислорода в системе, вероятностью взаимодействия с соседней молекулой ПАН. Также может происходить образование межмолекулярных связей с образованием метилениминной группировки > C=NH. Этот процесс осуществляется за счет водородного атома третичного углерода, который, отрываясь, может мигрировать к нитрильной группе соседней молекулы (см. рис. 2.3.2). Подробные исследования с привлечением спектральных методов показали [21, 22, 31, 33, 39, 41, 60], что протекающая при термообработке полиакрилонитрила реакция межмолекулярного взаимодействия с миграцией атома водорода от третичного атома углерода одной молекулы к азоту нитрильной группы другой и реакция внутримолекулярной циклизации с развитием системы сопряжения являются конкурирующими.



Рис. 2.3.1. Схема циклизации ПАН с образованием – C=N- сопряжения



Рис. 2.3.2. Схема образования межмолекулярных сшивок и одновременной циклизации ПАН

При дальнейшем нагревании ПАН не претерпевает никаких изменений вплоть до 220 °С. При более высокой температуре происходит появление газообразных продуктов, главным образом аммиака NH<sub>3</sub>, и водорода H<sub>2</sub>. Водород образуется за счет дегидрирования основной цепи ПАН, при этом формируется -C=C- система полисопряжения, протяженность которой также определяется степенью регулярности полимерной молекулы, дефектами и вероятностью взаимодействия с соседней молекулой ПАН (см. рис. 2.3.3). Аммиак образуется за счет отрыва концевых нитрильных групп, которые взаимодействуют с водородом.



Рис. 2.3.3. Пиролизованная форма ПАН (ППАН) с системами -C=C- и -C=N- полисопряжения

С ростом температуры нагрева начинается деструкция молекул ПАН. При T  $\geq$  270 °C наблюдается выделение цианистого водорода HCN, который отщепляется от звеньев акрилонитрила, не участвовавших в процессе циклизации. Продолжается выделение аммиака и водорода. Из жидких продуктов распада полимера можно выделить вещества, содержащие группы –NH<sub>2</sub> и –C=N. Также присутствуют винилацетонитрил и вещества, являющиеся димерами, тримерами и тетрамерами акрилонитрила. Полимер окрашивается и становится нерастворимым. Энергия активации термической деструкции 130 кДж/моль (31 ккал / моль), причем с увеличением продолжительности предобработки при температурах 220–250 °C и с ростом скорости нагрева снижается тепловой эффект и растет температура максимума данного процесса [61].

В процессе деструкции при температурах более 300 °С наблюдается начало карбонизации полимера, молекулы ПАН взаимодействуют между собой с образованием нелинейной полиеновой структуры. Соответственно, может быть реализовано несколько вариантов взаимодействия (рис. 2.3.4).



Рис. 2.3.4. Схема сшивки молекул ПАН в процессе карбонизации

С дальнейшим ростом температуры выше 700°С за счет интенсивного удаления из молекул ПАН водорода и азота происходит формирование углеродного материала со структурой аморфного углерода. При достижении температуры 1000 °С ПАН содержит около 94 % углерода и 6 % азота. При более высоких температурах наблюдается удаление азота в виде  $N_2$ , а также начинаются процессы роста кристаллитов зерен графитовой фазы. При 1300 °С содержание азота уменьшается до 0,3 %. При температуре 1600 °С теряется до 60 % массы исходного ПАН. Оставшиеся 40–45 % массы составляет углерод [62].

Графитизация проводится при температурах свыше 1800 °С и предназначена для повышения содержания углерода в продукте пиролиза ПАН, упорядочения кристаллической структуры и создания преимущественной ориентации кристаллитов графитоподобной фазы. Содержание углерода в данном материале составляет ≈ 99 % [39]. При температуре выше 1800 °С из ароматических сеток образуются кристаллиты небольших размеров. До температуры 2500 °С межплоскостное расстояние уменьшается практически без укрупнения кристаллитов. Размер кристаллитов начинает заметно увеличиваться при температуре 2500–2800 °С. При температуре, превышающей 3000 °С, наблюдается гетерофазная графитизация, сопровождающаяся испарением и последующей конденсацией углерода [63].

Таким образом, схема химических превращений в ПАН до процесса графитизации выглядит следующим образом (см. рис. 2.3.5).

Следует отметить, что проведение процесса термообработки ПАН в области низких температур в присутствии кислорода приводит к изменению характера протекания процесса циклизации и, в дальнейшем, процесса формирования углеродных структур [64]. Так могут наблюдаться конкурирующие процессы одновременного формирования системы –C=N– и –C=C– сопряжения, при этом полученный пиролизованный полимер будет частично окисленным (см. рис. 2.3.6).



Рис. 2.3.5. Схема химических превращений в ПАН



Рис. 2.3.6. Циклизованная форма полимера, полученная в присутствии кислорода

Таким образом, в зависимости от условий пиролиза (вакуум или воздух, водород, азот и аммиак под давлением) образуются продукты с различными свойствами. В ряде случаев может быть получен продукт, имеющий графитоподобную структуру, обладающий свойствами полупроводников (удельная электропроводность  $10^{-5}$ – $10^{1}$  Ом/см) [65, 66].

### 2.4. Синтез углеродных волокон на основе ПАН

В настоящее время результаты фундаментальных исследований химических, физико-химических и физических процессов в области по-

лучения и структурообразования углеродных волокон обобщены в классических монографиях А. А. Конкина и В. Я. Варшавского [9, 67], а также сборник Э. Фитцера [68], и им посвящена обширная литература в виде научных статей. В связи с этим в данном разделе сделан акцент на рассмотрение только некоторых особенностей процессов получения углеродных волокон на основе полиакрилонитрила, а также сополимеров АН, так называемых ПАН-прекурсоров.

Для получения УВ используются различные материалы: целлюлозные волокна, каменноугольный пек, акриловые полимеры, полифенолы, полиацетилен. Требования, предъявляемые к этим материалам, заключаются в высоком исходном содержании углерода в них и в высоком выходе углерода в процессе получения УВ (карбонизации) [9].

Для прекурсоров углеродного волокна на основе ПАН (ПАНпрекурсоров) характерен ряд преимуществ перед другими полимерами. Так, содержание углерода в ПАН составляет 67,9 %, что позволяет достичь при производстве высокопрочных углеродных волокон из ПАНпрекурсоров выхода углерода до 40 % [9].

Другим и основным преимуществом ПАН в качестве исходного материала для синтеза УВ, обеспечивающей его широкое применение для получения УВ среди прочих полимеров, является наличие в углеродной цепи полимера нитрильных групп, благодаря которым при термических превращениях, помимо формирования –С=С– сопряжения, за счет формирования системы –С=N– полисопряжения обеспечивается циклизации молекул, что обеспечивает более эффективное формирование графитоподобной структуры при высокотемпературных термических превращениях, что приводит к снижению потери массы в процессе пиролиза [65].

Чистый ПАН с регулярной структурой макромолекул практически не используется в качестве прекурсора для УВ из-за автокаталитического процесса циклизации. Для сглаживания пика тепловыделения изза резкого экзотермического эффекта в процессе термообработки, в ПАН вводят кислотные сомономеры, например итаконовую кислоту, акриловую кислоту, метакриловую кислоту [9, 44].

Производственный процесс получения углеродного волокна из ПАН-волокон сложный и включает ряд стадий:

- синтез необходимых сополимеров;

 получение прядильного раствора сополимера акрилонитрила и подготовка его к формованию волокон;

– экструзионное формование первичных волокон через фильеры с использованием «сухого» (в парах воды) либо «мокрого» (в растворе «вода-диметилформамид») метода;

многоступенчатое вытягивание волокна с целью уменьшения толщины;

 термофиксация волокна (с целью предотвращения склеивания волокон между собой);

- низкотемпературная термообработка;

- высокотемпературная обработка (непосредственно синтез).

Термообработка также является многостадийной (см. рис. 2.4.1) [59, 63, 69, 70]:

- предварительное окисление (200-280 °C),

- карбонизация (500-1300 °С),

- графитизация (1300-2900 °С).

На стадии окисления (также часто называемой стабилизацией), которую проводят в атмосфере воздуха, происходит циклизация нитрильных групп и частичное окисление ПАН-прекурсора, при этом выделяется большое количество теплоты. Также выделяются летучие продукты деструкции ПАН: вода, СО<sub>2</sub>, HCN. На этой стадии структура полимера кардинально меняется, возрастает его термическая и химическая устойчивость, что необходимо для плавного протекания следующей стадии – карбонизации.

На стадии карбонизации при температурах 500–1300 °С происходит интенсивное дегидрирование полимера с образованием полиароматических структур, а также удаление азота (HCN, NH<sub>3</sub>) и присоединенного кислорода в виде CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

На стадии графитизации, проводимой при температуре до 2900 °С, происходит дальнейшее практически полное удаление азота из волокна и улучшение ориентации графитовых кристаллитов в волокне. Конечное УВ, тем не менее, содержит небольшое количество азота (до 1 %) [59, 63, 71–73].



Рис. 2.4.1. Схема температурных стадий химических и структурных превращений в ПАН при производстве углеволокна

Существует ряд требований к ПАН-прекурсорам, используемым для получения УВ, по составу и молекулярно-массовым характеристикам. Как уже было сказано выше, гомогенный ПАН не используется для получения УВ из-за резкого пика тепловыделения на стадии стабилизации [9]. Обычно промышленный ПАН-прекурсор состоит из 95–99 % АН и 0,8–1,2 % итаконовой (ИК) либо акриловой (АК) кислоты, которые вводят для сглаживания экзотермического пика при термоциклизации. Также в ПАН-прекурсор часто вводят метилакрилат (МА), либо другие сомономеры (метилметакрилат и др.) в количестве 1–4 % для внутренней пластификации, с целью улучшения процесса вытяжки нити [9, 44, 71, 72].

При длительной термической обработке полиакрилонитрильного волокна или ткани формируется термостойкий материал, выдерживающий кратковременное воздействие пламени горелки и сохраняющий высокую прочность.

# 2.5. Химические превращения ПАН под действием ИК-изучения

Одним из перспективных методов получения полисопряженных проводящих материалов является воздействие различных ионизирующих излучений. Такие работы проводились при исследованиях, направленных на получение проводящих полимеров [10–11].

Поэтому помимо изучения механизмов чисто термических превращений под действием конвективно-резистивного нагрева изучалось поведение полиакрилонитрила под действием иных различных факторов и излучений. К настоящему времени исследована возможность получения сопряженных структур в ПАН при воздействии на полимер γ-излучения [74, 75] ионной имплантацией [76], протонной обработкой [77].

В работах группы ученых [78] рассматривалось влияние высокоэнергетических электронных пучков на механизм химических превращений и структуру углеродного материала на основе ПАН.

В последнее время продемонстрирована возможность эффективной карбонизации путем ионной имплантации. Следует отметить, что

ионная имплантация наравне с процессами термолизного создания системы полисопряжения является эффективным способом для модификации свойств органических полупроводников, в частности, электрофизических. Воздействие ионной имплантации на структуру и состав полимера представляет собой сложный комплекс физических и химических процессов и явлений, включающий в себя взаимодействие налетающих ионов с многоатомной мишенью, а также радиационные и пиролитические процессы трансформации полимерной матрицы. Характеристики этих явлений зависят от переданной полимеру при имплантации энергии, состава и структуры самого полимера, взаимодействия его с окружающей средой до и после ионной имплантации и т. п. Основной особенностью имплантации полимеров является высокая плотность энергии, передаваемой образцу, причем эта энергия выделяется в малом объеме вдоль трека движения иона за очень короткое время  $(10^{-12} - 10^{-13} c)$ . В большинстве случаев энергии, передаваемой полимерной матрице, достаточно для массового разрыва химических связей, что создает предпосылки для глубокой модификации облученного материала, сопровождающейся радикальной перестройкой химических связей. В результате такой обработки, например, электропроводность полимеров можно изменить на 14 порядков.

Существует огромный блок работ по изучению химических превращений в ПАН под действием некогерентного ИК-излучения. Существенный вклад сделан сотрудниками ИНХС РАН [14, 32, 33, 41–43, 46, 50–52, 57, 65, 79, 80–85].

Физическая сущность ИК-нагрева объясняется волновой природой электромагнитного поля и связана с интенсификацией процессов, вследствие резонансного воздействия поглощаемой энергии на связи атомов в молекулах, частоты колебаний которых совпадают или кратны частоте падающего излучения.

В случае ИК-диапазона излучения энергия отдельных химических связей в органических веществах и, в частности полимерах, соизмерима с энергией фотонов ИК-излучения. Именно на этом принципе построена наиболее информативная для исследования полимеров методика изучения структуры молекул – ИК-спектроскопия. Энергия фотонов может быть определена из соотношения.

$$E = hv. (2.5.1)$$

Так, при  $\lambda \leq 1$ мкм энергия фотонов составит менее 2·10 <sup>-19</sup>Дж, что сопоставимо с энергиями химических связей основных групп полимеров. С–С и О–Н и составляет 2·10<sup>-19</sup>Дж и (0,32–0,46)·10<sup>-19</sup>Дж соответственно. Поэтому ИК-излучение, вызывая повышение уровня собственных колебаний определенных групп атомов в молекуле, что означает превращение энергии излучения в тепловую, способствует ускорению технологического процесса. Поэтому следует учитывать, что ИК-нагрев нельзя рассматривать только как метод интенсивной термической обработки, это еще и процесс более глубокого воздействия на физико-химическую природу облучаемого материала.

Эффективность ИК-нагрева определяется оптимизацией соотношения энергии отраженной, поглощенной и прошедшей сквозь образец. Указанные характеристики зависят от диапазона длин волн, типа и физических свойств полимера. Известно, что для большинства материалов 85 % лучистой энергии в спектре излучения проникают в вещество на глубину до 30-50 мкм. При этом воздушная среда практически не влияет на пропускание лучистого потока. В этом и состоит основное, принципиальное отличие в механизмах ИК и конвективного нагрева. Это разные направления температурного градиента. При конвективном нагреве направление градиента от поверхности в объем, при ИК-нагреве поверхность нагревается за счет теплопереноса из объема материала. Это существенно сказывается при создании пленок и покрытий из полимеров, в частности повышается адгезионная прочность и значительно сокращается продолжительность обработки. Как пример, сушка автомобильных красок с применением ИК-нагрева позволяет снизить продолжительность процесса в несколько раз, при этом снижается температура процесса и повышается адгезия лакокрасочного покрытия.

Эффективность использования ИК-нагрева также можно обосновать с применением квантовомеханической теории кинетики мономолекулярных реакций, которая показывает, что константа скорости k этих реакций зависит от заселенности N возбужденных колебательных уровней молекулы. Отношение  $k_2/k_1$ , где  $k_2$  и  $k_1$  представляют константы скорости для первого возбужденного ( $\upsilon_1$ ) и нулевого ( $\upsilon_0$ ) колеба-

тельных состояний молекулы, соответственно, пропорционально отношению заселенности обоих колебательных уровней и экспоненциально зависит от разности колебательных энергий  $\Delta E = E_{v1} - E_{v0}$ .

$$\frac{k_2}{k_1} \sim \frac{N_1 \exp\left[-\frac{E_2}{kT}\right]}{N_0 \exp\left[-\frac{E_1}{kT}\right]} \sim \frac{N_1}{N_0} \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right].$$
(2.5.2)

Если, например,  $\Delta E = 0.36$  эВ ( $v_{\upsilon 0 \rightarrow \upsilon 1} = 2900$  см<sup>-1</sup>), высота барьера  $E_1 = 2$  эВ, T = 200 °C, то при условии, что  $N_1 \approx N_0$ , получаем  $k_2/k_1 = 6 \cdot 10^3$ , то есть скорость реакции при неравновесном возбуждении возрастает больше, чем на три порядка.

Такой поток мощности могут обеспечить, например, ИК-лазеры, которые позволяют получить необходимый поток фотонов, равный  $1,5 \cdot 10^{27}$  фотон/см<sup>2</sup> для осуществления подобного ускорения реакций. Следует отметить, что высокое значение требуемой мощности излучения основано на предположении, что  $N_1/N_0 \rightarrow 1$ . В действительности в условиях необратимой мономолекулярной реакции А $\rightarrow$ В даже относительно малое, но уже термически неравновесное значение  $N_1/N_0$  может заметно повысить эффективность реакции.

С другой стороны, высокоинтенсивного потока ИК-излучения можно достичь при использовании ИК-излучателей с использованием некогерентного излучения, что может существенно снижать затраты на оборудование. Теоретический анализ и проведенные исследования с различными комбинациями излучателей и материалов показали, что наилучшие результаты достигаются при использовании ИК-излучения с длиной волны в четко заданном диапазоне 0,78–2,00 мкм [86].

Спектральный анализ показал, что наиболее эффективными в данном случае являются ламповые галогенные инфракрасные излучатели типа КГ, у которых температура тела накала ниже, чем у обычных осветительных, и, соответственно, доля потока, испускаемого в ИКобласти намного больше, чем в видимой. Данные нагреватели обладают рядом преимуществ:

 позволяют создать высокую энергетическую освещенность объектов облучения, - имеют большой срок службы при стабильности лучистого потока,

- характеризуются очень малой термической инерцией,
- простота конструкции,
- удобная линейная форма,

– высокий КПД,

- механическая прочность,

 – стойкость по отношению к воздействию воды, агрессивных сред и т. д.

Использование ИК-нагрева для процессов пиролиза ПАН является одним из наиболее перспективных методов синтеза углеродных материалов.

В случае ИК-нагрева для химических превращений в ПАН требуются время и температура существенно меньшие, чем для резистивного нагрева [41, 43].

Увеличение реакционной способности колебательно-возбужденных молекул можно объяснить уменьшением энергии активации реакции разрыва связи С–Н и переноса протона к атому N с образованием межмолекулярной связи в ПАН при повышении исходного уровня молекул на величину энергии колебательного перехода  $\Delta E$  (рис. 2.5.1) [41].



Рис. 2.5.1. Энергия Е системы в зависимости от конфигурационной координаты r (в активационном механизме):

 $\upsilon$ – колебательные квантованные числа;  $\chi$ – колебательная волновая функция

Таким образом, выбор метода ИК-нагрева обоснован значительным ускорением химических превращений в полимере в этом случае по сравнению с резистивным нагревом.

Результаты ИК-спектроскопических исследований [15, 32, 41] показали, что реакции циклизации по нитрильным группам и образования нафтиридиновой структуры протекают гораздо быстрее при ИКнагреве, нежели для термического отжига при использовании резистивно-конвективного нагрева. При ИК-нагреве для реакций химических превращений требуются время и температура соответственно в 22 и 2 раза меньше, чем для резистивного нагрева. Это схематически представлено на рисунке 2.5.2 [41]:

ИК-отжиг





Исследования химических превращений в ПАН под действием ИК-нагрева с использованием УФ- и ИК-спектроскопии, КРспектроскопии, а также РФЭС подробно рассмотрены в ряде работ [15, 33, 41, 42, 80, 81].

Исследования структурных превращений в ПАН под действием ИК-нагрева проводилось в ряде работ [57, 83, 84]. Обнаружены кристаллическая фаза  $d_1 = 0,53$  нм,  $d_2 = 0,306$  нм и аморфная фаза. Эти параметры соответствуют гексагональной упаковке макромолекул. Соотношение кристаллической и аморфной фаз в полимере составляет 1:1. При этом значение областей когерентного рассеяния кристаллитов полимера ( $L_{\rm kp.}$ ) составляет 95 Å.

При повышении температуры ИК-нагрева до 140 °С количественное соотношение кристаллической (Ф<sub>кр</sub>) и аморфной (Ф<sub>ам</sub>) составляющих ПАН не изменяется (см. табл. 2.5.1), а L<sub>кр</sub> увеличивается от 95 до 110 Å. При T = 175 °С  $\Phi_{\kappa p.}$  и  $L_{\kappa p}$  возрастают соответственно до 57 % и 135 Å.

При нагреве до T = 200 °C наблюдаются изменения в фазовом составе и структуре полимера. За счет процессов циклизации исчезают фазы исходного полимера и формируется фаза, отвечающая циклизованной структуре молекул ПАН ( $H_{\phi}$ ). Помимо этого наблюдается начало формирования графитоподобной фазы которая формируется за счет дегидрирования полимера и образования разветвленной пространственной системы –C=C– полисопряжения (табл. 2.5.2).

При увеличении длительности ИК-нагрева при T = 200 °C развивается реакция дегидрирования основной цепи с образованием более протяженной системы -C=C- полисопряжения, что приводит к небольшому перераспределению состава фаз, возрастает доля графитоподобной и аморфных углеродных фаз.

Таблица 2.5.1

No official	T, °C	Фазовый состав ПАН			
л⁰ ооразца		$\Phi_{ ext{kp.}},\%$	Ф <sub>ам.</sub> , %	L <sub>кр.</sub> , Å	
1	20	50	50	95	
2	140	50	50	110	
3	175	57	43	135	

Рентгенографические характеристики ПАН при T < 200 °C

Таблица 2.5.2

#### Рентгенографические характеристики ПАН при Т ≥ 200 °С

Τ,	t,	Фазовый состав термообработанного ПАН, %				Характеристики Г		
°C	МИН	П	Γ	Н	Y <sub>1</sub>	$Y_2$	d <sup>Γ</sup> <sub>002</sub> , Å	L <sub>c</sub> , Å
200	30	11	41	41	7	-	3,71	21
200	100	14	42	35	9	-	3,71	22
400	10	11	43	39	7	-	3,71	21
600	1	-	63	14	11	12	3,56	18

– Промежуточная фаза ( $\Pi_{\phi}$ ), соответствующая широкому гало с полушириной ~15<sup>0</sup> $\Theta$  и d<sub>max</sub> ≈ 3 Å. Она характеризуется слабым рассеянием рентгеновских лучей. Таким образом, эта фаза является смесью

молекул ПАН с различной химической структурой и их фрагментов. В данном случае система обладает наибольшей степенью аморфности.

– Полинафтеновая фаза (Нф) [55, 57] представляет клатратную структуру (d  $\approx$  4,7 Å), состоящую из нафтеновых циклов, разделенных метиленовыми группами.

– Графитоподобная фаза (Гф) диагностируется по d002 = 3,56– 3,71 Å. Ее содержание увеличивается с ростом температуры ИКнагрева. Пик на рентгенограмме широкий из-за нерегулярного смещения графитовых сеток относительно друг друга в плоскости ab и малого размера областей когерентного рассеяния кристаллитов (Lc). Содержание графитоподобной фазы с ростом температуры ИК-нагрева в интервале 400–600 °С увеличивается, что свидетельствует о начале формирования углеродного наноматериала (УНМ) на основе ПАН.

– Также присутствуют неидентифицируемые фазы (Y1 – d $\approx$ 6 Å; Y2 – d $\approx$ 8 Å), которые, по-видимому, также можно отнести к слабоупорядоченным высокодефектным углеродным структурам с малым размером OKP.

При повышении температуры ИК-нагрева в интервале температур 600-1200 °С наблюдаются дальнейшие структурные изменения в УНМ на основе ПАН: уменьшаются межплоскостные расстояния d002 от 3,56 до 3,42 Å (см. рис. 2.5.3*a*) с одновременным ростом размера областей когерентного рассеяния кристаллитов Lc от 18 до 37 Å (см. рис. 2.5.36), исчезают полинафтеновая фаза и фазы Y1, Y2. В данном интервале температур (600–1200 °C) уменьшается количество дефектов в атомных плоскостях, увеличивается их регулярность, а также происходит рост размеров ОКР кристаллитов, вследствие чего d002 уменьшается, что является типичным для турбостратного графита [84, 87]. Формируется графитоподобная структура УНМ, отличающаяся от структуры графита смещением в плоскости ab атомных плоскостей друг относительно друга. Это связано с процессом карбонизации материала и началом его графитизации (уменьшается полуширина пика углеродной фазы, а межплоскостные расстояния приближаются по значению к параметрам графита – d002=3,38 Å). На рисунке 2.5.4 представлены типичные дифрактограммы УНМ на основе ПАН.



Рис. 2.5.3. Изменение межплоскостных расстояний (*a*) и размеров кристаллитов (б) в интервале температур получения 600–1200 °C



Рис. 2.5.4. Дифрактограммы УНМ, полученного при температуре ИК-нагрева 600 °С (*a*) и 1200 °С (*б*)

По данным элементного анализа [41, 80] содержание азота в материале на основе ПАН резко уменьшается от 25 до 2 масс. % с ростом температуры ИК-нагрева от 300 до 900 °C, тогда как наиболее интенсивное снижение содержания водорода наблюдается в интервале 150–600 °C, что хорошо коррелирует с результатами изучения фазового состава (см. рис. 2.5.5).



Рис. 2.5.5. Зависимость содержания азота и водорода от температуры получения

Таким образом, под действием ИК-нагрева химические и структурные превращения в ПАН протекают при пониженных по сравнению с конвективно-резистивным нагревом температурах. На рисунке 2.5.6 представлена скорректированная схема химических превращений в ПАН под действием ИК-нагрева по сравнению с конвективнорезистивным нагревом.

При низкой температуре ПАН представляет химически стабильный полимер. В диапазоне 60–150 °С происходит только десорбция H<sub>2</sub>O, что связано как с сильной сорбцией паров воды из воздуха в процессе хранения полимера.

В процессе превращений в ПАН, представленном при температуре 150–220 °С, происходит частичное дегидрирование, разрыв тройной –СΞN– связи и формирование циклической структуры полимера с системой –С=С– и –С=N– системой сопряжения. Следует учитывать, что процессы превращений в ПАН в интервале температур 160–360 °С лимитирует кинетическая стадия образования полисопряженной системы.



Рис. 2.5.6. Химические превращения в ПАН под воздействием ИК-нагрева

Далее при температурах 320–600 °С происходит карбонизация полимера с выделением газообразных продуктов (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, HCN и др.) [51]. За счет межмолекулярных сшивок молекулы ПАН начинают объединяться между собой, в результате чего образуется аморфная углеродная структура. Образуется термически стабильная система сопряженных связей, которая характеризуется высокой электрической проводимостью благодаря эффекту делокализации электронов.

При обработке ИК нагревом при температурах выше 600 °С продолжаются процессы карбонизации с дальнейшим отщеплением N и частично C в виде летучих соединений. Образуется графитоподобная фаза, степень упорядочения которой определяется температурой ИКнагрева. Присутствие кислорода в атмосфере реакционной камеры приводит к параллельно протекающим процессам термической и термоокислительной деструкции ПАН, что определяет наличие СО, СО<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в продуктах деструкции полимера.

Таким образом, метод пиролиза под воздействием ИК-нагрева является весьма выгодным в силу большей скорости химических превращений в полимере по сравнению с резистивно-конвективным нагревом, а также ввиду меньших температур, при которых формируется графитоподобная структура углеродного материала.

# 2.6. Химические превращения в ПАН в присутствии солей переходных металлов

Введение в пленки ПАН соединений переходных металлов приводит не только к еще большему сокращению времени обработки, но и к снижению температуры начала циклизации. Это связано с изменением механизма химических превращений в присутствии соединений переходных металлов, исключающего стадию циклизации нитрильных групп [88, 89]. При исследовании химических превращений пленок ПАН под действием ИК-излучения в присутствии хлоридов Fe и Co установлено, что эти соединения образуют с нитрильными группами полимера донорно-акцепторные комплексы двух типов за счет взаимодействия d-орбиталей переходного металла: либо с неподеленной электронной парой атома азота, либо с *п*-электронами тройной связи -C≡N-. Образование комплексов с нитрильными группами полимера подтверждено также данными ИК-спектроскопии. Отсутствие в ИКспектрах полосы поглощения, обусловленной валентными колебаниями свободной нитрильной группы, свидетельствует о том, что все нитрильные группы находятся в комплексно связанном состоянии. При воздействии на пленки ПАН ИК-излучением, обеспечивающим нагрев до 140 °C, имеет место образование только системы сопряженных связей -С=С-. Нитрильные группы при этом не участвуют в каких-либо химических превращениях. В ИК-спектрах присутствуют полосы по-
глощения при 808 и 1380 см<sup>-1</sup>, характеризующие валентные и деформационные колебания фрагмента CH в группе >C=CH–, а также полоса в области 1600 см<sup>-1</sup>, характеризующая систему сопряженных связей. Облучение предварительно структурированных пленок ПАН интенсивным потоком ИК-излучения в инертной атмосфере приводит к развитию процессов карбонизации с образованием упорядоченных углеродных структур. При этом происходит разрушение комплексов металлов с нитрильными группами и образование комплексов с системой -C=C- сопряжения, отрыв нитрильных групп, не участвующих в образовании -C=N- системы полисопряжения, становится более вероятен, что по данным элементного анализа проявляется в быстром уменьшении со-держания азота [41, 80].

Метод ИК-нагрева позволяет сочетать преимущества методов образования наночастиц металлов в полимерах с помощью термического разложения соединений металлов и восстановления полученных ионов металлов H<sub>2</sub>, выделяющимся при пиролизе полиакрилонитрила (ПАН) и самоорганизации молекулярной структуры полимера. Таким образом, проявляется синергетический эффект ИК-нагрева. Под действием ИКнагрева пиролиз прекурсоров на основе ПАН и металлов Со, Fe, Ni, Cu и их соединений происходит значительно быстрее по сравнению с резистивным нагревом [41, 86]. Поэтому синтез наночастиц различных металлов и сплавов в составе металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН под действием ИК-нагрева является эффективным методом и представляет перспективы.

### 2.7. Электрофизические свойства материалов на основе продуктов пиролиза полиакрилонитрила

Полимерными материалами в широком смысле этого понятия являются соединения, построенные из большого числа атомов или атомных групп, соединенных между собой валентными связями.

Полимеры можно охарактеризовать так же, как высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся групп (мономерных звеньев). Молекулярная масса полимеров может варьироваться от нескольких тысяч до нескольких миллионов, причем для большинства полимеров характерно очень широкое распределение по величине молекулярной массы.

В полимерах, в основном, реализуется два типа связей: σ-связи и π-связи. σ-связь и π-связь могут образовывать двойную связь между соседними атомами в молекуле. Регулярное чередование простых и двойных связей ведет к образованию сопряженных систем в полимерах. Структуру сопряженных соединений удобно описать, рассмотрев строение бензола. Атом углерода в молекуле бензола характеризуется тремя тригональными гибридными sp<sup>2</sup>-орбиталями (углы между расположенными в плоскости молекулы σ-связями равны 120°), а также одной обособленной 2р,-орбиталью, ось которой перпендикулярна плоскости молекулы. Одна из трех гибридных орбиталей используется для образования связи с атомом водорода, а две другие – с двумя соседними атомами углерода. 2р, орбитали соседних атомов перекрываются, образуя π-орбитали, и электронный заряд симметрично распределяется по ним, в результате чего возникают два заряженных шнура в форме шестиугольника, один из которых расположен над содержащей ядра атомов углерода плоскостью молекулы, а второй – под ней (рис. 2.7.1).



Рис. 2.7.1. Перекрытие орбиталей и схема сопряженных связей в бензоле

о-орбитали расположены симметрично по отношению к осям связей и образуют локализованные связи С–С и С–Н. Электроны, занимающие эти орбитали, сосредоточиваются преимущественно вдоль линии, соединяющей два углеродных ядра, и являются локализованными. Электроны  $\pi$ -орбителей, напротив, не участвуют ни в каких связях и делокализованы по всем углеродным атомам таким образом, что могут свободно перемещаться по молекуле. Их иногда называют подвижными или ненасыщенными электронами, что подчеркивает их происхождение из ненасыщенных связей. Благодаря наличию подвижных  $\pi$ -электронов, электрические воздействия легко передаются из одной части молекулы в другую.

По электрическим свойствам полимеры подразделяются на:

– диэлектрики;

– полупроводники;

– электропроводящие материалы.

Граница раздела между этими классами является весьма условной. Считается, что для диэлектриков характерны значения проводимости ниже 10<sup>-10</sup> Ом/см. Полимеры с более высокой удельной электрической проводимостью относятся к классу полупроводников. При значениях проводимости, близких к проводимости металлов, то есть свыше 1 Ом/см, полимеры можно назвать электропроводящими [90].

Полупроводниковые и электропроводящие полимеры получают следующими основными способами:

 введением в диэлектрическую полимерную матрицу проводящих компонент, наполнением;

– путем формирования сопряженных двойных связей в процессе полимеризации;

путем создания полимерных комплексов с переносом заряда (КПЗ);

 высокотемпературной обработкой полимеров в вакууме пиролизом;

- ионной имплантацией диэлектрических полимеров.

Проведенные за последнее десятилетие исследования показали, что карбонизация полимерных углеводородов позволяет синтезировать разнообразные материалы, в том числе электропроводящие полимеры с полупроводниковыми свойствами. Данный технологический прием уже используется в промышленности для производства пиролитических по-

лимеров, стеклоуглерода, а также углеродных и металл-углеродных композиционных волокон [91].

Органические полимеры характеризуются невысокой термической устойчивостью. Они подвергаются термической деструкции, в зависимости от природы полимера, уже при 250–500 °C. В присутствии кислорода, как уже отмечалось выше, термолиз полимеров происходит при более низких температурах и также носит деструктивный характер.

Данные процессы, ведут к сшивке полимера и появлению в полимерной цепи двойных, а при более глубокой степени превращения – сопряженных –С=С–С=С– связей. Наличие систем сопряжения является одним из основных условий роста электропроводности полимера.

Величина и механизмы проводимости полимеров с системой сопряженных связей определяются строением молекул и надмолекулярной структурой, согласно приведенной выше классификации. Можно считать, что в пределах цепи сопряжения  $\pi$ -электроны макромолекулы движутся, как в единой потенциальной яме с периодическим потенциалом, определяемым строением цепи. В первом приближении для рассмотрения такого движения электрона применима модель зонной теории проводимости.

Однако движение электрона вдоль цепи сопряжения необходимое, но недостаточное условие для проводимости полимера. Требуется, чтобы носители заряда могли переходить с одной макромолекулы на другую, то есть из одной системы сопряжения в другую. Эти межмолекулярные переходы осуществляются путем активационного преодоления потенциальных барьеров между молекулами. Механизм перехода может быть различный: активационный, перескоковый или барьерный. Разделить вклад внутримолекулярного движения носителя заряда и переходов из одной цепи сопряжения в другую, можно измеряя проводимость полимера при различной частоте электрического поля, а также исследуя зависимость проводимости от температуры.

Наличие в полимерных полупроводниках двух этапов движения носителей заряда приводит к ряду особенностей их электрических свойств. Например, подвижность носителей заряда, определяемая из эффекта Холла, на несколько порядков величины ниже, чем у неорганических полупроводников. У многих полимеров эффект Холла не удалось наблюдать вообще, что обусловлено влиянием барьерного механизма «межобластных» переходов. Таким образом, применение только зонной модели недостаточно для описания электрических явлений в полимерах с системой сопряженных связей, поскольку приводит к огромным значениям эффективной массы носителей заряда.

Измерения термо-э.д.с. [92, 93] и фотопроводимости показали, что у многих полимеров с системой сопряженных связей электрическая проводимость обусловлена движением «дырок», то есть удается формировать органические полупроводники как n-, так и р-типа. Более того, при определенных условиях синтеза или последующей обработки (диффузии) удается формировать p-n-переходы в полимерах. Для полупроводниковых полимеров характерно также выполнение закона Ома вплоть до значений напряженности электрического поля порядка 10<sup>5</sup> В/м.

Зависимость электрической проводимости полимеров с системой сопряженных связей от температуры подчиняется известному экспоненциальному закону:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-T/T_0)^m, \qquad (2.7.1)$$

где  $\sigma_0$  – удельная электропроводность,  $T_0$  – характеристическая температура, m – показатель степени.

Характеристическая температура определяется из выражения:

$$T_0 \sim a/kN(E_F),$$
 (2.7.2)

где N(E<sub>F</sub>) – плотность состояний на уровне Ферми, а – коэффициент, характеризующий распад локализованных состояний или размер области локализации электрона на дефекте, примесном атоме и т.п., k – постоянная Больцмана.

В случае проводимости, описываемой в рамках зонной теории m = 1, kT<sub>0</sub> является энергией активации проводимости.

Установлено, что рост проводимости при нагревании полимеров с развитой системой сопряжения определяется преимущественно увеличением подвижности носителей заряда. Значение энергии активации проводимости для различных полимеров колеблется от 0 до 3 эВ. Су-

щественное влияние величину проводимости полимерных полупроводников может оказывать давление, а также внешние воздействия, приводящие к изменению ориентации молекулярных цепочек и изменению степени кристалличности. В ряде случаев данные эффекты приводят к увеличению межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, к уменьшению энергии активации проводимости.

Как уже отмечалось ранее, полиакрилонитрил в исходном состоянии является классическим диэлектриком. Но в случае различного рода воздействий, приводящих к формированию системы полисопряжения ситуация существенно изменяется.

При формировании -C=C- и -C=N- сопряжения происходит частичное перекрытие  $\pi$ -орбиталей соседних атомов в результате чего  $\pi$ -электроны переходят в делокализованное состояние в пределах участка полисопряжения. Такая энергетическая конструкция приводит к возможности протекания электрического тока по участкам сопряжения молекул полимера либо между молекулами.

В диапазоне температур обработки, характерных для процессов формирования циклической структуры (до 320 °С), ПАН можно рассматривать как органический полупроводник, так называемый пиролизованный полакрилонитрил (ППАН).

При температурах обработки до 800 °С, то есть когда протекают процессы карбонизации, сопровождающиеся интенсивной термической либо термоокислительной деструкцией полимера и выделением различных газообразных продуктов, ПАН, а точнее углеродный материал на основе ПАН также можно рассматривать как органический полупроводник. Но следует учитывать, что в данном случае механизмы электропроводности такого материала можно также рассматривать с точки зрения теории перколяционной проводимости с переменной длиной прыжка [94], так как начинается формирование кристаллитов графитоподобной фазы.

При более высоких температурах (как правило, более 1000 °C) начинаются процессы графитизации и проводимость подчиняется в этом случае закономерностям, характерным для частично упорядоченным углеродным либо углерод-углеродным наноматериалам, представляющим собой по сути нанокомпозиты, состоящие из кристаллитов графита и аморфной углеродной фазы, которая их объединяет.

В общем случае электрическая проводимость композитов, образованных сложной сетью проводящих и изолирующих фаз, определяется двумя механизмами: перколяцией (протеканием) в непрерывной сети проводящих частиц и/или туннелированием между проводящими частицами в изолирующей фазе. Углеродные наноструктурированные пиролитические материалы состоят из высокопроводящей фазы кристаллитов и окружающей их аморфной фазы. Из-за высокой анизотропии электропроводности отдельных кристаллитов влияние деталей взаимного контакта между слоями соседних кристаллитов на общую проводимость образца может быть заметным. Поэтому электропроводность таких нанокомпозитов определяется как свойствами элементов нанокомпозита (кристаллитов, наночастиц), так и взаимодействиями на границе раздела фаз, что определяет использование различных подходов к изучению механизмов электропроводности композиционных наноматериалов.

В известных на сегодняшний день работах встречаются всевозможные модели описания электронного транспорта в подобных углеродных материалах. Среди них: модель термоэлектронной эмиссии [95], проводимость в режиме тока, ограниченного пространственным зарядом [96], термическая активация носителей в зону проводимости, модифицированная эффектом Пула – Френкеля [98], модель термически активированных прыжков электронов по локализованным состояниям около уровня Ферми, модель туннелирования между соседними sp<sup>2</sup> кластерами [99], модель межзонного туннелирования [100], прыжковый перенос, основанный на многофононном межкластерном туннелировании слаболокализованных *п*-электронов [94], прыжки с переменной длиной прыжка в хвосте плотности состояний [94, 101]. Также большое количество экспериментальных работ посвящено исследованию электропроводности пленок металлоуглеродных нанокомпозитов, легированных различными металлами. Наиболее часто электронный транспорт в таких системах соответствует степенной зависимости проводимости от температуры.

Как уже отмечалось в пп. 2.3 и 2.5, соотношение аморфной и кристаллической фаз, размер кристаллитов графитоподобной фазы и их взаимная ориентация в углеродных материалах на основе ПАН определяются атмосферой и температурными условиями процесса термообработки.

Зависимость электрофизических свойств углеродных нановолокон на основе ПАН от температурных режимов термообработки и структурных характеристик показана в работе [102]. Установлена взаимосвязь микроструктуры (размеров кристаллитов, межплоскостных расстояний) и электропроводности углеродных материалов на основе ПАН в диапазоне температур графитизации (от 1000 до 2200 °C). От 180 до 840 Ом/см при 0,88 до 4,94 нм и параметре решетки от 0,362 до 0,344 нм.

Обработка углеродных материалов на основе ПАН в различных условиях атмосферы может приводить к изменению электрофизических характеристик. Так в работе [103] показано, что при обработке реактивными газами либо водородом наблюдается существенно большее значение сопротивления, чем для материала, обработанного в атмосфере азота.

Электропроводностью также можно управлять внедрением дополнительных компонентов, изменяющих электронное строение материала (допирование). Так в работе [104] предложен метод управления электропроводностью путем ионной имплантации. Проведен ряд экспериментов по имплантации различных ионов (Kr, As, Cl, F) в термообработанный ПАН и установлен характер изменения электропроводности в материале, вызванный внедрением ионов. Рассмотрение проводимости как функции от температуры дало дополнительные сведения о структуре термообработанного полиакрилонитрила до и после ионной имплантации.

Показано, что внедрение дополнительных ионов увеличивает электропроводность пленок углеродного материала на основе ПАН, термообработанного при 750 °С. При этом температурная зависимость электропроводности полученных материалов зависит от температуры как функция  $f \sim T^{-1/4}$ , что соответствует прыжковой модели электропроводности углеродных материалов.

Авторы показали, что общая проводимость может быть представлена в виде выражения:

$$\sigma = \sigma_{\rm m} + \sigma_{\rm 0} = \sigma_{\rm m} + q \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \qquad (2.7.3)$$

где  $\sigma$  – общая проводимость;  $T_0$  – температура обработки ПАН;  $\sigma^m$  – проводимость, не зависимая от температуры;  $\sigma_T = \sigma_1 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$  – проводимость, зависимая от температуры, для механизма прыжковой проводимости.

Термообработанный полиакрилонитрил при 750 °С (ПАН 750) представляет из себя структурно неоднородный материал, который состоит из двух частей: первая – металлическая с большой электронной плотностью (графитоподобная), для которой проводимость не зависит от температуры; вторая – беспорядочная, где проводимость определяется прыжковыми механизмами.

Показанное на примере ПАН 750 различие в проводимости указывает на структурные преобразования, вызванные имплантацией. Достаточно даже малой дозы имплантации, чтобы изменить  $\pi$ -электронное строение полисопряженной системы, но недостаточно много, чтобы перестроить сохранившуюся гетероароматическую часть структуры.

Использование ИК-нагрева, который также относится к группе радиационно-термических методов термообработки, позволяет существенно модифицировать электрофизические свойства материалов на основе ПАН.

В работе рассмотрено влияние температуры синтеза и времени выдержки при финальной температуре на электропроводность пленок углеродных материалов на основе ПАН. В интервале температур синтеза от 600 до 1000 °C электропроводность существенно увеличивается (на 5 порядков (от  $10^{-2}$  до  $10^{3}$  Ом/см)) (см. рис. 2.7.2).

Термообработка аналогичных образцов с помощью резистивноконвективного нагрева [105] менее эффективна, так как потребовалась выдержка 8 ч при 1220 °С. В случае ИК-нагрева такое же значение электропроводности достигалось при выдержке в течение 2 мин при T = 950 °С. Это можно объяснить специфическим воздействием ИКизлучения на колебательную энергию связей макромолекулы полимера на ранних стадиях ИК-нагрева, заключающемся в возбуждении связи С–Н у третичного атома углерода, что способствует отрыву водорода, который инициирует циклизацию нитрильных групп полимера. Это позволяет резко повысить скорость химических превращений и тем самым значительно сократить время обработки по сравнению с резистивным нагревом [41].



Рис. 2.7.2. Зависимость электропроводности пленок получаемых УНМ от температуры получения при различной продолжительности пиролиза:

*1* – 2 мин; *2* – 5 мин

На рисунке 2.7.3 представлена зависимость электропроводности углеродных материалов на основе ПАН (УНМ) от продолжительности ИК-нагрева. Исследования показали, что происходит увеличение проводимости с дальнейшим ее выходом на предельное значение, что указывает на завершение формирования структуры УНМ, характерной для данных условий обработки. При дальнейшем воздействии ИК-излучения не наблюдалось значительных изменений в электропроводности. Таким образом, продолжительность ИК-нагрева в диапазоне от 1 до 10 мин оказывает влияние на электропроводность пленок полученных УНМ, то есть использование ИК-нагрева позволяет существенно сократить продолжительность термообработки.



Рис. 2.7.3. Зависимость электропроводности пленок УНМ от продолжительности ИК-нагрева:

*1* – 700 °C, *2* – 800 °C, *3* – 1000 °C

Следует отметить, что при более высоких температурах получения УНМ выход на стационарное значение электропроводности происходит несколько быстрее, нежели чем при низких температурах. Связано это, повидимому, с возрастанием скорости химических реакций деструкции ПАН и более быстрым отводом газообразных продуктов этих реакций (ускоряется диффузия), что согласуется с результатами термогравиметрии.

Электропроводность углеродного нанокристаллического материала (УНМ) на основе ПАН находится в широком диапазоне значений, в зависимости от температуры получения, в том числе характерные для полупроводников. На рисунке 2.7.4 представлены температурные зависимости электропроводности пленок УНМ, полученных при различных температурах ИК-нагрева от 650 до 850 °C [87].

Исследования показали, что электропроводность УНМ возрастает при нагревании и близка к линейной в системе координат Аррениуса, что позволило сделать вывод об активационном механизме электропроводности и рассчитать энергии активации проводимости с учетом перколяционных механизмов проводимости с переменной длиной прыжка [94, 101].





Рис. 2.7.4. Температурная зависимость электропроводности полученных УНМ для различных образцов:

*l* – УНМ 850, *2* – УНМ 800, *3* – УНМ 700, *4* – УНМ 650

Установлено, что при увеличении температуры получения УНМ значения E<sub>a</sub> уменьшаются от 1,67 до 0,54 эВ для образцов, синтезированных в интервале температур 650–850 °С (табл. 2.7.1).

Таблица 2.7.1

### Энергия активации (E<sub>a</sub>) для УНМ, полученных при разных температурах

Образец	УНМ 650	УНМ 700	УНМ 800	УНМ 850
E <sub>a</sub> , эВ	1,67	1,07	0,66	0,54

Это можно объяснить изменениями структуры УНМ, приводящими к формированию графитоподобной структуры, различающейся значениями межплоскостных расстояний и размеров кристаллитов для различных температур получения, что согласуется с результатами структурных исследований. Результаты исследований коррелируют с работами [12, 13, 15]. Следует отметить, что значения  $E_{akr}$  составляют несколько меньшие значения (0,64–0,68 эВ), но это может определяться двумя факторами: более продолжительным временем термообработки (2 ч с предварительной обработкой при T = 200 °C в течение 200 ч), а также измерениями, проводимыми на волокне, а не на тонких пленках, в которых существенный вклад дает поверхностная проводимость.

Также в ряде работ [106-108] проводилось моделирование структуры планарных кластеров углеродного материала на основе ПАН. Полученные значения энергии активации проводимости существенно превосходят экспериментальные (3,4 эВ против 1,67 эВ). Различия в эксперименте и модельных расчетах, по-видимому, определяются относительно малыми размерами кластера, слишком высоким содержанием водорода и азота, что снижает протяженность системы полисопряжения, более низким уровнем симметрии, чем для кристалла, то есть рассматривается 1-2 слоя, что приводит к искажению геометрии и существенному вкладу поверхностных состояний. Это вполне согласуется с результатами оценки среднего размера кристаллитов графитоподобной фазы, размер которых существенно превосходит размеры расчетного кластера, при этом являясь многослойными. Также свой вклад вносят допущения кластерной модели, которые приводят к различным погрешностям расчетов: а) энергетический спектр кластера из-за существования границы порождает поверхностные состояния, которые не присущи для объемной фазы конденсированной среды; б) происходит искажение распределения электронной плотности, при ненасыщении нескомпенсированных валентностей необходимым числом электронов кластер оказывается сильно заряженным.

Таким образом, углеродные материалы и композиты на основе полиакрилонитрила могут рассматриваться как перспективные материалы для электроники и радиотехники.

#### Список литературы к главе 2

1. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. 3-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1985. 560 с.

2. High performance carbon fibers from very high molecular weight polyacrylonitrile precursors / E. A. Morris, M. C. Weisenberger, M. G. Abdallah, F. Vautard, H. Grappe, S. Ozcan, F. L. Paulauskas, C. Eberle, D. Jackson, S. J. Mecham, A. K. Naskar // Carbon. 2016. Vol. 101. P. 245–252.

3. Ghorpade R. V., Cho D. W., Hong S. Ch. Effect of controlled tacticity of polyacrylonitrile (co)polymers on their thermal oxidative stabilization behaviors and the properties of resulting carbon films // Carbon. 2017. Vol. 121. P. 502–511.

4. Moskowitz J. D., Wiggins J. S. Thermo-oxidative stabilization of polyacrylonitrile and its copolymers: Effect of molecular weight, dispersity, and polymerization pathway // Polymer Degradation and Stability. 2016. Vol. 125. P. 76–86.

5. Evolution of radial heterogeneity in polyacrylonitrile fibres during thermal stabilization: An overview / Srinivas Nunna, Minoo Naebe, Nishar Hameed, B. L. Fox, C. Creighton // Polymer Degradation and Stability. 2017. Vol. 136. P. 20–30.

6. Comparison of microwave and conventional heating methods in carbonization of polyacrylonitrile-based stabilized fibers at different temperature measured by an in-situ process temperature control ring / Shuangling Jin, Chenting Guo, Yonggen Lu, Rui Zhang, Zhanyong Wang, Minglin Jin. // Polymer Degradation and Stability. 2017. Vol. 140. P. 32-41.

7. High-strength graphene and polyacrylonitrile composite fiber enhanced by surface coating with polydopamine / H. Kim, R. Jalili, G. M. Spinks, G. G. Wallace, S. J. Kim // Compos. Sci. Technol. 2017. Vol. 149. P. 280–285.

8. Microstructure evolution in g-irradiated carbon fibers revealed by a hierarchical model and Raman spectra from fiber section / X. Sui, Z. Xu, C. Hu, L. Chen, L. Liu, L. Kuang, M. Ma, L. Zhao, J. Li, H. Deng // Compos. Sci. Technol. 2016. Vol. 130. P. 46–52.

9. Варшавский В. Я. Углеродные волокна. М., 2007. 500 с.

10. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М. : Мир, 1970. 696 с.

11. Дулов А. А., Слинкин А. А. Органические полупроводники. Полимеры с сопряженными связями. М. : Наука, 1970. 127 с.

12. Давыдов Б. Э. Некоторые химические особенности и полупроводниковые свойства полисопряженных систем : дис. ... д-ра хим. наук. М., 1965. 487 с.

Химия полисопряженных систем / А. А. Берлин, М. А. Гейдерих,
Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева.
М. : Химия, 1972. 272 с.

14. Патент SU 1721634 A1, 01.11.1989. Способ получения проводящих покрытий / Зализная Н. Ф., Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Давыдов Б. Э., Козлов Ю. Г., Хрекин А. В., Щекин И. А. ; опубл. 23.02.1992. Бюл. № 11.

15. Гейдерих М. А. Изучение термического превращения полиакрилонитрила : дис. ... канд. хим. наук. М., 1965. С. 127.

16. Коршак В. В. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1985. 560 с.

17. Matyjaszewski K., Davis T. P. Handbook of Radical Polymerization. Hoboken : John Wiley and Sons Inc. 2002. 920 p. P. 83.

18. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учеб. для вузов. М. : Академия, 2003. 368 с.

19. Grassie J. N., Hay J. I. T., McNeill J. C. Coloration in acrylonitrile and methacrylonitrile polymers // J. Polym. Sci. 1958. Vol. 31. P. 205–206.

20. Grassie N., McNeil I. C. // J. Polym. Sci. 1958. Vol. 30. P. 37

21. Grassie N., McNeill I. C. Thermal degradation of polyacrylonitrile. Part 5. The mechanism of the initiation step in coloration reactions // J. Polym. Sci. 1959. Vol. 39. P. 211–222.

22. Grassie N., Hay J. J. Thermal coloration and insolubilization in polyacrylonitrile // Polym. Sci. 1962. Vol. 56. P. 189–202.

23. Houtz R. S. "Orion" acrylic fiber: chemidtry and properties // Text. Res. J. 1950. Vol. 20. P. 786–801.

24. Kennedy J. P., Fontana C. M. J. Polym. Sci. 1959. Vol. 39. P. 501.

25. Madorsky S. L., Straus S. J. Res. NBS. 1959. Part A. Vol. 63A. P. 261.

26. Burlant J. L. Parsons. Pyrolysis of polyacrylonitrile // J. Polym. Sci. 1956. Vol. 22. P. 249–256.

27. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М. : ИИЛ, 1959.

28. Schurz J., Steiner Th., Streitig H. // Macromolec. Chem. 1959. Vol. 23. P. 141.

29. Takata T., Hirok J., Taniyama M. // J. Polym. Sci. 1964. Vol. 2A. P. 1567.

30. Conley R. T., Bieron J. F. // Am. Chem. Soc. Div. Paint, Plastic, Printing, Ink. Chem. 1960. Vol. 20. P. 325.

31. Берлин А. А., Дубинская А. М., Мошковский Ю. Ш. Тепловая обработка полиакрилонитрила в растворе в диметилформамиде // Высокомолекулярные соединения. 1964. Т. 6, № 11. С. 1938–1943.

32. Химия полисопряженных систем / А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева. М. : Химия, 1972. 272 с.

33. Влияние стереорегулярности макромолекул на процесс термической деструкции полиакрилонитрила и парамагнитные свойства продуктов термопревращения / М. А. Гейдерих, Динь Суан Динь, Б. Э. Давыдов, Г. П. Карпачева // ВМС. А. 1973. Т. 15. С. 1239.

34. Huron J. L., Meybek J. Europ. Polymer J. 1977. Vol. 13, № 7. P. 553.

35. Coleman M. M., Sivy G. T. Polymer Preprints. 1981. Vol. 22, № 1. P. 299.

36. Coleman M. M., Paynter P. C. J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem. 1977. Vol. 16, № 2. P. 197.

37. Petkavich R. J., Painter P. C, Coleman M. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979. Vol. 17, № 1. P. 165.

38. Coleman M. M., Petkavich R. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. Vol. 13, № 6. P. 821.

39. Pels J. R., Kapteijn F., Zhu Q. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis // Carbon. 1995. Vol. 33. P. 1641.

40. Vijayaraghavan V. R., Raghavan K. V. Surianarayanan, Spectroscopic investigations of polyacrylonitrile thermal degradation // J. Polym. Sci. 1998. Vol. 36. P. 2503–2512.

41. Земцов Л. М., Карпачева Г. П. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения // ВМС. А. 1994. № 36. С. 919.

42. Influence of Fullerene on the Formation of Polyconjugated System in thin Polyacrylonitrile Film under IR-treatment / L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva, V. V. Kozlov, Yu. M. Korolev, Yu. M. Shulga, O. N. Efimov// Molecular Materials. 1998. Vol. 10. P. 141–144.

43. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская // ВМС. А. 2001. Т. 43. С. 20.

44. Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acidmodified polyacrylonitrile / Quyang Q., Cheng L., Wang H., Li K. // Polym. Degrad. Stab. 2008. Vol. 93. P. 1415–1421.

45. Михайлов Н. В. Основы физики и химии полимеров. М., 1977.

46. Geiderikh M. A., Davydov B. E., Krentsel F. B. Study of the thermal conversion of polyacrylonitrile // Izvestya Akademii Nauk SSSR. 1965. № 4. C. 636–643.

47. Huron J. L., Meybek // 1. Europ. Polymer J. 1977. Vol. 13, № 6. P. 523.

48. Hideto Kakida, Kohji Tashiro, Masamichi Kobayashi. Mechanism and kinetics of stabilization reaction of polyacrylonitrile and related copolymers // Polymer J. 1996. Vol. 28. P. 30–34.

49. Thermochemical Reactions of Polyacrylonitrile with Fullerene C<sub>60</sub> / Sazanov Yu. N. [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol. 76,  $N_{2}$  3. P. 452–456.

50. Влияние стереорегулярности макромолекул на процесс термической деструкции полиакрилонитрила и парамагнитные свойства продуктов термопревращения / М. А. Гейдерих, Динь Суан Динь, Б. Э. Давыдов, Г. П. Карпачева // ВМС. А. 1973. Т. 15. С. 1239.

51. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская, С. А. Павлов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2004. № 4. С. 45–49.

52. Каргин В. А., Литвинов И. А. Структурные превращения при термической обработке полиакрилонитрила // ВМС. 1965. Т. 7, № 2. С. 226–231.

53. IR and X-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile / Setnescu R. [et al.] // Carbon. 1999. Vol. 37, № 1. P. 1–6.

54. An XRD characterization of the thermal degradation of polyacrylonitrile / Chatterjee N., Basu S., Palit S. K., Maiti M. M. // J. Polym. Sci: Part B: Polymer physics. 1995. Vol. 33. P. 1705–1712.

55. Королев Ю. М. Рентгенографическое исследование аморфных углеродных систем // XTT. 1995. № 5. С. 99–111.

56. An XRD characterization of the thermal degra-dation of polyacrylonitrile / Nandini C., Sudhapada B., Palit S., Mrinal M. // J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics. 1995. Vol. 33, Iss. 12. P. 1705–1712.

57. Козлов В. В., Королев Ю. М., Карпачева Г. П. Структурные превращения композита на основе полиакрилонитрила и фуллерена С<sub>60</sub> под воздействием ИК-излучения // Высокомол. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 836.

58. Mailhot B. J., Gardette L. Mechaanism of thermolysis, thermooxidation and photooxidation of polyacrylonitrile // Polymer Degradation and Stability. 1994. Vol. 44. P. 223.

59. Rahaman M. S. A., Ismail A. F., Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber // Polymer Degradation and Stability. 2007. Vol. 92. P. 1421–1432.

60. TSE-HAO KO, CHIEN-YUAN CHEN Raman Spectroscopic Study of the Microstructure of Carbon Films Developed from Cobalt Chloride-Modified Polyacrylonitrile // Journal of Applied Polymer Science. 1999. Vol. 71. P. 2219–2225.

61. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600 \_C / Min Jing, Cheng-guo Wang, Qiang Wang, Yu-jun Bai, Bo Zhu // Polymer Degradation and Stability. 2007. № 92. P. 1737–1742.

62. Сидоренко Ю. Н. Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы. Томск : Изд-во ТГУ, 2006.

63. Каданцева А. И., Тверской В. А. Углеродные волокна : учеб. пособие. М. : МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2008.

64. Moskowitz J. D., Wiggins J. S. Thermo-oxidative stabilization of polyacrylonitrile and its copolymers: Effect of molecular weight, dispersity, and polymerization pathway // Polymer Degradation and Stability. 2016. Vol. 125. P. 76–86.

65. Гейдерих М. А. Изучение термического превращения полиакрилонитрила : дис. ... канд. хим. наук. М., 1965. С. 127.

66. Топчиев А. В., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Кренцель Б. А. ДАН СССР. 1959. Т. 128. С. 312.

67. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М. : Химия, 1974. 376 с.

68. Фитцер Э. Углеродные волокна и углекомпозиты. М. : Мир, 1988. 336 с.

69. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон / А. К. Беркович, В. Г. Сергеев, В. А. Медведев, А. П. Малахо. М. : Мос. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2010. 63 с. С. 7–9.

70. Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M. R. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties // Macromol. Mater. Eng. 2012. Vol. 297. P. 493–501.

71. Morgan P. Carbon Fibers and their Composites. Boca Raton, London, New York, Singapore : Taylor & Francis Group, 2005. 1131 p. P. 121–147, 185–258.

72. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers // Materials. 2009. Vol. 2. P. 2369–2403.

73. Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M. R. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties // Macromol. Mater. Eng. 2012. Vol. 297. P. 493–501.

74. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-silver nanocomposites by  $\gamma$ -irradiation / Liu H., Ge X., Ni Y., Ye Q., Zhang Z. // Radiation Physics and chemistry. 2001. Vol. 61. P. 89–91.

75. Zhao W., Yamamoto Y., Tagawa S. Regulation of thermal reactions of polyacrylonitrile by  $\gamma$ -irradiation // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 1030–1034.

76. Rafil A. Basheer, Shehdeh Jodeh. Electrically conducting thin films obtained by ion implantation in pyrolyzed polyacrylonitrile // Mat. Res. Innovat. 2001. Vol. 4. P. 131–134.

77. The surface modification of carbon nanotube/polyacrylonitrile composite by proton beams / Pirlot Ch., Mekhalif Z., Fonseca A., Nagy J. B., Demortier G., Delhalle J. // Chemical Physics Letters. 2003. Vol. 372. P. 595–602.

78. Influence of electron beam pre-irradiation on the thermal behaviors of polyacrylonitrile / Peikai Miao, Dimeng Wu, Ke Zeng, Guoliang Xu, Chun'e Zhao, Gang. Yang // Polymer Degradation and Stability. 2010. Vol. 95. P. 1665–1671.

79. Проводящие полимеры – конструкционные материалы микроэлектроники и электротехники / Корсаков В. С., Максимов С. И., Плавич Л. А., Трутнев Н. Ф., Новиков В. И., Тимофеев С. В., Мазуренко С. Н., Самсонов Н. С., Ефимов О. Н., Зуева А. Ф., Лачинов А. Н., Золотухин М. Г., Захидов А. А., Карпачева Г. П. // Электронная промышленность. 1994. С. 7–8.

80. Изучение пиролизованных пленок полиакрилонитрила методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной Ожеспектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов / Шульга Ю. М., Рубцов В. И., Ефимов О. Н. [и др.] // Высокомолекул. соед. Серия А, 1996. Т. 38, № 6. С. 989–992.

81. Карпачева Г. П., Земцов Л. М., Бондаренко Г. Н., Литманович А. Д., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42, № 6. С. 954.

82. Фемтосекундная спектроскопия углеродных пленок / Журавлёва Т. С., Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Коваленко С. А., Козлов В. В., Лозовик Ю. Е., Матвеец Ю. А., Сизов П. Ю., Фарзтдинов В. М. // Химическая физика. 1998. Т. 17. С. 150.

83. Structure and Properties of Infra-Red-Irradiated Polyacrylonitrile and Its Composites / Zemtsov L. M., Karpacheva G .P., Efimov O. N., Kozlov V. V., Bagdasarova K. A., Muratov D. G. // Chemine Tecnologija. 2005. № 1 (35). P. 25–28.

84. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Ефимов М. Н., Муратов Д. Г., Багдасарова К. А. // ВМС. А. 2006. Т.48, № 6. С. 977–982.

85. Nanostructured carbon materials based on IR-pyrolized polyacrylonitrile / Karpacheva G. P., Zemtsov L. M., Bagdasarova K. A., Efimov M. N., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Muratov D. G. // NATO security through science series – A: chemistry and biology. Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials. Springer. 2007. P. 577–586.

86. Силиньш Э. А., Эйдус Я. А. Каталитическое воздействие ИК излучения на химические превращения // Кинетика и катализ. 1970. Т. ХІ. Вып. 3. С. 555.

87. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ((C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>n</sub>) / Муратов Д. Г., Козлов В. В., Крапухин В. В., Кожитов Л. В., Земцов Л. М., Карпачева Г. П. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2007. № 3. С. 26–30.

88. Morawski A. W., Ueda M., Inagaki M. Preparation of transition metalcarbon material from polyacrylonitrile incorporated with inorganic salts // Journal of Materials Science. 1997. Vol. 32. P. 789.

89. Zhu Z., Liu Z., Gu Y. Formation of N<sub>2</sub> during carbonization of polyacrylonitrile using iron catalyst // Fuel. Vol .76. № 2. P. 155.

90. Каргин В. А. Органические полупроводники. М. : Наука, 1970.

91. Магрупов М. А. Полупроводниковые пирополимеры // Успехи химии. 1981. Т. 50, вып. 11. С. 2106–2131.

92. Клингер М. И. Терия кинетических явлений при малой подвижности носителей тока // ДАН СССР. 1962. Т. 142. С. 1065.

93. О механизме проводимости в органических полупроводниках / Айрапетянц А. В., Войтенко Р. М., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. // ДАН СССР. 1963. Т. 148. С. 605–609. 94. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах : в 2 т. М. : Мир, 1982. Т.1. 368 с.

95. Chan K. K, Silva S. R. P., Amaratunga G. A. J. Electronic properties of semiconducting diamond-like carbon-diamond // Thin Solid Films. 1992. Vol. 212. P. 232–239.

96. Sarangi D., Panwar O. S., Kumar A. Characterization studies of diamond-like carbon films grown using a saddle-field fast-atom-beam source // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. Vol. 18, № 5. P. 2302–2311.

97. Adkins C. J., Freake S. M., Hamilton T. M. Electrical conduction in amorphous carbon // Phil. Mag. 1970. Vol. 22. P. 183–195.

98. Huang Q. F., Yoon S. F., Rusli e.a. Conduction mechanism in molybdenum-containing diamond-like carbon deposited using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 4191–4196.

99. Dasgupta D., Demichelis F., Tagliaferro. A. Electrical conductivity of amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon // Phil. Mag. B. 1991. Vol. 63, № 6. P. 1255–1266.

100. High-field transportand noise properties of sputter-deposited amorphous carbon-silicon heterojunctions / Hastas N. A., Dimitriadis C. A., Panayiotatos Y. e.a. // Semiconductor Science and Technology. 2002. Vol. 17, № 7. P. 662– 667.

101. Godet C. Hopping model for charge transport in amorphous carbon // Philos. Mag. B 81. 2001. Vol. 81, № 2. P. 205–222.

102. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties / Zhengping Zhou, Chuilin Lai, Lifeng Zhang, Yong Qian, Haoqing Hou, Darrell H. Reneker, Hao Fong // Polymer. 2009. Vol. 50. P. 2999–3006

103. Effect of plasma treatment on surface chemical-bonding states and electrical properties of polyacrylonitrile nanofibers / Y. H. Kang, K. Ahn, S. Y. Jeong, J. S. Bae, J. S. Jin, H. G. Kim, S. W. Hong, C. R. Cho // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519. P. 7090–7094.

104. Rafil A. Basheer, Shehdeh Jodeh. Electrically conducting thin films obtained by ion implantation in pyrolyzed polyacrylonitrile // Mat. Res. Innovat. 2001. Vol. 4. P. 131–134.

105. Renschler C. L., Sylwester A. P., Salgado L. V. Carbon films from polyacrylonitrile // J. Mater. Res. 1989. Vol. 4, № 2. P. 35–39.

106. Моделирование структуры углеродного материала на основе полиакрилонитрила, полученного под действием ИК-нагрева / Л. В. Кожитов, Нгуен Хонг Вьет, А. В. Костикова, И.В. Запороцкова, В. В. Козлов // Материалы электронной техники. 2013. № 3. С. 39–42.

107. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова, В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Д. Г. Муратов // Материалы электронной техники. 2008. № 1. С. 59–65.

108. Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова., Н. А. Аникеев, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова // Материалы электронной техники. 2013. № 3. С. 34–38.

#### Глава 3

### МОДЕЛИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОСИСТЕМ

#### 3.1. Зонная теория твердых тел

Теория электронной структуры твердых тел охватывает как кристаллические (идеальные кристаллы и кристаллы с дефектами), так и некристаллические (аморфные) твердые тела. Эта теория описывает и объясняет различные свойства твердых тел (механические, электрические, оптические, магнитные и другие) и разнообразные протекающие в объеме и на поверхности процессы.

Несмотря на долгую историю развития физики твердого тела, природа некоторых явлений до сих пор не получила детального объяснения. Такая ситуация определяется трудностями, возникающими при решении задач. Сложность здесь не в том, что неясно основное уравнение теории – квантовое уравнение Шредингера для волновой функции, проблема состоит в сложности самого уравнения.

В теории твердого тела с успехом используется так называемая зонная схема, в которой энергетический спектр и свойства твердого тела описываются с помощью рассмотрения поведения одного электрона в периодическом поле. Однако эта простая теория годится лишь в тех случаях, когда детали электрон-электронного взаимодействия не важны. К их числу можно отнести методы, основанные на приближении функционала плотности (автор W. Kohn – нобелевский лауреат 1999 г.) на различных вариантах метода Хартри – Фока, широко используются модельные гамильтонианы Хаббарда или Гейзенберга. Они позволяют рассчитать электронное строение кристаллов, получить информацию о спектре возбуждений и т. д. Для изучения электронной структуры идеального твердого тела наиболее строгими являются зонные подходы, в которых существенно свойство периодичности кристалла. Основой зонной теории является учет характерной особенности идеального кристалла – трансляционной симметрии потенциала  $V(\mathbf{r})$ , действующего на электроны. Решением уравнения Шредингера

$$[-\nabla^2 + \mathbf{V}(\mathbf{r}) - \varepsilon] \Phi(\mathbf{r}) = 0 \qquad (3.1.1)$$

для одноэлектронной волновой функции  $\Phi(\mathbf{r})$  является функция блоховского типа вида [1]

$$\Phi(\mathbf{r}) = \exp(i \, \mathbf{kr}) \, \mathbf{U}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \qquad (3.1.2)$$

где  $U_k(\mathbf{r})$  – периодическая функция с периодом, равным периоду решетки. Волновой вектор **k** представляет определенное «квантовое число», вытекающее из условия трансляционной симметрии кристаллического потенциала, а следовательно, и кристаллической решетки.

Благодаря периодичности  $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , тем же свойством периодичности обладает и  $\Phi(\mathbf{r})$ :

$$\Phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i \mathbf{kR}) \Phi(\mathbf{r}), \qquad (3.1.3)$$

где  $\mathbf{R}$  – трансляционный вектор решетки в прямом пространстве. Это условие периодичности и позволяет получить одноэлектронную функцию  $\Phi$ . В приближении сильной связи ее можно записать в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) атомов, входящих в элементарную ячейку. При этом учет трансляционной симметрии дает возможность перейти от бесконечной системы уравнений (3.1.1) к решению конечной системы с периодическими функциями  $\Phi$  для бесконечного множества точек **k**. Одноэлектронная модель позволяет использовать одноэлектронное уравнение Шредингера. Собственные состояния, полученные в результате решения этого уравнения, должны быть заполнены в соответствии с принципом Паули [1].

Дисперсионная зависимость  $E(\mathbf{k})$  характеризует изменение энергии электрона E с изменением вектора  $\mathbf{k}$ . Одноэлектронные энергии  $E(\mathbf{k})$  являются непрерывными (в случае бесконечного числа атомов в кристалле) функциями волнового вектора, что обусловливает непре-

рывный характер спектра одноэлектронного гамильтониана в некотором интервале энергий, называемом энергетической зоной (зоной разрешенных энергий). Совокупность энергетических зон  $E_n(\mathbf{k})$  называют зонной структурой кристалла (n – квантовое число).

Выполненные к настоящему времени корректные зонные расчеты для широкого круга соединений с высокой симметрией кристаллической решетки обнаружили весьма разумное согласие с экспериментально найденными распределениями электронных состояний и подтверждают эффективность зонной теории в описании энергетики электронов в основном состоянии идеального, бесконечного и бездефектного кристаллов. Они дают корректную информацию о различных характеристиках бесконечного бездефектного кристалла, ширину каждой отдельной зоны, энергетическое распределение различных зон.

Идеализация структуры реального твердого тела – это первое и, как правило, грубое приближение. Любое рассмотрение отклонений от модели идеального кристалла, таких, как поверхность, примеси, дефекты, рентгеновские и оптические возбуждения, неупорядоченность в системе, должно учитывать нарушение периодичности кристаллической решетки и делает недействительной основу зонной теории – теорему Блоха [2].

На современном этапе развития вычислительной техники зонные расчеты остаются применимыми для ограниченного круга объектов – металлов, сплавов и соединений с симметричной кристаллической структурой. В рамках зонных методик не удается достаточно полно описать также изменения электронной структуры и химической связи при малых искажениях кристаллической решетки в случае введения активирующих примесей, что часто используется в физике и химии твердого тела при синтезе новых материалов [2].

Возможные нарушения трансляционной симметрии, характерные для реальных кристаллов, обладающих конечными размерами, дефектной структурой и содержащих примесные атомы, приводят к необходимости отказаться от представлений о **k**-пространстве используемых в теории идеальных кристаллов. В этом случае обращаются к представлениям, связанным с реальным пространством, и оперируют не с фурье-преобразованиями волновых функций и потенциалов, а с характеристи-

ками реальных атомов, их геометрическим расположением, рассмотрением химических связей между ними. Отсюда возникают альтернативные подходы к исследованию электронной структуры твердого тела, основанные на рассмотрении кристалла в реальном пространстве и использующие расчетные квантово-химические процедуры теории молекул для описания электронного строения в реальных кристаллах.

Отказ от трансляционной симметрии не позволяет точное рассмотрение соответствующей задачи. Поэтому приходится ограничиваться рассмотрением не всей совокупности атомов кристалла, а его малой части – кластера, образованного небольшой группировкой атомов, выделяемой из кристаллической решетки твердого тела. Такой подход к расчету электронной структуры твердых тел получил название кластерного подхода.

#### 3.2. Кластерные модели твердых тел

#### 3.2.1. Модель молекулярного кластера

При расчете электронной структуры кристаллов широко используются различные квазимолекулярные модели. В них делаются попытки получить основные характеристики электронно-энергетической структуры и распределение электронной плотности в кристалле, исходя из его небольшого фрагмента – молекулярного кластера. Принципиальная возможность применения квазимолекулярных моделей для кристаллов обусловлена тем, что при расчете электронной структуры как молекул, так и кристаллов рассматривают систему электронов и ядер, взаимодействие которых между собой определяет ее свойства [3–7].

В настоящее время применяют следующие молекулярные модели: модель молекулярного кластера и модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки. Частным случаем последней является модель периодического кластера. Все эти модели связаны с выделением в кристалле фрагмента (квазимолекулы) и расчетом электронной структуры его на основе методов, разработанных в теории молекул; различие между ними состоит в способе описания граничных атомов молекулярного фрагмента. В кластерной модели фрагмент либо просто «вырывают» из кристалла и рассматривают как изолированную молекулу, либо на линии порванных связей помещают фиктивные атомы (псевдоатомы), стремясь учесть влияние ближайших соседей граничных атомов кластера [8]. В двух других (циклических) моделях, вводя циклические граничные условия, добиваются «равноправия» атомов в объеме квазимолекулы и на ее границе.

Молекулярные системы содержат меньше атомов, чем реальные кристаллы, но их группа симметрии беднее. Поэтому применение молекулярных моделей в теории электронной структуры твердых тел должно быть обусловлено физической сущностью рассматриваемой задачи. Применение квазимолекулярных моделей целесообразно прежде всего при исследовании тех явлений в твердых телах, которые не поддаются описанию в рамках зонной теории. К таким явлениям относятся адсорбция и катализ, связанные с процессами на поверхности кристаллов, существенные для практических применений эффектов в твердых телах, обусловленные наличием примесей или дефектов структуры и др. В рамках квазимолекулярных моделей удается описать многие локальные свойства твердых тел такие, как перераспределение электронной плотности вокруг отдельного атома, характер его взаимодействия с ближайшими соседями. Эти свойства оказываются существенными для описания кристаллов с физически выделенным отдельным атомом или группой атомов (локальный центр, адсорбируемая молекула или атом и др.).

Выбор квазимолекулы, моделирующей кристалл, оказывается достаточно сложной задачей, решение которой невозможно в отрыве от учета симметрии рассматриваемых систем [9, 10]. Обычно предполагается, что кластер, моделирующий кристалл, должен обладать точечной симметрией последнего. В соответствии с этим используется приближение «сфер взаимодействия»: в кристалле выделяются центральный атом и несколько окружающих его координационных сфер.

Для достаточно больших кластеров одноэлектронные уровни образуют группы, которые можно отнести к валентной зоне кристалла и зоне проводимости. Получающаяся энергетическая щель между этими группами уровней сопоставляется с шириной запрещенной зоны. Один из наиболее упрощенных кластерных подходов – модель простого молекулярного кластера – представляет собой кластер без граничных условий и является наиболее подходящим для ионных кристаллов [11]. Это обусловлено тем, что из-за малой составляющей ковалентной связи в таких кластерах необходимо подавить только граничные эффекты, вызванные различиями электростатического потенциала внутри и на границе кластера, что обычно достигается за счет выбора формы и размеров кластера. Эффекты на границе сведутся к минимуму, если кластер выбрать незаряженным.

Выбор способа задания граничных условий, как правило, определяется рассчитываемой системой и поставленной задачей. Часто применяется методика граничных атомов, которыми насыщаются оборванные внешние валентные связи кластера [12]. Для этого обычно используются одновалентные атомы, имеющие примерно ту же электроотрицательность, что и атомы кристалла. Такой подход с успехом применялся, например, в расчетах молекулярных кластеров алмаза и графита, в которых атомы водорода заменяли отсутствующие атомы кристалла.

Итак, в пользу молекулярного кластерного метода можно привести следующие доводы [13]: 1) задача расчета электронных состояний бесконечного твердого тела сводится к квазимолекулярной задаче; 2) кластерные подходы легко моделируют дефектные центры твердых тел и их поверхности; 3) рассматривая кластер как квазимолекулу, принципиально возможно учесть электростатическое взаимодействие выделенного фрагмента (кластера) с остатком твердого тела.

Необходимо также отметить недостатки кластерных молекулярных моделей [13]: 1) если не принимать дополнительных мер, то в выделенном из твердого тела кластере существуют оборванные связи (нескомпенсированные валентности), что создает неэквивалентность идентичных атомов внутри и на границе кластера; 2) в энергетическом спектре кластера из-за существования границы возникают поверхностные состояния, не присущие объемной фазе твердого тела (эти состояния локализованы в запрещенной зоне и не имеют физического смысла); 3) при насыщении нескомпенсированных валентностей необходимым числом электронов кластер оказывается сильно заряженным, что приводит к искажению распределения электронной плотности; 4) применение кластерной модели для совершенного кристалла связано с принципиальными трудностями, обусловленными различием симметрии кристалла и кластера. Кластер имеет симметрию более низкую, чем точечная симметрия кристалла, что затрудняет использование данного подхода в задачах, в которых существенное значение имеет симметрия выделенного центра и ближний порядок.

# 3.2.2. Модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки

Попытки скомпенсировать искажения, вносимые в энергетический спектр наличием в кластере оборванных связей, привели к созданию ряда подходов, в рамках которых предлагается учитывать влияние поля кристалла путем введения периодических граничных условий. Весьма интересна в этом плане модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) [14]. В этом методе предлагается, сохранив кластерный подход к расчету одноэлектронных энергий и волновых функций, ввести циклические граничные условия, которые позволяют добиться равноправия атомов в объеме молекулярного фрагмента и на его границе, что соответствует их эквивалентности в кристалле.

Для решения этой задачи важен учет симметрии рассматриваемых систем. В совершенном кристалле можно выделить расширенную элементарную ячейку (РЭЯ), объем которой в L (целое число) раз больше объема примитивной элементарной ячейки. С элементарной ячейкой наименьшего объема всегда связан один узел решетки, с РЭЯ – L-узлов. Основная область кристалла содержит N элементарных или N/L расширенных ячеек и является циклической системой L<sup>(N)</sup> достаточно больших размеров.

При введении РЭЯ осуществляется переход от основных векторов трансляции решетки  $\mathbf{a}_i$  к векторам трансляции  $\mathbf{a}_j'$  с помощью линейного преобразования

$$a_j' = \sum_{i=1}^3 l_{ij} a_i,$$
 (3.2.2.1)

где  $l_{ij}$  – целочисленные коэффициенты, а  $|\det(l_{ij})| = L \neq 1$  представляет отношение объемов расширенной и минимальной ячеек.

Для многоэлектронной системы, соответствующей выбранной РЭЯ, используется термин КРЭЯ [15], и тем самым подчеркивается, что рассматривается не область в пространстве решетки Браве, а квазимолекула, которая определяется как размерами и формой этой области, так и базисом кристалла, то есть атомной структурой элементарной ячейки. Атомы в этой квазимолекуле расположены так же, как в той области кристалла, которая задана с помощью соответствующей РЭЯ. Однако такая квазимолекула не является, строго говоря, молекулярной системой, так как группа ее симметрии не совпадает с точечной группой соответствующей молекулы; введение циклических граничных условий обеспечивает такую симметрию гамильтониана, что с помощью квазимолекулы удается рассчитать некоторые состояния, относящиеся к пространственной группе кристалла  $\Phi^{(N)}$ .

Применение модели КРЭЯ к совершенному кристаллу реализуется в несколько этапов [14]. Сначала строится в **k**-пространстве новая (суженная) зона Бриллюэна таким образом, чтобы ее центр  $\mathbf{k} = 0$  (точка Г) был эквивалентен тем точкам обычной зоны Бриллюэна, для которых необходимо рассчитать одноэлектронные энергии.

Методика построения векторов трансляции обратной решетки, определяющих суженную зону Бриллюэна, рассмотрена в [14]. Расширение ячейки в прямой решетке связано с соответствующим сужением зоны Бриллюэна в обратной решетке. Преобразованию в прямой решетке соответствует в обратной решетке преобразование:

$$b_j' = \sum_{i=1}^3 l_{ij}^{-1} b_i,$$
 (3.2.2.2)

связывающее основные векторы  $\mathbf{b}_i$  исходной и  $\mathbf{b}_j'$  новой обратной решеток. Векторы  $\mathbf{b}_i$  и  $\mathbf{b}_j'$  определяют суженную зону Бриллюэна исходной и обратной решеток соответственно. Увеличению в L раз объема ячейки в

прямой решетке соответствует уменьшение объема зоны Бриллюэна в L раз в обратной решетке.

Значения  $\mathbf{k}$  выражаются через векторы обратной решетки  $\mathbf{b}_i$  по формуле:

$$k_j = \sum_{i=1}^{3} q_{ij} b_i (j=1, 2,..., t).$$
 (3.2.2.3)

Каждый из векторов  $\mathbf{k}_{j}$  определяет одно из N неприводимых представлений группы  $T_{a}^{(N)}$  (N – число примитивных ячеек в основной области кристалла).

Эквивалентность точек  $\mathbf{k}_{j}$  точке  $\mathbf{k} = 0$  суженной зоны, соответствующей РЭЯ, означает, что все векторы  $\mathbf{k}_{j}$  могут быть одновременно выражены как целочисленные линейные комбинации новых основных векторов  $\mathbf{b}_{i}'$  обратной решетки:

$$\mathbf{k_{j}} = \sum_{i=1}^{3} p_{ij} \mathbf{b'_{i}},$$
 (3.2.2.4)

где  $p_{ij}$  – целые числа или ноль.

Следующий этап в рассмотрении кристалла в модели КРЭЯ связан с построением векторов трансляции  $\mathbf{a}'_{j}$ , соответствующих расширенной ячейке прямой решетки и определяемых с помощью соотношений  $(\mathbf{a}'_{j} \mathbf{b}'_{i}) = 2\pi \delta_{ij}$ , i=1, 2, 3. Эти векторы определяют область в пространстве прямой решетки, которая содержит целое число минимальных элементарных ячеек, то есть представляет собой РЭЯ. Термин «квазимолекулярная» РЭЯ подчеркивает то, что для РЭЯ рассматриваются лишь состояния с нулевым значением волнового вектора, а не вся суженная зона Бриллюэна.

Последний шаг в реализации этой модели – фактический ее расчет. На этом этапе КРЭЯ рассматривается как многоэлектронная система – квазимолекула, и применяется какой-либо метод из развитых в теории молекул. При этом учитывается, что РЭЯ не изолирована от остального кристалла, так как вводятся циклические граничные условия для основной области кристалла.

#### 3.2.3. Модель циклического кластера

Модель КРЭЯ не является единственным кластерным подходом, где учитываются циклические граничные условия. Другим примером может служить модель периодического (циклического) кластера (ЦКЛ), разработанная Зангером [16, 17] и затем модифицированная Перкинсоном и Стюартом [18]. В этом методе также имеет место соответствие между собственными состояниями кластера и состояниями в специальных точках зоны Бриллюэна бесконечной системы.

В модели ЦКЛ рассмотрение начинается с прямой решетки: выбирается кластер, имеющий форму расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) кристалла, и для его одноэлектронных состояний вводятся циклические граничные условия (ЦГУ) Борна-Кармана. Кластер строится, как правило, на основе симметричного расширения примитивной ячейки растяжением вдоль векторов основных трансляций; бесконечный кристалл (совершенный или с локальным центром) предполагается «составленным» из физически эквивалентных друг другу РЭЯ.

В модели ЦКЛ вместо основной области кристалла рассматривается циклическая система, содержащая сравнительно небольшое число примитивных ячеек. Такая модель получается из модели КРЭЯ, если в последней учитывать взаимодействия с атомами, расположенными вокруг данного в сфере радиуса  $R_c < 1/2 |A|$ , где A – вектор трансляции соответствующей РЭЯ. При этом решеточные суммы в матричных элементах гамильтониана не возникают.

Принципиальное отличие модели периодического кластера от модели КРЭЯ состоит в том, что в первой вся основная область кристалла заменяется периодическим кластером (циклической системой сравнительно небольших размеров). Симметрия модели ЦКЛ ограничивается лишь совокупностью G<sub>L</sub> операций симметрии циклической системы, содержащей L примитивных ячеек кристалла. Теоретико-групповое рассмотрение задачи показывает, что симметрия собственных состояний ЦКЛ оказывается выше симметрии точечной группы (реализующейся в расчетах молекулярного кластера), но ниже симметрии соответствующей полной пространственной группы, поскольку для циклического кластера число возможных трансляций, и следовательно, число точек в обратном пространстве конечно.

Циклический кластер выбирают в прямой решетке с учетом структуры элементарной ячейки. Обычно рассматриваются кластеры, которые получаются симметричным расширением элементарной ячейки вдоль векторов  $a_i$  (i = 1, 2, 3). В модели КРЭЯ такие ячейки получаются при подобном преобразовании векторов трансляции обратной решетки, что не всегда приводит к ячейкам наименьшего размера. По аналогии с термином «квазимолекулярная расширенная элементарная ячейка» понятие циклического кластера вводится для многоэлектронной системы (квазимолекулы), определяемой соответствующей РЭЯ как циклической системой. ЦКЛ отличается от КРЭЯ тем, что в первой модели выделенный молекулярный фрагмент циклически замкнут как бы «сам на себя», а во второй такое замыкание осуществляется, как и в зонной теории, для основной области кристалла. Снятие циклических граничных условий как для КРЭЯ, так и для ЦКЛ приводит к молекулярному кластеру в форме РЭЯ, то есть к частному случаю модели МК, соответствующего специальному его выбору.

# 3.3. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера

#### 3.3.1. Циклические граничные условия

Как отмечалось, характерной особенностью кристаллических твердых тел является периодичность их структуры, то есть структуру кристалла можно воспроизвести путем периодического повторения в пространстве соответствующих групп атомов. В основе периодической структуры любого кристалла лежит одна из кристаллических решеток Браве, которую можно определить как бесконечный набор точек (узлов), расположенных таким образом, что каждый ее узел имеет одинаковое и одинаковым образом ориентированное окружение. Такая эквивалентность узлов возможна лишь в бесконечно протяженной решетке, так как наличие границ обязательно приводит к различиям в окружении для узлов в объеме решетки и на ее границе. Трехмерную решетку Браве можно определить и как дискретное множество векторов, не лежащих в одной плоскости, три из которых являются основными. С помощью основных векторов трансляции  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  можно получить дискретный набор векторов кристаллической решетки:

$$\mathbf{a_n} = \mathbf{n_1}\mathbf{a_1} + \mathbf{n_2}\mathbf{a_2} + \mathbf{n_3}\mathbf{a_3},$$

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – целые числа. Вектора  $a_n$  называются векторами трансляции. При переносе решетки на вектор  $a_n$  она переводится в неотличимое от исходного положение. Набор операций трансляции образует бесконечную дискретную группу симметрии бесконечного идеального кристалла – группу трансляции  $T_a$ .

Основные векторы решетки определяют примитивную ячейку – параллелепипед с объемом  $V_a = a_1[a_2a_3]$ , поэтому в параллелепипеде с ребрами  $N_ia_i$  (i = 1, 2, 3) содержится N примитивных ячеек, образующих так называемую основную область кристалла. Так как основная область кристалла, по предположению, достаточно велика, ее отличие от бесконечного кристалла пренебрежимо мало, а все физические результаты, получаемые для объемных свойств кристалла, не должны зависеть от размеров основной области.

Основная область кристалла есть циклическая система N<sub>i</sub>**a**<sub>i</sub> (i = 1, 2, 3), ее группа симметрии  $\Phi^{(N)}$  содержит в качестве инвариантной подгруппы конечную группу трансляций  $T_a^{(N)}$ , для элементов которой выполнено условие цикличности; трансляция на любой из N векторов (включая нулевую) переводит эквивалентные точки кристалла из одной примитивной ячейки в другую в пределах основной области.

Возможно и другое понимание условия цикличности: его выполнение означает, что противоположные грани основного параллелепипеда формально тождественны. При N<sub>i</sub> последовательных трансляциях в направлении вектора  $\mathbf{a}_i$  (i = 1, 2, 3) все точки основной области, проделав «полный оборот», переходят сами в себя. В теории твердого тела циклические граничные условия понимают, прежде всего, как математический прием, который оказывается удобным, если не изучаются поверхностные эффекты как таковые. При учете циклических граничных условий в рамках квазимолекулярных моделей для описания совершенного кристалла РЭЯ следует рассматривать не как циклическую систему, а как область решетки Браве, вводимую при изменении классификации одноэлектронных состояний совершенного кристалла по неприводимым представлениям группы трансляций. Фактически рассматриваемой циклической системой должна быть вся основная область кристалла.

В зонной теории твердых тел вместо бесконечного кристалла обычно рассматривают циклическую систему  $L^{(N)}$  достаточно больших размеров (основная область кристалла). Для каждой из циклических систем, содержащих конечное число атомов, можно указать свой «радиус взаимодействия» ( $R_0$ ) такой, что при построении матрицы гамильтониана учитываются для каждого атома лишь взаимодействия с атомами, попадающими в сферу с радиусом  $R_0$ . Циклические системы строятся из целого числа примитивных (минимальных) ячеек, для каждой такой системы можно указать определенный  $R_0$ , зависящий от размеров циклической системы и числа атомов в ячейке.

Как отмечалось выше, в расчетах регулярных (периодически повторяющихся) структур, а также взаимодействий молекул с поверхностью твердого тела наиболее последовательны модели с циклическими граничными условиями [9, 14, 19], допускающие отнесение квазимолекулярных (кластерных) состояний к зонным состояниям твердого тела. На практике в методе ЦКЛ в качестве рассчитываемой системы выбирается расширенная элементарная ячейка, на молекулярные орбитали  $\phi_i$ (MO) которой накладываются ЦГУ:

$$\varphi_{i}(\mathbf{r}+\mathbf{a}_{n}) = \varphi_{i}(\mathbf{r}). \tag{3.3.1.1}$$

Состояния ЦКЛ соответствуют  $N = N_1 N_2 N_3$  точкам зоны Бриллюэна (ЗБ) [19]:

$$\mathbf{K}(\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \mathbf{m}_3) = \frac{\mathbf{m}_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{\mathbf{m}_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{\mathbf{m}_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \qquad (3.3.1.2)$$

где N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub> – кратности растяжения векторов **a**<sub>1</sub>, **a**<sub>2</sub>, **a**<sub>3</sub> трансляций примитивной ячейки (ПЯ) при построении РЭЯ; m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> – целые числа, пробегающие значения от 0 до N<sub>i</sub> (i = 1, 2, 3) соответственно; **b**<sub>1</sub>, **b**<sub>2</sub>, **b**<sub>3</sub> – базисные

— 107 —

вектора трансляции в пространстве обратной решетки. Набор точек  $K(m_1, m_2, m_3)$  отвечает высокосимметричным точкам на границе и осях симметрии ЗБ. Чтобы точки высокой симметрии входили в набор всей звездой, необходимо, чтобы  $N_1=N_2=N_3$ , то есть ЦГУ должны быть наложены на РЭЯ, получающуюся равномерным растяжением примитивной ячейки вдоль векторов элементарных трансляций.

#### 3.4. Расчетные методы квантовой химии

#### 3.4.1. Общая характеристика

Все расчеты многоатомных молекул основаны на приближенных решениях уравнения Шредингера. Практика предъявляет два главных требования к уровню приближения и выбору расчетной схемы. Это, вопервых, достаточное соответствие результатов расчета результатам эксперимента и, во-вторых, достаточная экономичность расчетов, то есть разумные затраты времени при выполнении их на быстродействующих компьютерах. Из двух основных теорий химической связи – метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей – последний имеет значительные преимущества при реализации на PC (Personal Computer). Поэтому все основные расчетные методы современной квантовой химии используют приближение МО в форме схемы ЛКАО МО Хартри – Фока – Рутана. В рамках этой схемы возможны усовершенствования расчетной модели – учет эффектов электронной корреляции.

Теоретическое изучение межмолекулярных взаимодействий и их влияния на физико-химические свойства молекулярных систем представляет собой актуальную задачу. Первостепенной задачей при этом является расчет оптимизированной геометрической структуры наноразмерного молекулярного кластера, которая представляет собой важную квантовохимическую проблему.

Благодаря развитию вычислительной техники большую популярность приобрели методы квантово-химического (полуэмпирического и неэмпирического) моделирования. Они не имеют жесткой привязки к узким классам органических соединений и способны учесть множество
эффектов (в частности, стереохимических и конформационных), которые не могут быть рассмотрены в явном виде подструктурными эмпирическими методами расчета.

Ввиду сложности изучаемых молекулярных систем для вычисления структуры молекулярного кластера в нашей работе использовались три подхода: метод *MNDO* (Modified Neglecting of Diatomic Overlap) или МПДП (модифицированное приближение двухатомным перекрыванием); *MNDO/PM3* (Modified Neglecting of Diatomic Overlap/Parameterized Model number 3) или МПДП/ПМЗ (модифицированное приближение двухатомные двухатомные двухатомные двухатомные двухатомные двухатомные двухатомные и подераванием); *MNDO/PM3* (Modified Neglecting of Diatomic Overlap/Parameterized Model number 3) или МПДП/ПМЗ (модифицированное приближение двухатомные двухат

# 3.4.2. Полуэмпирические методы расчета

При использовании неэмпирических методов расчета основные затраты времени PC, обычно ~ 70% всего требуемого для полного расчета времени, направлены на вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ ). По мере увеличения размеров молекулы число таких интегралов возрастает примерно пропорционально N<sup>4</sup>, где N – размер базиса AO. Соответственно этому растут время и стоимость расчета.

Принципиально возможны два различных подхода, направленных на уменьшение вычислительных трудностей. Первый из них связан с пренебрежением части интегралов, входящих в уравнение Шредингера, и сохранением во всем остальном схемы неэмпирического расчета. Этот подход реализован в методе PRDDO (Party Retention of Diatomic Differential Overlap), в котором сохраняются одно-, двух- и трехцентровые кулоновские интегралы и одно- и двухцентровые обменные интегралы. Фактически из всех  $N^4$  интегралов остаются  $N^3$  интегралов.

Другой подход, оказавшийся более перспективным, основан на замене большей части интегралов параметрами, взятыми из эксперимента (потенциалами ионизации атомов в орбитальных валентных состояниях и др.), и использовании различных приближенных выражений, включающих эти параметры, для оценки интегралов. Основанные на этом подходе методы называются полуэмпирическими.

### Основные требования к полуэмпирическим методам

Почти все полуэмпирические методы, применяемые для расчета молекул, являются методами валентного приближения, то есть в отличие от неэмпирических методов они учитывают только валентные электроны и атомные орбитали валентных оболочек. Влияние невалентных (остовных) электронов неявно учитывается в эмпирических параметрах.

Основные требования, предъявляемые к упрощенным теоретическим моделям квантовой химии, формулируются следующим образом.

1. Полуэмпирические методы должны быть достаточно просты, чтобы их можно было применять с помощью персональных компьютеров для расчета больших молекул (число центров более 100, число базисных функций более 250).

2. В методах, ориентированных на количественные оценки, необходимо сохранить в гамильтониане основные взаимодействия, например кулоновское отталкивание электронов, притяжение их к ядрам и т. д.

3. Результаты расчетов должны быть легко интерпретируемы, а также должны позволять построение качественных моделей и концепций, не включенных заранее в вычислительную схему.

4. Полуэмпирические методы должны по возможности с помощью параметризации компенсировать недостатки метода Хартри – Фока, который не учитывает, например, электронную корреляцию, энергию нулевых колебаний и т. д.

5. Результаты расчетов полуэмпирическими методами должны быть инвариантны по отношению к ортогональным преобразованиям атомных орбиталей.

Полуэмпирические методы параметризуются таким образом, чтобы воспроизводить те или иные свойства молекул. Поэтому расчет всех свойств на основании одного набора параметров надежным, безусловно, признан быть не может. Это общий и наиболее существенный недостаток полуэмпирической квантовой химии. Из полуэмпирических методов наиболее широко используются следующие методы: MNDO, AM1 и PM3 (MNDO/PM3) сравнительная характеристика которых представлена в таблице 3.4.2.1.

Анализ литературных данных [20, 21] показывает следующее:

1. Метод MNDO хорошо предсказывает теплоты образования и геометрии молекул с ковалентными связями в основном электронном состоянии, но плохо описывает водородные связи, свойства ионных соединений и молекул в электронно-возбужденных состояниях, химические реакции, энергии межмолекулярного взаимодействия. Параметры были определены по 32 молекулам. Пригоден только для расчетов молекул, состоящих из *s*- и *p*-элементов.

2. Метод РМЗ (MNDO/PM3): параметры оптимизированы по 657 молекулам (18 параметров на элемент). Пригоден для расчета гипервалентных соединений и молекул, содержащих *d*-элементы. Хорошо описывает геометрию молекул, водородную связь, теплоты образования. Завышает величину барьера переноса протона, энергию Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. Непригоден для расчета потенциалов ионизации.

3. Метод AM1: параметры были определены по 100 молекулам (от 7 до 21 параметра на элемент). Как и MNDO, позволяет проводить расчеты молекул, состоящих из *s*- и *p*-элементов. Метод AM1 не описывает соединений с гипервалентными связями, завышает энергии диссоциации, активации молекул и барьера переноса протона.

Таблица 3.4.2.1

Метод	Параметризируемое	Хорошо воспроизво-	Плохо воспроизво-	
(приближение)	свойство	димые свойства	димые свойства	
CNDO/2	Электронная плот-	Дипольные момен-	Теплоты образо-	
	ность	ты, длины связей,	вания, потенциал	
		валентные углы,	ионизации, срод-	
		силовые константы	ство к электрону,	
			спектры, реакции	
CNDO/S	Спектр	Спектр	Теплоты образо-	
INDO/S, ZIN-			вания, геометрия	
DO			молекул, реакции	
NDO	Спиновые плотности	Спиновые плотно-	Теплоты образова-	
		сти, константы	ния, потенциал ио-	
		сверхтонкого взаи-	низации, сродство	
		модействия, геомет-	к электрону, спек-	
		рия молекул	тры	

### Сравнительная характеристика полуэмпирических методов

Окончание	таблицы	3	.4.2	2	1
-----------	---------	---	------	---	---

	1	1	
Метод	Параметризируемое	Хорошо воспроиз-	Плохо воспроиз-
(приближение)	свойство	водимые свойства	водимые свойства
MINDO/3	Потенциал атом –	Теплоты образова-	Спектры, водород-
	атомного взаимодей-	ния, потенциалы	ная связь
	ствия	онизации, длины	
		связей	
MNDO	Теплоты образования	Теплоты образова-	Спектры, водород-
	-	ния, геометрия мо-	ная связь
		лекул	
AM1	Теплоты образования	Теплоты образова-	Спектры
		ния, геометрия мо-	
		лекул	
PM3	Теплоты образова-	Теплоты образова-	Спектры
	ния, параметры меж-	ния, геометрия мо-	-
	молекулярного взаи-	лекул, водородная	
	модействия	связь, межмолеку-	
		лярные взаимодей-	
		ствия	

#### Основы полуэмпирических методов

Ранее описывались методы, рассматриваемые как «точные» в том смысле, что они выводятся путем дедукции из более общей строгой теории. Альтернативный подход предлагают полуэмпирические методы, в которых часть взаимодействий заменяется на подгоночные параметры, подбираемые на основе сравнения расчета некоторых реперных соединений и экспериментальных данных. В этом случае решение уравнения Шредингера может быть значительно упрощено, так что это приводит к исключительно высокой вычислительной эффективности. Большинство полуэмпирических методов основываются на уравнениях Рутана. В этих уравнениях наибольшую сложность представляет расчет двухэлектронных молекулярных интегралов вида:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\mathbf{r}_{1})\phi_{\nu}(\mathbf{r}_{1})\frac{1}{\mathbf{r}_{12}}\phi_{\lambda}(\mathbf{r}_{2})\phi_{\sigma}(\mathbf{r}_{2})d\mathbf{r}_{1}d\mathbf{r}_{2}. \qquad (3.4.2.1)$$

Эти интегралы возникают на этапе задания фокиана и должны пересчитываться на каждом шаге процедуры самосогласования. Для базиса с К функциями возникают К<sup>4</sup>/8 различных интегралов, которые далее должны быть преобразованы к системе молекулярных координат

(«четырехиндексное преобразование», занимающее длительное время). Для системы большого размера (биомолекулы, многомолекулярные кластеры, фрагменты поверхности твердого тела) затраты на расчет интегралов становятся времяопределяющими. Один из путей решения этой проблемы – сократить число учитываемых в расчете интегралов на основе так называемого приближения нулевого дифференциального перекрывания (НДП, *Zero differential overlap, ZDO*). Оно состоит в том, что произведение всех различных орбиталей считается нулем:

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r})\varphi_{\nu}(\mathbf{r}) = 0$$
 для всех  $\mu \neq \nu$ . (3.4.2.2)

Это более строгое предположение, чем просто  $S_{\mu\nu} = 0$  для всех  $\mu \neq \nu$  (обычное условие ортогональности MO) и ведет к тому, что зануляются все двухэлектронные интегралы, за исключением ( $\mu\mu|\lambda\lambda$ ). Число интегралов для расчета растет как  $K^2/2$ , что гораздо меньше, чем в методе Хартри – Фока. Однако, такое приближение имеет серьезные недостатки: (1) результаты становятся зависящими от поворота молекулы в пространстве (вращательная неинвариантность решения) и (2) пренебрежение перекрыванием между химически связанными атомами может привести к сильной недооценке ковалентного связывания.

Для решения первой проблемы – неинвариатности – предложено так называемое приближение ППДП, полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (*Complete neglect of differential overlap*, *CNDO*), в котором интегралы ( $\mu\mu$ | $\lambda\lambda$ ) считаются независящими от типа орбиталей  $\phi_{\mu}$  и  $\phi_{\lambda}$ , то есть интегралы между орбиталями *s-, p-* и *d-*типа считаются одинаковыми (при условии равенства показателей их орбитальных экспонент). Наиболее известную реализацию такого приближения представляет метод CNDO/2. В этом методе используются и другие приближения, например, в расчет включаются только валентные орбитали атома. Электроны внутренних (остовных) орбиталей рассматриваются вместе с ядром как эффективный заряд, в котором движутся электроны валентных оболочек. Все интегралы между орбиталями одного атома оцениваются как постоянные параметры, величина которых находится из потенциалов ионизации атомов. В CNDO/2 и в большинстве других полуэмпирических методов, в отличие от неэмпирических методов и DFT, используется не гауссов, а слейтеровский базис атомных орбиталей, в котором радиальная часть атомной орбитали есть:

$$\varphi_{\lambda} = a_{\lambda} r^{n} \exp(-\zeta r). \qquad (3.4.2.3)$$

Здесь а<sub> $\lambda$ </sub> есть нормировочный коэффициент, г – расстояние от ядра. Величина  $\zeta$  (орбитальная экспонента) является подгоночным параметром, который, наряду с другими параметрами подбирается по экспериментальным данным. Кроме того, интегралы ( $\mu\mu|\lambda\lambda$ ) между орбиталями одного атома (они не зависят от структуры молекулы) также считаются постоянными параметрами и выбираются на основе воспроизведения потенциалов ионизации данного атома.

Несколько более последовательной схемой является приближение частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, ЧПДП (Intermediate neglect of differential overlap, INDO). В этом подходе, в отличие от CNDO, учитываются те двухэлектронные интегралы, которые включают вклады орбиталей с различным спином. В результате пренебрежение дифференциальным перекрыванием применяется только к одноатомным интегралам, которые параметризуются на основе потенциалов ионизации атомных спектров. Точность метода INDO при расчетах геометрических и электронных параметрах молекул обладает недостатками – отсутствием термодинамической параметризации и низкой точности при расчете энергетических характеристик. Частично эти недостатки были решены в модификации метода INDO - методе MINDO/3 (Modified INDO, version 3), однако сегодня и его возможности не удовлетворяют современным требованиям. Расчеты этими методами имеет смысл проводить только тогда, когда в других, более современных методах отсутствует необходимая параметризация, или в качестве сравнения с результатами других методов. Одним из современных вариантов является схема ZINDO, преимущество которой состоит в том, что она тщательно параметризована для воспроизведения данных электронной спектроскопии, включает в себя термодинамическую параметризацию, и, что наиболее ценно, позволяет рассчитывать соединения переходных элементов.

Наиболее последовательной полуэмпирической схемой на сегодняшний день является приближение пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (Neglect of diatomic differential overlap, NDDO). В этом приближении условие (3.4.2.3) накладывается только на те орбитали  $\mu$  и v, которые принадлежат различным атомам. Это приводит к тому, что обращаются в ноль только трех- и четырех-центровые интегралы ( $\mu$ v| $\lambda$ \sigma), то есть интегралы, орбитали  $\mu$ , v,  $\lambda$  или  $\sigma$  в которых принадлежат одновременно трем или четырем атомам.

Все двухцентровые интегралы ( $\mu_A v_A | \lambda_B \sigma_B$ ) между атомами A и B, а также все одноцентровые интегралы ( $\mu_A v_A | \lambda_A \sigma_A$ ) учитываются явно. При этом в большинстве расчетных схем, основанных на этом приближении, одноцентровые интегралы по-прежнему оцениваются из спектроскопических данных, а для расчета двухцентровых интегралов используются приближенные методы, основанные на мультипольном разложении межэлектронного потенциала. В результате время расчета по сравнению с неэмпирическими методами резко сокращается, а точность остается вполне сопоставимой с ними.

Наиболее известны три метода (о которых говорилось чуть выше), основанных на приближении NDDO: MNDO, PM3, AM1. Эти методы идеологически однотипны: они используют приближение NDDO, одноэлектронные интегралы параметризованы по атомным спектрам (параметры Олеари), для расчета двухэлектронных интегралов используется метод, основанный на мультипольном разложении двухэлектронных интегралов. В качестве подгоночных параметров рассматриваются орбитальные экспоненты, коэффициенты электронно-ядерных интегралов (резонансные интегралы) и коэффициенты атом-атомного отталкивания.

Параметры методов MNDO, AM1 и, особенно, PM3 тщательно подобраны по экспериментальным данным, включающим длины связи, валентные и двугранные углы, энтальпии образования, дипольные моменты и потенциалы ионизации молекул. Причем в случае PM3 использовался набор из более чем 400 реперных соединений. Все это приводит к тому, что точность этих расчетных схем значительно выше, чем их предшественников, практически для всех рассматриваемых величин. Геометрия молекул также хорошо воспроизводится. Типичная ошибка при расчете потенциалов ионизации – несколько десятых электрон-вольта, что составляет обычно не более 10% от экспериментальной величины. Наиболее же важное преимущество полуэмпирических методов – их высокая вычислительная эффективность, причем время расчета часто в десятки и сотни раз меньше, чем в случае неэмпирических методов и даже ТФП. Это позволяет проводить расчеты очень больших молекул, таких как белки, фрагменты поверхности твердого тела, например. Недостаток полуэмпирических методов – отсутствие атомных параметров для многих элементов таблицы Менделеева. В ряде случаев, однако, результаты полуэмпирических схем и сегодня оказываются предпочтительнее, чем результаты неэмпирических методов.

### Методы MNDO и MNDO-PM/3

Схема МNDO (МПДП – модифицированное приближение двухатомным перекрыванием) является полуэмпирическим вариантом NDDO (ПДДП – пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием), в котором условие НДП справедливо для всех АО  $\chi_{\mu}$  и  $\chi_{\lambda}$ , принадлежащих разным атомам. Полагаются равными нулю все трех- и четырехцентровые интегралы, а остаются двухцентровые интегралы различных типов.

Введем атомные орбитали  $\chi_{\mu}$  и  $\chi_{\nu}$ , принадлежащие атому A, и атомные орбитали  $\chi_{\sigma}$  и  $\chi_{\lambda}$ , принадлежащие атому B. Тогда матричные элементы гамильтониана:

$$\begin{split} F_{\mu\nu}^{AA} &= \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[ \langle \mu\nu | \mu'\nu' \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu' | \nu\nu' \rangle \right] + \\ &+ \sum_{B(\neq A)}^{(P \to \mathcal{A})} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_{B} \cdot \langle \mu\nu | s_{B}s_{B} \rangle \right], \end{split}$$
(3.4.2.4)  
$$F_{\mu\lambda}^{AB} &= \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle. \tag{3.4.2.5}$$

Эти матричные элементы содержат следующие члены:

 U<sub>µµ –</sub> энергии, представляющие сумму кинетической энергии электрона на орбитали χ<sub>µ</sub> и потенциальной энергии взаимодействия электрона с ядром для атома А; 2) двухэлектронные кулоновские и обменные одноцентровые интегралы:

$$\langle \mu \mu | \nu \nu \rangle = g_{\mu\nu}, \ \langle \mu \nu | \mu \nu \rangle = h_{\mu\nu};$$
 (3.4.2.6)

3) одноэлектронные остовные резонансные двухцентровые интегралы:

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} \left( \beta^{\rm A}_{\mu} + \beta^{\rm B}_{\lambda} \right) \cdot S_{\mu\lambda};$$

4)  $V_{\mu\nu,B} = -Z_B \cdot \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle$ , – потенциал, выражающий взаимодействие между электроном, распределенным по  $\chi_{\mu}\chi_{\nu}$  атома A и остовом атома B;

5) двухэлектронные двухцентровые интегралы отталкивания ( $\mu\nu \mid \lambda\sigma$ ).

Полная энергия системы задается выражением:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} E_{AB}^{N}, \qquad (3.4.2.7)$$

где  $E_{AB}^{N}$  – энергия отталкивания между остовами атомов A и B:

$$E_{AB}^{N}(MNDO) = Z_{A}Z_{B} \left( s_{A}s_{A} \left( s_{B}s_{B} \right) \times \left[ 1 + \exp\left(-\alpha_{A}R_{AB}\right) + \exp\left(-\alpha_{B}R_{AB}\right) \right], \qquad (3.4.2.8)$$

здесь  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  – эмпирические параметры для атомов A и B;  $s_A$ ,  $s_B$  – s- функции на атомах A и B.

В формуле (3.4.2.7) параметр H<sub>µv</sub> – это матричные элементы основного гамильтониана, которые имеют вид:

$$H_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} [-Z_{B} \cdot \langle \mu\nu | s_{B}s_{B} \rangle], \qquad (3.4.2.9)$$

$$H^{AB}_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} = \beta^{o(AB)}_{\mu\lambda} \cdot S^{AB}_{\mu\lambda}. \qquad (3.4.2.10)$$

Одноцентровые члены U<sub>µv</sub>, g<sub>µv</sub> и h<sub>µv</sub> вычисляются из экспериментальных спектроскопических данных.

Двухцентровые интегралы отталкивания  $\langle \mu \nu | \lambda \sigma \rangle$  представляют энергию взаимодействия между зарядовыми распределениями  $\chi_{\mu}\chi_{\nu}$  на атоме А и  $\chi_{\lambda}\chi_{\sigma}$  на атоме В. Они равны сумме всех взаимодействий между мультипольными моментами М<sub>hm</sub> этих двух распределений зарядов,  $\lambda$  – порядок мультипольного момента, m – его ориентация. Основываясь на классической концепции, интегралы отталкивания выражаются в терминах операторов мультиполь-мультипольных взаимодействий  $[M_{\lambda lm}^{A}, M_{\lambda 2m}^{B}]$ :

$$\langle \mu \nu | \lambda \sigma \rangle = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{m} \left[ M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B \right],$$
 (3.4.2.11)

$$\left[M_{l_1m}^{A}, M_{l_2m}^{B}\right] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f(R_{ij}), \qquad (3.4.2.12)$$

где i, j – точечные заряды взаимодействующих атомов A и B, R<sub>ij</sub> – расстояния между атомами. Функция f(R<sub>ij</sub>), входящая в это выражение, может выбираться разными способами, например, на основании аппроксимации Мата-га – Нишимото:

$$f(R_{ij}) = \left[R_{ij} + \left(\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B\right)^{-1}\right]^{-1}, \qquad (3.4.2.13)$$

где  $\rho_{\lambda}$  для каждого элемента является характеристикой монополя, диполя и квадруполя ( $\lambda = 0, 1, 2$ ).

МNDO обеспечивает ближайшее приближение к полной матрице Фока, так как сохраняет все двухцентровые выражения, включая одноатомные дифференциальные перекрывания. Двухцентровые отталкивания «электрон-электрон» и притяжения «остов-электрон» в MNDO показывают угловую зависимость соответствующих интегралов, благодаря возможным различным ориентациям высших мультиполей, что существенно там, где эффекты направления химической связи играют важную роль. Результаты расчетов большого числа молекул методом MNDO показывают, что средняя абсолютная ошибка для большинства свойств основного состояния уменьшается почти в 2 раза по сравнению с аналогичными расчетами методами MINDO/3 и CNDO/2. Метод MNDO-PM/3 отличается от MNDO только параметризацией интегралов взаимодействий и модифицированной формулой для остовного отталкивания:

$$E_{AB}^{N}(PM/3) = E_{AB}^{N}(MNDO) + \frac{Z_{A}Z_{B}}{R_{AB}} \cdot \left(\sum_{i=1}^{2} a_{i}^{A} \exp\left[b_{i}^{A} \cdot \left(R_{AB} - c_{i}^{A}\right)^{2}\right] + \left(3.4.2.14\right) + \sum_{i=1}^{2} a_{i}^{B} \exp\left[b_{i}^{B} \cdot \left(R_{AB} - c_{i}^{B}\right)^{2}\right]\right),$$

где  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ,  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  – эмпирические параметры, зависящие от типа атомов.

## 3.5. Приближение MNDO для циклической системы

Ранее метод ЦКЛ использовался для расчета электронного строения периодических структур в рамках расчетных схем типа расширенного метода Хюкеля, Вольфсберга – Гельмгольца, СNDO или MINDO/3. В данной работе ЦКЛ-подход развивается на базе более современной квантово-химической полуэмпирической расчетной схемы MNDO-PM/3 [22–24], причем последовательно проводится учет электростатического взаимодействия ЦКЛ-РЭЯ с остатком (вокруг РЭЯ): по ионной составляющей РЭЯ «встраивается» в периодическую систему. Получается модель циклического кластера, «встроенного в твердое тело». Предлагаемая модель предназначена для расчетов периодических ионно-ковалентных систем [25, 26].

В общем случае МО РЭЯ  $\{\phi\}$  строятся на базисе канонических атомных орбиталей (АО)  $\{\chi\}$  s-, p- и d-типа:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} , \qquad (3.5.1)$$

где  $C_{\mu i}$  – коэффициенты разложения МО по базису атомных орбиталей.

Матричные элементы одноэлектронного гамильтониана (оператора Хартри – Фока – Рутана F) для РЭЯ в приближении MNDO в базисе канонических АО имеют вид:

$$\begin{split} F_{\mu\nu}^{AA} &= \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[ \left\langle \mu\nu \left| \mu'\nu' \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mu\mu' \left| \nu\nu' \right\rangle \right] + \right. \\ &\left. + \sum_{B(\neq A)}^{(P) \ni \Re} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \left\langle \mu\nu \left| \lambda\sigma \right\rangle - Z_B \cdot \left\langle \mu\nu \left| s_B s_B \right\rangle \right] \right], \end{split}$$

$$\begin{aligned} &\left. F_{\mu\lambda}^{AB} &= \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \cdot \left\langle \mu\nu \left| \lambda\sigma \right\rangle \right], \end{aligned}$$

$$(3.5.2)$$

где  $\mu$ ,  $\mu'$ ,  $\nu$ ,  $\nu'$  – канонические AO s-, p-, d-типа на атоме A;  $\lambda$ ,  $\sigma$  – AO на атоме B ( $\neq$ A); Z<sub>B</sub> – заряд остова атома B;  $\delta_{\mu\nu}$  – символ Кронекера; s<sub>B</sub> – AO s-типа на атоме B; P<sub>µν</sub> – элементы матрицы плотности – порядков связей **P**:

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i} n_{i} \cdot C_{\mu i}^{*} \cdot C_{\nu i} , \qquad (3.5.4)$$

где n<sub>i</sub> – заселенность i-ой MO (сумма по занятым MO).

В формуле (3.5.2) U<sub>µµ</sub> – остовный диагональный матричный элемент, который представляет собой сумму кинетической энергии электрона на µ-АО атома А и потенциальную энергию притяжения к остову атома А:

$$U_{\mu\mu} = \left\langle \mu \right| - \frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \left| \mu \right\rangle, \qquad (3.5.5)$$

где V<sub>A</sub> – потенциал остова атома А. Величины U<sub>µµ</sub> подбираются на основе данных атомной спектроскопии.

Величина  $\beta_{\mu\lambda}$  в (3.5.3) представляет собой двухцентровой одноэлектронный остовный резонансный интеграл, который в методе MNDO задается в виде:

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} \left( \beta_{\mu}^{o(A)} + \beta_{\lambda}^{o(B)} \right) \cdot S_{\mu\lambda}^{AB}, \qquad (3.5.6)$$

где  $S_{\mu\lambda}$  – интегралы перекрывания между  $\mu$ -AO атома A и  $\lambda$ -AO атома B,  $\beta_{\mu}^{o(A)}$  и  $\beta_{\lambda}^{o(B)}$  – одноцентровые параметры.

В формулах (3.5.2) и (3.5.3) <µµ' | vv'> и <µv | µ'v'> – одноцентровые интегралы электронного отталкивания, из которых отличны от нуля только кулоновские и обменные интегралы <µµ | vv> и <µv | µv> соответственно; <µv |  $\lambda \sigma$ > – двухцентровые интегралы электронного отталкивания. Интегралы электронного отталкивания <µv |  $\lambda \sigma$ > в базисе канонических орбиталей представляют собой энергию кулоновского взаимодействия между зарядовыми распределениями  $\chi_{\mu}\chi_{\nu}$  на атоме А и  $\chi_{\lambda}\chi_{\sigma}$  на атоме В:

$$<\mu\nu|\lambda\sigma>=\iint\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_{\lambda}(2)\chi_{\sigma}(2)d\mathbf{r}_{1}d\mathbf{r}_{2},\qquad(3.5.7)$$

( $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  – совокупность пространственных координат первого и второго электронов соответственно). Эти интегралы апроксимируются формулами, описывающими соответствующие мультиполь-мультипольные взаимодействия.

В рамках модели циклического кластера проводится MNDO-PM/3-расчет в каноническом базисе системы, представляющей собой РЭЯ, на которую накладываются ЦГУ. В качестве примера рассмотрим одномерную периодическую структуру: линейную цепочку, в которой чередуются атомы A и B:

$$A_7'' - B_8'' - A_1 - B_2 - A_3 - B_4 - A_5 - B_6 - A_7 - B_8 - A_1' - B_2' -$$
  
 $\uparrow - - - P \Im R - - - \uparrow$ 

В качестве РЭЯ рассмотрим четыре элементарные ячейки (в каждую ЭЯ входят два атома А и В). В состав РЭЯ входят 8 атомов. Вектор трансляции переводит исходную РЭЯ в РЭЯ, атомы которых отмечены штрихами.

Наложение ЦГУ на МО РЭЯ сводится к тому, что двухцентровые интегралы типа  $S_{\mu\lambda}$  (интегралы перекрывания) и  $\langle \mu \nu | \lambda \sigma \rangle$  в (3.5.2) и (3.5.3) (обозначим их  $\Theta(A, B)$ ) вычисляются для каждой пары атомов A и B в пределах наперед заданного радиуса взаимодействия  $R_0$ , то есть на расстоянии  $R_{AB} \leq R_0$ ; если для пары атомов  $A \in PЭЯ$  и  $B \in PЭЯ$  значение  $R_{AB} > R_0$ , а вектор трансляции РЭЯ

$$\mathbf{t} = \alpha \mathbf{t_1} + \beta \mathbf{t_2} + \gamma \mathbf{t_3}, \qquad (3.5.8)$$

( $\mathbf{t}_1$ ,  $\mathbf{t}_2$ ,  $\mathbf{t}_3$  – базисные векторы трансляции РЭЯ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  пробегают значения 0, 1, -1) переводит атом В  $\in$  РЭЯ в атом В'  $\notin$  РЭЯ такой, что  $R_{AB'} \leq R_0$ , то в качестве интеграла  $\Theta(A, B)$  рассчитывается  $\Theta(A, B')$ .

Радиус взаимодействия зависит от размеров РЭЯ: минимальное значение  $R_0$  соответствует учету взаимодействий атома A с ближайшими соседями; максимальное  $R_0$  должно быть не больше половины длины наименьшего из векторов  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ .

# Учет электростатического взаимодействия кластера с кристаллохимическим окружением

В модели кластера, «встроенного в твердое тело», учитываются ионные взаимодействия РЭЯ со всеми атомами остатка твердого тела. С этой целью снимаются циклические граничные условия (ЦГУ) по ионной составляющей взаимодействия и непосредственно вычисляются электростатические взаимодействия каждого атома  $A \in PЭЯ$  со всеми атомами В бесконечной системы (то есть как с  $B \in PЭЯ$ , так и с  $B \notin PЭЯ$ ). Для этого в (3.5.2) сумму  $\sum_{B(\neq A)}^{(P \to S)}$  следует заменить на  $\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)}$ . Тогда

матричные элементы (3.5.2) и (3.5.3) примут вид:

$$\begin{split} F_{\mu\nu}^{AA} &= \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[ \left\langle \mu\nu | \mu'\nu' \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mu\mu' | \nu\nu' \right\rangle \right] + \\ &+ \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \left\langle \mu\nu | \lambda\sigma \right\rangle - Z_{B} \cdot \left\langle \mu\nu | s_{B}s_{B} \right\rangle \right], \end{split}$$
(3.5.9)  
$$F_{\mu\lambda}^{AB} &= \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \cdot \left\langle \mu\nu | \lambda\sigma \right\rangle.$$
(3.5.10)

Для того, чтобы осуществить суммирование по бесконечному кристаллу в (3.5.9), пространство вокруг каждого атома A разбивается на две области (I и II), независимо от того, где A находится – внутри или на границе РЭЯ. Область I вокруг атома A включает только те атомы B, расстояние до которых от A меньше  $R_0$  (то есть  $R_{AB} \le R_0$ ) – радиуса взаимодействия атома A с окружающими его атомами B ( $\neq$ A).

Величина  $R_0$  зависит от размеров РЭЯ. Минимальная область I должна включать атомы ближайших к A соседей. Другими словами область I представляет собой сферу радиуса  $R_0$ , в центре которой находится атом A. Область II включает все остальные атомы бесконечного твердого тела, для которых  $R_{AB} > R_0$ .

В результате сумма по бесконечному кристаллу в матричном элементе  $F^{AA}_{\mu\nu}$ , обозначенная через  $W^{A}_{\mu\nu}$ , будет состоять из двух частей  $W^{A}_{\mu\nu}$  (I) и  $W^{A}_{\mu\nu}$  (II), которые содержат суммирование по области I и II:

$$\begin{split} W_{\mu\nu}^{A} &= \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu \,|\, \lambda\sigma \rangle - Z_{B} \cdot \langle \mu\nu \,|\, s_{B}s_{B} \rangle \right] = \\ &= W_{\mu\nu}^{A}(I) + W_{\mu\nu}^{A}(II) = \\ &= \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu \,|\, \lambda\sigma \rangle - Z_{B} \cdot \langle \mu\nu \,|\, s_{B}s_{B} \rangle \right] + \\ &+ \sum_{B(\neq A)}^{(II)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu \,|\, \lambda\sigma \rangle - Z_{B} \cdot \langle \mu\nu \,|\, s_{B}s_{B} \rangle \right] . \end{split}$$
(3.5.11)

В пределах области I – сферы радиуса  $R_0$  – вокруг каждого атома A (включая граничные) все интегралы в сумме  $W^A_{\mu\nu}(I)$  вычисляются в соответствии со схемой MNDO. Это так называемое приближение «точного» учета всех взаимодействий в пределах сферы радиуса  $R_0$ .

Дальнейшие приближения модели встроенного ЦКЛ связаны с вычислением суммы по области II  $W^{A}_{\mu\nu}$ (II). Основная трудность суммирования заключается в бесконечности ряда  $W^{A}_{\mu\nu}$ (II) и невозможности вычислить двухцентровые интегралы, включающие атомы, один из которых не входит в РЭЯ. Однако для достаточно больших расстояний  $R_{AB}$  для  $A \in I$  и  $B \in II$  двухатомные интегралы можно вычислить, применяя асимптотические формулы разложения. В [23, 24] приведены выражения для вычисления двухцентровых интегралов отталкивания. Асимптотическая зависимость интегралов отталкивания показывает, что только кулоновские интегралы медленно убывают с ростом расстояния R<sub>AB</sub>. В базисе s- и p-орбиталей имеется 10 таких интегралов из общего числа двуцентровых интегралов (их всего 22) [23]. Кулоновские интегралы <µµ| $\lambda\lambda$ > при больших R<sub>AB</sub> убывают с ростом R<sub>AB</sub> по закону R<sub>AB</sub><sup>-1</sup> уже при R<sub>AB</sub> ~ 3.5 ÷ 4.0 Å. Остальные интегралы убывают быстрее, чем R<sub>AB</sub><sup>-1</sup>, поскольку представляют собой взаимодействия между мультипольными моментами высших порядков [16, 220]. Например, обменные интегралы <sp<sub>\alpha</sub>|sp<sub>\alpha</sub> >~ R<sub>AB</sub><sup>-3</sup>, где  $\alpha \equiv x$ , y, z, а интегралы <p<sub>\alpha</sub>p<sub>\alpha</sub>p<sub>\alpha</sub>p<sub>\alpha</sub> p<sub>\alpha</sub> p<sub>\alpha</sub> z >  $u < p_x p_y |p_x p_y > y$ бывают как R<sub>AB</sub><sup>-5</sup>, где  $\pi \equiv x$ , y.

Таким образом, в сумме  $W^{A}_{\mu\nu}(II)$  вида (3.5.11) целесообразно сохранить только те интегралы двухатомного электронного отталкивания, которые убывают не быстрее, чем  $R^{-1}_{AB}$ . К таковым относятся кулоновские интегралы типа  $\langle \mu\mu|\lambda\lambda \rangle$ , поэтому только их и целесообразно учесть в сумме  $W^{A}_{\mu\nu}(II)$ . Делая для членов в  $W^{A}_{\mu\nu}(II)$  подстановку  $(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \cdot \delta_{\mu\nu} \cdot \delta_{\lambda\sigma}$ , можно получить выражение для суммы  $W^{A}_{\mu\nu}(II)$  в приближении кулоновского взаимодействия:

$$W_{\mu\nu}^{A}(II) = \delta_{\mu\nu} \cdot \sum_{B(\neq A)}^{(II)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \delta_{\lambda\sigma} - Z_{B} \cdot \langle \mu\mu | S_{B}S_{B} \rangle \right] . (3.5.12)$$

Для  $R_{AB} > R_0$  интегралы двухатомного кулоновского отталкивания между атомом  $A \in P\Im S$  и атомом  $B \in II$  в (3.5.12) можно заменить асимптотической формулой:

$$<\mu\mu|\lambda\lambda>\approx R_{AB}^{-1} \ \varkappa<\mu\mu|s_Bs_B>\approx R_{AB}^{-1}.$$
 (3.5.13)

После подстановки (3.5.13) в (3.5.12) и сворачивания суммы по  $\lambda$  и  $\sigma$ , получается приближенная формула для вычисления  $W^{A}_{\mu\nu}(II)$ :

$$W_{\mu\nu}^{A}(II) \approx \delta_{\mu\nu} \cdot \sum_{B(\neq A)}^{(II)} \left( \frac{1}{R_{AB}} \left[ \sum_{\lambda}^{(B)} P_{\lambda\lambda} - Z_{B} \right] \right) = -\delta_{\mu\nu} \cdot \sum_{B(\neq A)}^{(II)} \frac{q_{B}}{R_{AB}}, (3.5.14)$$

где  $q_B = Z_B - P_B -$ заряд на атоме B,  $P_B = \sum_{\lambda}^{(B)} P_{\lambda\lambda}$  – полная заселенность на

атоме В. Таким образом, бесконечная сумма по всем двухцентровым электрон-электронным взаимодействиям сводится к бесконечной сумме по решетке кулоновских взаимодействий между атомами в приближении точечных зарядов. Причем в рассматриваемом приближении  $W^{A}_{\mu\nu}(II) = 0$ , если  $\mu \neq \nu$ , то есть отличны от нуля только члены  $W^{A}_{\mu\mu}(II)$  в диагональных матричных элементах  $F^{AA}_{\mu\mu}$ .

Для расчета W<sup>A</sup><sub>µµ</sub>(II) в виде (3.5.14) используем следующий прием. К бесконечной сумме по области II добавим и вычтем сумму V<sup>(I)</sup><sub>A</sub> по области I точечных кулоновских взаимодействий:

$$V_{A}^{(I)} = -\sum_{B(\neq A)}^{(I)} \frac{q_{B}}{R_{AB}}.$$
 (3.5.15)

В результате получим выражение для суммы по области II в виде:

$$W_{\mu\mu}^{A}(II) = \left[ -\sum_{B}^{(II)} \frac{q_{B}}{R_{AB}} - \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \frac{q_{B}}{R_{AB}} \right] - V_{A}^{(I)} =$$

$$= -\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_{B}}{R_{AB}} - V_{A}^{(I)} = V_{A}^{(\infty)} - V_{A}^{(I)},$$
(3.5.16)

где

$$V_{A}^{(\infty)} = -\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_{B}}{R_{AB}}$$
(3.5.17)

представляет собой потенциал Маделунга в точке A, создаваемый всеми атомами бесконечного кристалла, V<sub>A</sub><sup>(I)</sup> – маделунговский потенциал в точке A, создаваемый только теми атомами, которые находятся в области I. Потенциал V<sub>A</sub><sup>(I)</sup> вычисляется суммированием в явном виде по формуле (3.5.15). Методы вычисления потенциала  $V_A^{(\infty)}$  детально разработаны в теории твердого тела [27–30].

Таким образом, задача учета электростатического взаимодействия РЭЯ с кристаллическим окружением сводится к задаче вычисления молекулярных интегралов между атомами в области I, вычисления суммы V<sub>A</sub><sup>(I)</sup> и классической задаче расчета потенциала Маделунга.

Для расчета потенциала Маделунга (3.5.17) Браунгтон [31] предложил следующую эмпирическую формулу для бинарных кристаллов (то есть содержащих два типа атомов), которая хорошо согласуется с численными значениями констант Маделунга (выражение в круглых скобках):

$$V_{A}^{(\infty)} = -\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_{B}}{R_{AB}} \cong \frac{q_{A}}{R_{AB}^{o}} \left( 1.89 - \frac{1}{k_{B}} \right), \qquad (3.5.18)$$

где R<sup>o</sup><sub>AB</sub> – минимальное расстояние между атомами A и B, k<sub>B</sub> – координационное число атома B (ближайшего к A), q<sub>A</sub> – заряд на атоме A.

Сложнее дело обстоит с кристаллами, содержащими более двух типов атомов. В этом случае необходимо учитывать потенциалы Маделунга, создаваемые в местах локализации атомов, которые окружены двумя или более типами соседей. Чтобы формулу Браунгтона (3.5.18) [32] модифицировать для подобных ситуаций,  $V_A^{(\infty)}$  следует вычислять как сумму вкладов, создаваемых всеми типами атомов  $B_C$ , которые отличны от A:

$$V_{A}^{(\infty)} = -\sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_{B}}{R_{AB}} \cong \frac{q_{A}}{k_{A}} \sum_{B_{C}=1}^{k_{A}} \frac{1}{R_{AB_{C}}^{o}} \left(1.89 - \frac{1}{k_{B_{C}}}\right), \quad (3.5.19)$$

где R $^{o}_{AB_{C}}$  – минимальное расстояние между атомами A и B<sub>C</sub>, k<sub>B<sub>C</sub></sub> – координационное число атома B<sub>C</sub>, индекс C нумерует различные атомы B, ближайшие к A, k<sub>A</sub> – координационное число атома A, q<sub>A</sub> – заряд на атоме A. Суммирование ведется по ближайшим к A соседям, то есть по атомам первой координационной сферы.

Необходимо отметить, что при переходе к кристаллу, содержащему два типа атомов,  $R_{AB_c}^{o}$  и  $k_{B_c}$  будут одинаковыми для всех ближайших соседей, и формула (3.5.19) сведется к (3.5.18).

Окончательно матричные элементы оператора Хартри – Фока – Рутана для модели встроенного ЦКЛ с учетом потенциала Маделунга в форме (3.5.19) будут иметь вид [33]:

$$\begin{split} F_{\mu\nu}^{AA} &= \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(A)} P_{\mu'\nu'} \cdot \left[ \left\langle \mu\nu |\mu'\nu' \rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mu\mu' |\nu\nu' \right\rangle \right] + \\ &+ \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \left\langle \mu\nu |\lambda\sigma \right\rangle - Z_{B} \cdot \left\langle \mu\nu |s_{B}s_{B} \right\rangle \right] + \\ &+ \delta_{\mu\nu} \left[ V_{A}^{(\infty)} - V_{A}^{(I)} \right], \end{split}$$
(3.5.20)

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\nu\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle.$$
(3.5.21)

В результате получаем систему, которую можно назвать моделью ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК).

Сохранение ЦГУ для ковалентной (включающей обменное взаимодействие) составляющей двухцентровых взаимодействий соответствует выполнению условий при вычислении S<sub>µλ</sub> и <µv|λσ>.

### Полная энергия ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера

Для проведения оптимизации геометрии системы и расчета энергетического профиля различных процессов (межмолекулярных взаимодействий между цепями полимеров, адсорбции молекул на поверхности кристалла и др.) необходимо корректно рассчитывать энергию системы с учетом «эффекта встроенности» ЦКЛ по ионной составляющей взаимодействия с остатком бесконечной системы (кристаллохимическим окружением кластера).

Пусть E<sub>0</sub> – энергия внутриатомных и межатомных взаимодействий внутри РЭЯ, Е' – энергия взаимодействия РЭЯ с остатком системы, состоящей из большого числа N РЭЯ. Тогда энергия системы, приходящаяся на одну РЭЯ, выразится:

$$E = \frac{1}{N}E_{N} = \frac{1}{N} \cdot \left[ NE_{0} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} E_{ij} \right], \qquad (3.5.22)$$

где Е<sub>іі</sub> – энергия взаимодействия между і-ой и ј-ой РЭЯ [34].

Для расчета геометрических характеристик (оптимизации геометрии) изучаемых твердотельных объектов в рамках рассматриваемой модели получим выражение для полной энергии ИВ-КЦК. Для этого матрицу Фока F разобьем на части:

$$F = F_0 + W,$$
 (3.5.23)

где  $F_0$  – часть фокиана, в одноатомных матричных элементах которого отсутствуют члены двухатомного ионного взаимодействия:

$$(\mathbf{F}_{0})_{\mu\nu}^{\mathbf{A}\mathbf{A}} = \delta_{\mu\nu}\mathbf{U}_{\mu\mu} + \sum_{\mu',\nu'}^{(\mathbf{A})}\mathbf{P}_{\mu'\nu'}\cdot\left[\left\langle\mu\nu|\mu'\nu'\right\rangle - \frac{1}{2}\left\langle\mu\mu'|\nu\nu'\right\rangle\right], \qquad (3.5.24)$$

$$(F_0)^{AB}_{\mu\lambda} = F^{AB}_{\mu\lambda}.$$
 (3.5.25)

Аналогично остовный гамильтониан **H**, который в приближении MNDO имеет следующий вид:

$$H_{\mu\nu}^{AA} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu} + \sum_{B(\neq A)}^{\infty} \left[ -Z_B \cdot \left\langle \mu\nu \middle| s_B s_B \right\rangle \right], \qquad (3.5.26)$$

$$H^{AB}_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} = \beta^{o(AB)}_{\mu\lambda} \cdot S^{AB}_{\mu\lambda}, \qquad (3.5.27)$$

разобьем на части:

$$H = H_0 + T. (3.5.28)$$

Матрица **H**<sub>0</sub> содержит одноцентровые взаимодействия остовного гамильтониана и двухцентровые ковалентные взаимодействия:

$$(H_0)^{AA}_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} U_{\mu\mu}, \qquad (3.5.29)$$

$$(H_0)^{AB}_{\mu\lambda} = H^{AB}_{\mu\lambda}.$$
 (3.5.30)

Все двухцентровые ионные взаимодействия в фокиане выделим отдельно в матрицу **W**, элементы которой имеют вид:

$$W_{\mu\nu}^{A} = \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \left[ \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - Z_{B} \cdot \langle \mu\nu | s_{B}s_{B} \rangle \right].$$
(3.5.31)

Выделенная из остовного гамильтониана **H** матрица **T** с учетом взаимодействия РЭЯ с кристаллическим окружением включает элементы, соответствующие двуцентровым ионным взаимодействиям:

$$T_{\mu\nu}^{A} = -\sum_{B(\neq A)}^{\infty} Z_{B} \cdot \langle \mu\nu | s_{B}s_{B} \rangle.$$
(3.5.32)

После такого разбиения все одноцентровые и неионные (то есть ковалентные и обменные) двухцентровые взаимодействия внутри РЭЯ будут давать вклад Е<sub>0</sub> в полную энергию Е кластера, который определяется выражением:

$$E_{0}(P\Im R) = \frac{1}{2} Sp[P(F_{0} + H_{0})] = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}((F_{0})_{\mu\nu} + (H_{0})_{\mu\nu}). \quad (3.5.33)$$

Все ионные двухцентровые взаимодействия внутри РЭЯ и ионные взаимодействия РЭЯ с кристаллическим окружением войдут в полную энергию кластера в виде E<sup>ion</sup>:

$$E^{\text{ion}} = \frac{1}{2} \operatorname{Sp}[\mathbf{P}(\mathbf{W} + \mathbf{T})] + \sum_{A}^{(P \ni \mathcal{A})} \sum_{B(>A)}^{\infty} E_{AB}^{N} =$$
  
=  $\frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} (W_{\mu\nu} + T_{\mu\nu}) + \sum_{A}^{(P \ni \mathcal{A})} \sum_{B(>A)}^{\infty} E_{AB}^{N}$ . (3.5.34)

В (3.5.33) и (3.5.34)  $\mu$  и  $\nu$  – нумеруют  $A_0$  атомов РЭЯ (базисные  $A_0$ ). Величина  $E_{AB}^N$  представляет собой энергию остов-остовного взаимодействия и в приближении схем MNDO и PM/3 имеет вид:

$$E_{AB}^{N}(MNDO) = Z_{A}Z_{B} \langle s_{A}s_{A} | s_{B}s_{B} \rangle \cdot [1 + \exp(-\alpha_{A}R_{AB}) + \exp(-\alpha_{B}R_{AB})], \qquad (3.5.35)$$

$$E_{AB}^{N}(PM/3) = E_{AB}^{N}(MNDO) + \frac{Z_{A}Z_{B}}{R_{AB}} \cdot \left(\sum_{i=1}^{2} a_{i}^{A} \exp\left[b_{i}^{A} \cdot \left(R_{AB} - c_{i}^{A}\right)^{2}\right] + \frac{2}{1}a_{i}^{B}\exp\left[b_{i}^{B} \cdot \left(R_{AB} - c_{i}^{B}\right)^{2}\right]\right), \qquad (3.5.36)$$

где  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ,  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  – эмпирические параметры, зависящие от типа атомов.

Энергию Е<sup>ion</sup> можно представить также в виде:

$$E^{\text{ion}} = \sum_{A}^{(P \supset R)} \sum_{B(>A)}^{(\infty)} E_{AB}^{\text{ion}}, \qquad (3.5.37)$$

где Е<sub>AB</sub><sup>ion</sup> – двухцентровые ионные составляющие полной энергии, которые в приближении схемы MNDO имеют вид:

$$E_{AB}^{ion} = E_{AB}^{V} + E_{AB}^{J} + E_{AB}^{N}.$$
(3.5.38)

Здесь  $E_{AB}^{V}$  – вклад в  $E_{AB}^{ion}$  энергии притяжения электронов к остову:

$$E_{AB}^{V} = \sum_{\mu}^{(A)} \sum_{\nu}^{(A)} P_{\mu\nu} \cdot \left[ -Z_{B} \cdot \langle \mu\nu | s_{B}s_{B} \rangle \right] + \sum_{\lambda}^{(B)} \sum_{\sigma}^{(B)} P_{\lambda\sigma} \cdot \left[ -Z_{A} \cdot \langle \lambda\sigma | s_{A}s_{A} \rangle \right], \qquad (3.5.39)$$

Е <sub>АВ</sub> – вклад в Е <sub>АВ</sub> энергии отталкивания между электронами:

$$E_{AB}^{J} = \sum_{\mu,\nu}^{(A)} \sum_{\lambda,\sigma}^{(B)} P_{\mu\nu} \cdot P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle, \qquad (3.5.40)$$

Е<sup>N</sup><sub>AB</sub> – вклад в Е<sup>ion</sup> энергии отталкивания между атомными остовами, определяемый (3.5.35) или (3.5.36).

Разбивая сумму 
$$\sum_{B(>A)}^{(\infty)}$$
 в (3.5.37) на сумму по РЭЯ  $\sum_{B(>A)}^{(PЭЯ)}$  и сумму по

остальным атомам бесконечного кристалла  $\sum_{B(>A)}^{(out)}$ , заменяя суммирова-

ние по B(>A) суммированием по всем B( $\neq$ A) и переходя затем от бесконечного ряда к суммам по области I (R<sub>AB</sub><R<sub>0</sub>) и II (R<sub>AB</sub>>R<sub>0</sub>), получим:

$$E^{\text{ion}} = \sum_{A}^{(P \ni \Re)} \sum_{B(>A)}^{(P \ni \Re)} E^{\text{ion}}_{AB} + \sum_{A}^{(P \ni \Re)} \sum_{B(>A)}^{(\text{out})} E^{\text{ion}}_{AB} = E^{\text{ion}}_{1} + E^{\text{ion}}_{2} + E^{\text{ion}}_{3}, (3.5.41)$$

где  $E_1^{ion}$ ,  $E_2^{ion}$  и  $E_3^{ion}$  имеют вид:

$$E_{1}^{\text{ion}} = \sum_{A}^{(P \ \Im \Re} \sum_{B(\neq A)}^{(I)} E_{AB}^{\text{ion}}, \qquad (3.5.42)$$

$$E_{2}^{\text{ion}} = \sum_{A}^{(P \ \Im \Re} \sum_{B(\neq A)}^{(II)} E_{AB}^{\text{ion}}, \qquad (3.5.43)$$

$$E_{3}^{\text{ion}} = -\frac{1}{2} \sum_{A}^{(P \ni \Re)} \sum_{B(\neq A)}^{(P \ni \Re)} E_{AB}^{\text{ion}} . \qquad (3.5.44)$$

Энергии  $E_1^{ion}$  и  $E_3^{ion}$  вычисляются в явном виде согласно схеме MNDO (3.5.36), (3.5.38)–(3.5.40).  $E_2^{ion}$  содержит суммирование по атомам, не принадлежащим РЭЯ. Тем не менее бесконечный ряд (3.5.43) можно вычислить. Для этого в выражениях (3.5.36), (3.5.37), (3.5.39), (3.5.40) необходимо оставить только те интегралы двухатомного электронного отталкивания, которые убывают не быстрее, чем  $R_{AB}^{-1}$ (к таковым относятся кулоновские интегралы типа  $<\mu\mu|\lambda\lambda>$ ). Затем формулы (3.5.35), (3.5.36), (3.5.39), (3.5.40) для  $A \in I$  и  $B \in II$  можно преобразовать к виду:

$$E_{AB}^{V} = -\left[P_{A} \cdot Z_{B} + P_{B} \cdot Z_{A}\right] \cdot R_{AB}^{-1}, \qquad (3.5.45)$$

— 131 —

$$E_{AB}^{J} = P_A \cdot P_B \cdot R_{AB}^{-1}, \qquad (3.5.46)$$

$$E_{AB}^{N} = Z_{B} \cdot Z_{A} \cdot R_{AB}^{-1}$$
 (3.5.47)

После подстановки этих выражений в (3.5.37) получается окончательная формула для  $E_2^{ion}$ :

$$E_{2}^{\text{ion}} = \sum_{A}^{(P \ni \mathcal{A})} \sum_{B(\neq A)}^{(II)} \left[ -P_{A} \cdot Z_{B} - P_{B} \cdot Z_{A} + P_{A} \cdot P_{B} + Z_{A} \cdot Z_{B} \right] \cdot R_{AB}^{-1} =$$

$$= \sum_{A}^{(P \ni \mathcal{A})} q_{A} \sum_{B(\neq A)}^{(II)} \frac{q_{B}}{R_{AB}} = \sum_{A}^{(P \ni \mathcal{A})} q_{A} \cdot \left( \sum_{B(\neq A)}^{(\infty)} \frac{q_{B}}{R_{AB}} - \sum_{B(\neq A)}^{(I)} \frac{q_{B}}{R_{AB}} \right) = (3.5.48)$$

$$= \sum_{A}^{(P \ni \mathcal{A})} q_{A} \cdot \left( -V_{A}^{(\infty)} + V_{A}^{(I)} \right),$$

где  $P_A$  и  $P_B$  – полные заселенности на атоме A и B,  $q_A$ ,  $q_B$  – заряды на атомах A и B,  $V_A^{(I)}$  и  $V_A^{(\infty)}$  – потенциалы Маделунга, создаваемые в точке A только атомами, входящими в область I и всеми атомами кристалла, соответственно.

В итоге, полная энергия ионно-встроенного КЦК с учетом соотношений (3.5.22) и (3.5.23) имеет следующий вид:

$$E = E_{0} + \frac{1}{2}E^{ion} = \frac{1}{2}Sp[\mathbf{P}(\mathbf{F}_{0} + \mathbf{H}_{0})] + \frac{1}{2}E^{ion} =$$

$$= \frac{1}{2}Sp[\mathbf{P}(\mathbf{F}_{0} + \mathbf{H}_{0})] + \frac{1}{2}[E_{1}^{ion} + E_{2}^{ion}] =$$

$$= \frac{1}{2}Sp[\mathbf{P}(\mathbf{F}_{0} + \mathbf{H}_{0})] + \frac{1}{2}\sum_{A}^{(P\Im\Re)} \left[\sum_{B(\neq A)}^{(I)} E_{AB}^{ion} + q_{A} \cdot \left(-V_{A}^{(\infty)} + V_{A}^{(I)}\right)\right].$$
(3.5.49)

Это выражение для энергии ИВ-КЦК как функции геометрических параметров системы можно использовать для оптимизации геометрии моделируемого объекта, построения поверхности потенциальной энергии, отвечающей различным элементарным процессам, для вычисления энергетических профилей элементарных процессов, вычисления барьеров переходов между стационарными состояниями и т. п.

### Характеристики зонной структуры твердых тел в модели ИВ-КЦК

Разработанная теория ИВ-КЦК позволяет получить основные энергетические характеристики зонной структуры твердых тел.

Ширина валентной зоны  $\Delta E_v$  определяется как разность между энергиями верхнего заполненного одноэлектронного уровня  $\varepsilon$ (B3MO) и нижнего вакантного уровня  $\varepsilon_1$ , соответствующего дну зоны проводимости:

$$\Delta E_{v} = \varepsilon(B3MO) - \varepsilon_{1}. \qquad (3.5.50)$$

Центр тяжести валентной зоны  $\varepsilon^{v}$  представляет собой среднее значение одноэлектронных энергий { $\varepsilon$ }, составляющих данную зону, и определяется выражением [34]:

$$\varepsilon^{\rm v} = \frac{1}{\rm N} \sum_{\rm i} \varepsilon_{\rm i} , \qquad (3.5.51)$$

где N – число заполненных одноэлектронных состояний (по ним проводится суммирование).

Более корректным способом определения энергии оптического перехода электрона между основным и возбужденным состояниями является расчет разности соответствующих полных энергий. В этом приближении ширина запрещенной щели  $\Delta E_g$  вычисляется по формуле синглет-триплетного электронного перехода [35]:

$$\Delta E_{g} = \varepsilon_{j} - \varepsilon_{i} - J_{ij} , \qquad (3.5.52)$$

где J<sub>ij</sub> – кулоновский интеграл в базисе молекулярных орбиталей, который выражается через интегралы электронного отталкивания в базисе канонических атомных орбиталей [36]:

$$J_{ij} = \sum_{\mu,\nu} \sum_{\lambda,\sigma} C_{\mu i} \cdot C_{\nu i} \cdot C_{\lambda j} \cdot C_{\sigma j} \langle \mu \nu \, | \, \lambda \sigma \rangle.$$
(3.5.53)

Плотность электронных состояний для кластерных моделей рассчитывается по формуле, предложенной Мессмером [37]:

$$T(\varepsilon) = \sum_{\mu} \sum_{i} \frac{\left|C_{\mu i}\right|^{2}}{\sqrt{2\pi\sigma^{2}}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_{i})^{2}}{2\sigma^{2}}\right), \qquad (3.5.54)$$

где  $\varepsilon$  – текущее значение энергии, величина  $\sigma$  = 0.003  $\Delta E_v$  характеризует ширину «размазывания» уровней с энергиями  $\varepsilon_i$ .

— 133 —

# 3.6. Первопринципные методы расчета

Наиболее удобным, с точки зрения квантовой химии, является такой метод расчета структуры и свойств молекул, который использовал бы информацию только о конфигурации электронных оболочек атомов, составляющих систему.

*Ab initio*, то есть первопринципные методы, из-за высокой сложности расчета в них применяются некоторые приближения, которые не позволяют применить эти методы к любым системам. При этом точность расчета в большинстве случаев довольно высока [38].

Термин – *ab initio* – фактически именует одно из направлений современной теоретической физики твердого тела. Означает совокупность физических приближений, процедур вычисления и оптимизации, используемых для расчета электронных и фононных спектров с целью нахождения термодинамических и кинетических характеристик материала, таких как коэффициент теплового расширения, электрическая проводимость и другие. Первыми из серьезных достижений в этом направлении можно считать концепцию самосогласованного поля и уравнения Хартри и их прямые уточнения, уравнения Хартри – Фока. Эти уравнения с различными вариациями являются основой вычислительных методов в квантовой химии.

В последнее время все большее распространение в физике твердого тела приобретают методы *ab initio* расчетов, основанные на использовании метода *функционала плотности*. Достоинством расчетов из первых принципов является точное описание атомного взаимодействия с учетом квантовых эффектов. Недостатком – невозможность расчета за разумное время систем с достаточно большим числом атомов (на практике редко более 100) [39].

К основным методам расчета из первых принципов можно отнести следующие:

- метод Хартри Фока и его дальнейшие развития;
- метод функционала электронной плотности.

### Теория функционала плотности

Компьютерное моделирование в настоящее время приобрело общенаучный характер и применяется практически во всех исследованиях.

Разработан метод моделирования на основе теории функционала плотности (ТФП, англ. – DTF). Согласно этой теории, все электронные свойства системы, включая энергию, могут быть получены из электронной плотности (без знания волновых функций). Применяют два типа ТФП: приближение локальной плотности и приближение локальной спиновой плотности. Электронная плотность – мера «плотности» электронного облака в данном месте, плотность вероятности присутствия электронов.

Функция определена во всем пространстве. Интеграл от электронной плотности по всему пространству дает полное число электронов. Кинетическая энергия электронов описывается явно в приближении независимых частиц, классическая часть потенциальной энергии описывается по закону Кулона. Обмен и электронная корреляция учитываются приближенно.

Электронная корреляция – эффект, обусловленный мгновенным кулоновским отталкиванием между электронами (стремлением электронов «избежать друг друга»). Его учет приводит к более низкому значению полной энергии системы. Указанный эффект не учитывается в методе Хартри – Фока. Изменение энергии, вызванное этими мгновенными кулоновскими взаимодействиями, называется энергией корреляции:

$$E_{\text{корреляц}} = E_{\text{точн}} - E_{X\Phi} < 0.$$

Учет электронной корреляции особенно важен при исследовании эффектов, зависящих от возбужденных состояний или плохо описываемых в однодетерминантном приближении. Расчеты по ТФП требуют меньше компьютерного времени, чем вычисления другими неэмпирическими методами, позволяя рассчитывать характеристики молекулярных систем с большим количеством атомов. Основное отличие ТФП от методов *ab intio* состоит в том, что система описывается не волновой функцией (ВФ), а электронной плотностью  $\rho(r)$ , определяемой как:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int ... \int \left| \Phi_{e} \right|^{2} d\sigma_{1} d\sigma_{2} ... d\sigma_{N} . \qquad (3.6.1)$$

Здесь  $\Phi_e$  – многоэлектронная ВФ системы,  $\sigma_i$  – совокупность спиновых и пространственных координат электронов, N – число электронов. Таким образом,  $\rho(\mathbf{r})$  есть функция только трех пространственных координат г точки, в которой  $\rho(\mathbf{r})$  дает вероятность обнаружения какого-либо из электронов молекулы. Ее можно рассматривать как плотность «электронного газа», образующего «электронное облако» молекулы.

Практическое применение  $T\Phi\Pi$  – это две теоремы, доказанные Хоэнбергом и Коном в 1964 г. и обобщенные затем несколькими авторами. Первая теорема (теорема Хоэнберга – Кона) утверждает, что любое свойство основного состояния данной системы описывается только электронной плотностью  $\rho(\mathbf{r})$  (и, таким образом, не требует знания волновой функции). Важно подчеркнуть, что эта теорема доказана только для основного состояния молекулы и, строго говоря,  $T\Phi\Pi$  не является точной теорией для возбужденных состояний. Вторая теорема устанавливает вариационный принцип в  $T\Phi\Pi$ : если  $E_0$  – точная энергия основного состояния, то для любой другой электронной плотности  $\rho$ , которая может быть и приближением к истинной электронной плотности основного состояния, выполняется соотношение  $E[\rho] \ge E_0$ . Это утверждение, как и в методах, основанных на волновой функции, дает метод нахождения  $E_0$  и соответствующей плотности.

Если любое свойство основного состояния молекулы может быть выражено через ρ, то электронная энергия в ТФП есть:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \qquad (3.6.2)$$

Здесь Т[ρ] – кинетическая энергия, V<sub>en</sub>[ρ] – потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий, V<sub>ee</sub>[ρ] – энергия межэлектронных взаимодействий, которую можно записать в виде:

$$V_{ee}[\rho] = V_{Coul}[\rho] + V_{xc}[\rho]). \qquad (3.6.3)$$

— 136 —

Здесь  $V_{Coul}[\rho]$  – энергия кулоновского взаимодействия электронов, а  $V_{xc}[\rho]$  – так называемая обменно-корреляционная энергия, то есть та часть потенциальной энергии взаимодействия электронов между собой, которая учитывает обменный член в методе ХФ и корреляционную энергию.

Функционалы Т[р],  $V_{en}[\rho]$  и  $V_{Coul}[\rho]$  могут быть найдены точно, аналогично методу Хартри – Фока. Наиболее простой способ этого представляет собой *метод Кона* – Шэма. В этом методе р представляется как сумма вкладов отдельных электронов, описывающихся некими вспомогательными самосогласованными орбиталями (орбиталями Кона – Шэма, *Kohn* – *Sham (KS) orbitals*):

$$\rho[\mathbf{r}] = \sum_{i=1}^{N_{orb}} |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2.$$
 (3.6.4)

Подчеркнем, что хотя орбитали Кона – Шэма  $\psi_i$  аналогичны орбиталям Хартри – Фока, они не тождественны им, поскольку оператор энергии для их нахождения включает другие компоненты энергии, в том числе корреляционную энергию. Компоненты энергии есть:

$$T[\rho] = 2\sum_{i=1}^{N_{orb}} \left( \int \psi_i \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i \right) dr \right), \qquad (3.6.5)$$

$$V_{en}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{orb}} \left( \int \psi_i \left( -\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \psi_i \right) dr \right), \qquad (3.6.6)$$

$$V_{\text{Coul}}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{j>1}^{N_{\text{orb}}} \iint \psi_i(r_1) \psi_i(r_2) \frac{Z_A}{r_{iA}} \psi_i(r_1) \psi_i(r_2) dr_1 dr_2.$$
(3.6.7)

Для обменно-корреляционного потенциала  $V_{xc}[\rho]$ , однако, точное представление не известно и требуется введение дополнительных приближений. Наиболее простое из них, как говорилось выше, – так называемое приближение локальной плотности (*Local density approximation*, *LDA*). Его основная идея состоит в том, что  $V_{xc}[\rho]$  есть энергия, зависящая от локальных свойств однородного электронного газа. Под локальностью какого-то свойства в данной точке понимается его зависимость от  $\rho$  только в данной точке. Например, кулоновская энергия локальна, так как ее величина зависит только от координат электронов в данной точке, а обменная энергия в методе Хартри – Фока – нелокальная, так как зависит от плотности электронов не во всем пространстве. В приближении локальной плотности:

$$V_{xc}[\rho] = \int dr \,\rho(r) \, E_{xc}[\rho(r)] \qquad (3.6.8)$$

Обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа  $E_{xc}[\rho(r)]$  известна в достаточно хорошем приближении благодаря работам в области атомной физики. В большинстве случаев используются ее численные приближения в виде таблиц или приближенные формулы. С учетом этого обменно-корреляционный член может быть рассчитан для любой пробной или точной плотности  $\rho$ , что делает возможным проведение процедуры минимизации (самосогласования) энергии и нахождения орбиталей Кона – Шэма.

Метод LDA может быть сформулирован и для открытооболочечных (но невырожденных) систем в основном состоянии. Для этого вводится отдельная плотность для каждой компоненты спина и соответствующие спин-орбитали Кона – Шэма. В такой формулировке метод обычно называют приближение локальной спиновой плотности (Local spin density approximation, LSDA).

Точность метода Кона – Шэма может быть улучшена путем введения поправки в функционал, которая бы зависела не только от плотности в данной точке, но и от градиента этой плотности. Таким образом, хотя функционал и остается локальным, он начинает учитывать и изменение плотности в пространстве. Такой подход называется обобщенным градиентным приближением (*Generalized gradient approximation, GGA*):

$$V_{xc}[\rho] = \int dr \,\rho(r) \, E_{xc}\left[\rho(r), \frac{d\rho(r)}{dr}\right].$$
(3.6.9)

Точность GGA намного выше, чем LDA, поскольку градиент частично учитывает нелокальность электронных взаимодействий. Вычислительные затраты, однако, остаются практически прежними, поскольку зависимость от градиента вводится в предопределенную величину – обменно-корреляционную энергию. По этой причине большинство современных вариантов ТФП основаны именно на приближении GGA. Сама обменно-корреляционная энергия, как уже было сказано, точно не известна и существуют большое число моделей для ее описания. Различные варианты формулы (3.6.8) и (3.6.9) приводят, таким образом, к различным вариантам ТФП. Говорят, что ТФП используется с различными функционалами. Наиболее известные и широко используемые среди них функционалы Бекке – Пердью (ВР), Пердью – Ванга (РW91), Бекке – Ли – Янга – Парра (BLYP) и Пердью – Берке – Эрнцерхофа (PBE).

Часто вид обменно-корреляционный функционал разбивается на обменную и корреляционную компоненты, причем для каждой компоненты используется свой приближенный функционал. В большинстве случаев их можно комбинировать независимо друг от друга, выбирая один из обменных функционалов и добавляя корреляционный функционал. Физически это означает, что исследователь использует различные приближенные модели для описания обменной и корреляционной энергии.

Отметим, что во многих случаях нелокальная обменная энергия описывается локальным обменным функционалом. Такое упрощение не может не привести к погрешностям. Для того чтобы бороться с ними, было предложено включать в  $V_{xc}$  точный Хартри-Фоковский обменный оператор, рассматривая его как одну из моделей для описания обменной энергии.

Оказалось, что такой способ дает значительный выигрыш в точности, особенно, если комбинировать его с некоторыми другими обменными функционалами. В результате появилось семейство так называемых параметрических функционалов, среди которых наиболее известен B3LYP – функционал, включающий три компоненты обменного функционала (точный Хартри-Фоковский обменный оператор, функционал Бекке и функционал Слейтера, а корреляционная часть представляет собой комбинацию функционалов Ли – Янга – Парра (LYP) и Воско – Вилка – Нусара (VWN).

Особенностью этого подхода является то, что три обменные компоненты берутся с весовыми коэффициентами, подобранными на основе сравнения с экспериментальными данными. В результате подход приобретает черты полуэмпирического метода, за что часто подвергается критике. Несмотря на это оказывается, что его точность в большинстве случаев значительно выше, чем в случае методологически «чистых» функционалов. По-видимому, это является следствием того, что обменная энергия по своей природе нелокальна и любые попытки свести ее к локальным функционалам приводят к погрешностям, включение же Хартри-Фоковского обмена позволяет учесть эту нелокальность. Платой за лучшую точность является увеличение времени расчета (который требует расчета обменных интегралов), в результате чего по времени расчета функционал B3LYP уступает большинству других функционалов.

В настоящее время появилось большое число новых функционалов, точность которых приближается к точности B3LYP, а в ряде случаев и превосходит его. Следует упомянуть функционал OLYP (комбинация обменного функционала OPTX и корреляционного LYP), функционал Хампрехта – Коэна – Тозера – Хэнди (HCTH) и уже упоминавшийся функционал PBE.

Как только обменно-корреляционный потенциал задан, решение методом ТФП проводится путем решения уравнений Кона – Шэма:

$$\hat{E}_{KS}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \qquad (3.6.10)$$

где оператор Кона – Шэма  $\hat{E}_{KS}$  определяется в соответствии с вариационным принципом, как:

$$\hat{\mathbf{E}}_{\mathrm{KS}} = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{\mathrm{m}} \frac{Z_{\mathrm{m}}}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}|} + \int \mathrm{d}\mathbf{r} \left[ \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}|} + \frac{\delta V_{\mathrm{xc}}}{\delta \rho} \right].$$
(3.6.11)

Как только система (3.6.10) задана, процедура ее решения полностью аналогична процедуре самосогласования метода Хартри – Фока. Разлагая  $\psi_i$  по орбиталям атомного базиса, можно записать уравнения для коэффициентов МО С<sub>ij</sub>, то есть уравнения, аналогичные уравнениям Рутана.

Тот факт, что в ТФП не требуется расчет обменных интегралов и не нужны специальные методы для уточнения корреляционной энергии, приводит к тому, что по вычислительной эффективности ТФП становится одним из наиболее предпочтительных методов. Использование ТФП позволяет рассчитывать большие молекулярные системы (включающие десятки и сотни, а иногда и тысячи атомов) с затратами, сравнимыми с методом Хартри – Фока, а по точности значительно превосходящей его.

Важный недостаток ТФП при расчетах основного состояния состоит в том, что эта теория учитывает энергию корреляции только для небольшого диапазона возбуждений. Этого достаточно для описания свойств свободных молекул. Можно утверждать, что ТФП значительно недооценивает дисперсионные взаимодействия на больших расстояниях и не может применяться для описания слабосвязанных систем. Интересно, что свойства комплексов с водородной связью воспроизводятся ТФП очень хорошо. Причина этого состоит в том, что водородная связь – это, прежде всего не корреляционный, а электростатический эффект. ТФП, как правило, занижает энергии переходных состояний слабополярных молекул, в том числе органических. Это занижение составляет обычно около 5 ккал/моль. Следует, однако, помнить, что переходные состояния часто включают состояния, которые не описываются ковалентно-связанной ВФ, и применение к ним ТФП означает попытку описания возбужденных или вырожденных состояний. В целом ТФП имеет превосходное соотношение точности и вычислительных затрат, что делает этот метод исключительно полезным средством квантово-химического исследования [40].

На практике метод Кона – Шэма может быть применен несколькими различными способами, в зависимости от цели исследования. В расчетах для физики твердого тела до сих пор широко используется приближение локальной плотности вкупе с базисом плоских волн. Для расчетов электронной структуры молекул требуются более сложные выражения для функционалов. Так, большое число приближенных функционалов для расчета обменно-корреляционного взаимодействия было развито для задач химии. Некоторые из них противоречат приближению пространственно однородного электронного газа, но тем не менее, в пределе при переходе к электронному газу должны сводиться к приближению локальной плотности.

Для расчетов физических задач наиболее часто применяется, уточненная обменная модель PBE, однако известно, что она приводит к ошибкам в калориметрических параметрах, будучи приложенной к расчетам молекул в газовой фазе. В расчетах квантовой химии одним из распространенных является вид обменного функционала, называемый BLYP. Еще более широко распространено приближение B3LYP, которое основано на гибридном функционале, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри – Фока [41].

В целом текущее состояние метода теории функционала плотности таково, что невозможно оценить погрешность расчета, не сравнивая его результаты с другими подходами или с результатами экспериментов [42].

# Список литературы к главе 3

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М. : Наука, 1978. 79 с.

2. Губанов В. А., Курмаев Э. З., Ивановский А. Л. Квантовая химия твердого тела. М. : Наука, 1984. 304 с.

3. Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. М. : Химия, 1974. 240 с.

4. Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л. : ЛГУ, 1982. 280 с.

5. Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига : Зинатне, 1983. 287 с.

6. Эварестов Р. А., Смирнов В. А. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л. : ЛГУ, 1987. 375 с.

7. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю. Р. Закис, Л. Н. Канторович, Е. А. Котомин, В. Н. Кузовков, И. А. Тале, А. Л. Шлюгер. Рига : Зинатне, 1991. 382 с.

8. Жидомиров Г. М., Михейкин И. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемсорбции и поверхностных структур // Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР. Сер. Строение молекул и химич. связь. М. : ВИНИТИ, 1984. Т.9. 161 с.

9. Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига : Зинатне, 1983. 287 с.

10. Эварестов Р. А., Смирнов В. А. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л. : ЛГУ, 1987. 375 с.

11. Захаров И. П., Литинский А. О., Балявичус М. З. Последовательный учет кулоновского взаимодействия в квантовохимических расчетах моделей твердого тела // Теоретическая и экспериментальная химия. 1982. Т. 18, № 1. С. 16–24.

12. Жидомиров Г. М., Михейкин И. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемсорбции и поверхностных структур // Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР. Сер. Строение молекул и химич. связь. М. : ВИНИТИ, 1984. Т. 9. 161 с.

13. Жидомиров Г. М., Шлюгер А. Л., Канторович Л. Н. Современные модели теории хемосорбции. // Современные проблемы квантовой химии в теории межмолекулярных взаимодействий и твердых тел. Л. : Наука, 1987. С. 225–282.

14. Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л. : ЛГУ, 1982. 280 с.

15. Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube / L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J. P. Issi, J. P. Heremans, C. H. Oik, L.Stockman, C.Van Haesendonck and Y. Bruynseraede // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 479.

16. Zunger A. // Ann. Soc. Brux. 1975. Vol. 85. P. 231.

17. Zunger A. // Phys. Rev. B - Solid State. 1975. Vol. 11. P. 2378.

18. Perkins P.G., Steward J.J. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 980. Vol. 76. P. 520.

19. Evarestov R.A., Petrashen M.I., Ledovskaya E.M. The translational symmetry in the molecular models of solids // Phys. Status Solid. B. 1975. Vol. 68. P. 453.

20. Панкратов, А. Н. Квантовохимический подход к предсказанию физико-химических свойств замещенных катионов фенилдиазония / А. Н. Панкратов, О. И. Железко // Бутлеровские сообщения. Химия и компьютерное моделирование. 2002. Т. 13, № 8. С. 13–24.

21. Padma Kumar P. Ionic conduction in the solid state / P Padma Kumar, S Yashonath // J. Chem. Sci. 2006. Vol. 118, № 1. P. 135–154

22. Войтюк А.А. Применение метода MNDO для исследования свойств и реакционной способности молекул // Журнал структурной химии. 1988. Т. 29, № 1. С. 138–162.

23. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 4899–4906.

24. Dewar M. J. S., Thiel W. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation // Theoret. Chem. Acta. 1977. Vol. 46. P. 89–104.

25. Литинский А. О., Лебедев Н. Г., Запороцкова И. В. Модель ионновстроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах. // Журнал физической химии. 1995. Т. 69, № 1. С. 189.

26. Запороцкова И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград : Изд-во Волгогр. гос. ун-та. 2009. 490 с.

27. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи : пер. с англ. М. : Мир, 1983. Т. 1. С. 381.

28. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи : пер. с англ. М. : Мир, 1983. Т. 2. 332 с.

29. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М. : Мир, 1979. Т. 1. 400 с.

30. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М. : Мир, 1979. Т. 2. 424 с.

31. Buckytubes and derivatives: their growth and implications for buckyball formation / Dravid V. P., Lin X., Wang Y., Wang X. K., Yee A., Ketterson J. B, Chang R. P. H. // Science. 1993. Vol. 259. P. 1601–1604.

32. Brounghton I. O., Bagus P. S. A study of Madellung potential effects in the ESGA spectra of the metal in oxides // J. Elect. Spectr. Related Phenom. 1980. Vol. 20, № 44. P. 261–280.

33. Литинский А. О., Лебедев Н. Г., Запороцкова И. В. Модель ионновстроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах. // Журнал физической химии. 1995. Т. 69, № 1. С. 189.

34. Chadi D. J., Cohen M. L. Special point in the Brillouin zone // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8, № 12. P. 5747.

35. Левин А.А. Введение в квантовую химию твердого тела. М. : Химия, 1974. 240 с.

36. Губанов В. А.: Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М. : Наука, 1976. 219 с.

37. Messmer R. P. The nature of the surfase chemical bond. Amsterdam, 1977. P. 53.

38. Chelikowsky J. R., Louie S. G. Quantum theory of real materials // Ed. Quantum Theory of Real Materials. Boston : Kluwer Press, 1996. P. 1–423.
39. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел : пер. с англ. М. : Мир, 1978. 664 с.

40. Игнатов С. К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности : учеб.метод. пособие. Ч. 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности. Н. Новгород : Изд-во НГУ, 2006. 82 с.

41. Koch W., Holthausen M. A Chemist's Guide to Density Functional Theory // Weinheim : Wiley-VCH, 2002. P. 19–28.

42. Теория неоднородного электронного газа / Н. Марч [и др.]. М. : Мир, 1987. 259 с.

#### Глава 4

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ППАН

# 4.1. Полуэмпирические исследования структуры монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

Как отмечалось в главе 2, в результате пиролиза полиакрилонитрила формируется графитоподобная слоевая структура. Важным свойством полимера является тенденция к внутримолекулярным реакциям в течение термической обработки через соседние нитрильные группы с образованием циклических структур с сопряженной системой связи (рис. 4.1.1).



Рис. 4.1.1. Схема образования циклических структур с сопряженной системой связи при термической обработке полиакрилонитрила

Были выполнены теоретические исследования, позволившие определить наиболее корректную геометрическую модель ППАН, с использованием полуэмпирических методов MNDO, PM3 и метода функционала плотности (с функционалами B3LYP, PBE). Предполагалось, что полимер состоит из плоских гексагональных структур, а содержание азота в системе зависит от условий пиролиза [1–5]. Была исследована структура ППАН в приближении одного слоя. Расстояние между атомами в слое составляет 1,4 Å. Рассмотрены три возможных варианта монослоя пиролизованного ПАН, содержащие различное количество атомов азота и атомов водорода поверхности полимера (рис. 4.1.2–4.1.4): 1) монослой варианта 1 содержит 20 % атомов азота и 0 % атомов водорода; 2) монослой варианта 2 содержит 22,8 % атомов азота и 1,4 % атомов водорода; 3) монослой варианта 3 содержит 22,8 % атомов азота и 5,7 % атомов водорода (от общего числа атомов в слое). Проведенные квантово-химические расчеты выявили геометрические и электронно-энергетические особенности этих структур. Результаты расчетов энергии связи для трех различных вариантов монослоя пиролизованного ПАН представлены в таблице 4.1.1. Установлено, что для структур полимера вариантов 2 и 3 наблюдается искривление поверхности монослоя, что свидетельствует о возможности образования скрученных структур пиролизованного ПАН и открывает новые перспективы его дальнейшего использования.



Рис. 4.1.2. Модель варианта 1 монослоя пиролизованного ПАН: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку (после оптимизации параметров)

— 147 —



Рис. 4.1.3. Модель варианта 2 монослоя пиролизованного ПАН:

а – вид сверху; б – вид сбоку (после оптимизации параметров)



Рис. 4.1.4. Модель варианта 3 монослоя пиролизованного ПАН: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку (после оптимизации параметров)

Сравнение энергий связи показало, что энергетически более выгодным соединением является ППАН варианта 1. Это можно объяснить менее напряженным состоянием слоя, сохранившим свою планарность (как показали расчеты с оптимизацией параметров). Однако, поскольку разница энергий невелика, возможно устойчивое существование всех трех предложенных вариантов монослоя пиролизованного ПАН. Для дальнейших исследований нами был использован вариант 1 геометрической модели ППАН.

Таблица 4.1.1

№ варианта	Полуэмпирические методы		Методы функционала плотности		
	MNDO	PM3	B3LYP	PBE	
1	7,55	7,69	7,44	8,14	
2	7,4	7,85	7,42	7,95	
3	7,28	7,84	7,1	7,61	

## Энергии связи для трех вариантов монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

Результаты расчета энергий граничных орбиталей  $E_{B3MO}$  и  $E_{HBMO}$ , ширины запрещенной щели  $\Delta E_g$  и ширины валентной зоны  $\Delta E_v$  приведены в таблице 4.1.2. Анализ результатов обнаружил, что ширина запрещенной щели практически одинакова для трех различных вариантов структуры полимера.

Следует отметить, что расчеты, выполненные в рамках модели молекулярного кластера (МК), дают качественно правильную картину, однако МК не может дать правильную количественную оценку параметров системы из-за того, что длинную полимерную цепочку моделируют существенно ограниченным кластером. Таким образом, чтобы точно определить тип проводимости ППАН были выполнены расчеты запрещенной зоны С использованием ширины модели ионновстроенного ковалентно-циклического кластера (ИВ-КЦК). Полученные значения ширины запрещенной щели (см. табл. 4.1.2) позволяют считать ППАН полупроводником. Этот результат хорошо согласуется с имеющимися на сегодняшний день экспериментальными данными.

Расчеты показывают, что уровни молекулярных орбиталей ППАН группируются в зоны. На рисунке 4.1.5 представлены одноэлектронные энергетические спектры для трех предложенных вариантов структуры

полимера, рассчитанные на основе модели молекулярного кластера с использованием схемы MNDO. На графиках выделяются валентная зона и зона проводимости, разделенные запрещенной зоной  $\Delta E_g$ . Как видно из рисунков, величина запрещенной щели и положения нижней вакантной и верхней заполненной орбиталей практически не изменяются для всех вариантов ППАН.

Таблица 4.1.2

#### Энергетические характеристики пиролизованного полиакрилонитрила, рассчитанные с использованием моделей молекулярного (МК) и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров (ИВ-КЦК) и методов MNDO и РМЗ

Метод ј	Метод расчета Вариант ППАН		Е <sub>взмо</sub> , эВ	Е <sub>нвмо</sub> , эВ	$\Delta E_{g}$ , $\Im B$
МК	MNDO	1	-6,94	-3,58	3,36
		2	-6,55	-2,86	3,69
		3	-6,93	-3,39	3,54
	PM3	1	-6,86	-3,45	3,41
		2	-6,35	-2,90	3,45
		3	-6,72	-3,37	3,35
ИВ-КЦК	MNDO	1	-4,93	-4,13	0,80
		2	-4,89	-3,52	1,37
		3	-5,07	-3,78	1,29



Рис. 4.1.5. Одноэлектронные энергетические спектры пиролизованного полиакрилонитрила, рассчитанные методом МК:

*1* – монослой ППАН вариант 1; 2 – монослой ППАН вариант 2;
 3 – монослой ППАН вариант 3

### 4.2. MNDO-исследование структуры двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила

Как отмечалось выше, в результате пиролиза полиакрилонитрила формируется графитоподобная слоевая структура. Поэтому представляет интерес рассмотрение структуры двухслойного ППАН [6-8]. Расстояние между слоями полимера по аналогии с графитом можно выбрать равным 3,4 Å. Возможны два варианта расположения слоев друг относительно друга: а) слои симметричны друг другу; б) один слой смещен относительно другого. Можно рассмотреть продольный и поперечный сдвиги и, соответственно, способы взаимного расположения слоев: 1) один слой расположен точно над другим; 2) один слой смещен относительно другого на 1/2 гексагона; 3) один слой смещен на 3/4 гексагона относительно другого; 4) один слой смещен на 1 гексагон относительно другого. Все предложенные способы изображены на рисунках 4.2.1 и 4.2.2. Связи атомов верхнего и нижнего слоя полимера обозначены соответственно сплошными и пунктирными линиями. Были выполнены MNDO-расчеты всех предложенных способов взаимного расположения слоев в двухслойном ППАН, рассматривались три типа двухслойной структуры, отличающиеся атомным составом слоев (пункт 4.1).

Выполненные исследования позволили установить геометрические особенности структур двухслойного ППАН для всех вариантов и способов сдвига, зарядовые распределения в них, а также вычислить энергии связи систем. Установлено, что для всех вариантов двухслойного ППАН наблюдается искривление слоев: края приближаются друг к другу, а центры слоев отдаляются, что свидетельствует о возможности образования тубулярных и фуллереноподобных структур на основе ППАН (см. рис. 4.2.3). Энергетически более выгодной является структура, в которой слои сдвинуты друг относительно друга на ½ гексагона (вариант 2, продольный и поперечный сдвиги). Но поскольку разница энергий связи невелика, можно предполагать устойчивое существование всех предложенных вариантов 1–4 (см. табл. 4.2.1). Значение ширины запрещенной зоны зависит от положения слоев друг относительно друга (табл. 4.2.2), при этом максимальное значение  $\Delta E_g$  наблюдается при сдвиге слоев на ½ гексагона (продольный и поперечный сдвиги), минимальное значение  $\Delta E_g - y$  симметричной структуры (без сдвига слоев). Для этих структур на рисунке 4.2.4 приведены одноэлектронные энергетические спектры. Для остальных вариантов структуры двух-слойного ППАН спектры подобны.

Таблица 4.2.1

	Энергия связи, эВ						
Величина	Вариант сдвига		Типы ПАН				
смещения		ПАН 1	ПАН 2	ПАН 3			
0	Продольный	7,65	7,58	7,50			
0	Поперечный	7,65	7,58	7,50			
1/4	Продольный	7,63	7,60	7,58			
1/4	Поперечный	7,64	7,62	7,53			
1/2	Продольный	7,76	7,75	7,65			
1/2	Поперечный	7,8	7,78	7,66			
2/4	Продольный	7,66	7,60	7,54			
5/4	Поперечный	7,68	7,64	7,57			
1	Продольный	7,65	7,67	7,5			
1	Поперечный	7,60	7,69	7,56			

#### Энергия связи для трех типов двухслойного ППАН

Таблица 4.2.2

#### Энергетические характеристики двухслойного ППАН (вариант 1)

Вариант	Величина	Е <sub>взмо</sub> , эВ	Е <sub>нвмо</sub> , эВ	$\Delta E_{g}, \Im B$	$\Delta E_{v}$
сдвига	смещения				
продольный	0	-6,32	-4,26	2,06	44,27
	1/4	-6,22	-4,04	2,18	43,46
	1/2	-6,76	-4,30	2,46	44,03
	3/4	-6,29	-4,14	2,15	43,38
	1	-6,31	-4,25	2,06	44,19
поперечный	0	-6,32	-4,26	2,06	44,27
	1/4	-6,87	-4,51	2,36	44,92
	1/2	-7,02	-3,81	3,21	43,46
	3/4	-6,69	-4,46	2,23	45,03
	1	-6,58	-4,27	2,31	44,22



Рис. 4.2.1. Конфигурация взаимного расположения слоев пиролизованного полиакрилонитрила при продольном сдвиге:

a – без сдвига;  $\delta$  – со сдвигом на ¼ гексагона; e – со сдвигом на ½ гексагона; c – со сдвигом на ¾ гексагона



Рис. 4.2.2. Конфигурация взаимного расположения слоев пиролизованного полиакрилонитрила при поперечном сдвиге:

a – без сдвига;  $\delta$  – со сдвигом на ¼ гексагона; e – со сдвигом на ½ гексагона; c – со сдвигом на ¾ гексагона;  $\partial$  – со сдвигом на 1 гексагон



PC PC PC PC PC



Рис. 4.2.3. Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила после оптимизации параметров



Рис. 4.2.4. Одноэлектронные энергетические спектры двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила (вариант 1), рассчитанные методом МК:

1 – без сдвига слоев; 2 – продольный сдвиг на ½ гексагона;
 3 – поперечный сдвиг на ½ гексагона

— 154 —

## 4.3. Исследование процесса переноса вакансий по поверхности монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

Одной из интересных задач является исследование свойств ППАН с вакансиями (так называемыми V-дефектами). Такие дефекты изменяют локальную геометрию слоя и, следовательно, его электронное состояние. Поверхность материала с вакансиями, как правило, состоит из углеродных гексагонов и появляющихся пента- и гептагонов (топологические дефекты), что может привести к деформации поверхности. Однако возможны такие взаимные конфигурации дефектов, при которых симметрия системы не изменится. В данном пункте представлены результаты исследования электронной структуры пиролизованного полиакрилонитрила варианта 1 с вакансиями. Выполнены полуэмпирические расчеты молекулярного кластера выбранного типа полимера. Исследованы процессы переноса вакансий по поверхности монослоя, рассчитаны основные энергетические характеристики процессов.

# 4.3.1. Электронная структура монослоя пиролизованного полиакрилонитрила с вакансиями

Исследована электронная структура полимера, содержащего вакансию, с использованием расчетных схем MNDO и PM3 и модели молекулярного кластера. V-дефект располагался в середине кластера чтобы исключить влияние граничных эффектов. Рассматривались два типа дефекта: 1) так называемый  $V_N$ -дефект, когда из структуры удаляется атом азота; 2)  $V_c$ -дефект, когда из структуры удаляется атом углерода. Интерес представляет не только наличие вакансии на поверхности слоя, но и сам процесс ее образования. Для моделирования этого процесса поверхностный атом углерода или азота отдалялся от поверхности полимера с шагом 0,1 Å. Энергетическая кривая, описывающая этот процесс, представлена на рисунке 4.3.1.1. Оптимизировались только геометрические параметры атомов, находящихся вблизи дефекта. Атомы ближайшего окружения вакансии обладали тремя степенями свободы, позволяющими им смещаться из положений равновесия в процессе оптимизированных расчетов. Результаты расчетов основных электронноэнергетических характеристик представлены в таблице 4.3.1.1. Энергия формирования дефекта была рассчитана по формуле:

$$E_{d} = E_{\Pi\Pi AH} - (E_{\mu e\varphi} + E_{x})$$

где Е<sub>ппан</sub> – энергия идеального монослоя полимера, Е<sub>деф</sub> – энергия структуры с вакансией, Е<sub>x</sub> – энергия атома углерода или азота.

Сравнение результатов, представленных в таблице 4.3.1.1, с характеристиками бездефектной структуры показало следующее. Значения энергии нижней вакантной орбитали Е<sub>нвмо</sub> практически не зависят от наличия вакансионного дефекта на поверхности полимера и остаются приблизительно одинаковыми для всех типов структур. Следует отметить некоторое увеличение значения энергии верхней занятой молекулярной орбитали Е<sub>взмо</sub> при наличии дефекта и соответствующего увеличения ширины запрещенной щели. Таким образом, введение вакансии в структуру слоя позволяет изменять физические свойства исследуемого материала.





1 – для атома углерода; 2 – для атома азота

Построенные одноэлектронные энергетические спектры (рис. 4.3.1.2) наглядно продемонстрировали различие между двумя типами структуры ППАН с дефектами V<sub>N</sub> и V<sub>c</sub>.

Геометрический анализ структуры с дефектом показывает, что атомы поверхности смещаются из своих первоначальных стационарных положений в направлении локализации вакансии (см. рис. 4.3.1.3). Анализ зарядового перераспределения установил, что атомы ближайшего окружения вакансии изменяют свои заряды. Это свидетельствует о том, что электронная плотность локализуется в области V-дефекта, что, в свою очередь, ведет к изменению поляризации всего монослоя ППАН и изменению его физических свойств (см. табл. 4.3.1.2).



Рис. 4.3.1.2. Одноэлектронные энергетические спектры монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, рассчитанные в рамках модели молекулярного кластера:

l-структура без дефекта; 2-структура с  $V_{\rm c}$ -дефектом; 3-структура с  $V_{\rm N}$ -дефектом



Рис. 4.3.1.3. Кластер монослоя пиролизованного полиакрилонитрила с дефектом поверхности:

а – без оптимизации параметров; б – после оптимизации параметров

Таблица 4.3.1.1

#### Энергетические характеристики монослоя пиролизованного полиакрилонитрила с вакансией, рассчитанные в рамках модели молекулярного кластера

Тип вакансии	$E_{B3MO_{2}}$ $\Im B$	Е <sub>нвмо</sub> , эВ	E <sub>d</sub> , эВ	$\Delta E_{g}$ , $\Im B$
		MNDO		
Без атома С	-7,50	-3,50	-19,38	4,00
Без атома N	-7,82	-2,86	-16,54	4,96
		PM3		
Без атома С	-7,50	-3,47	-18,54	4,03
Без атома N	-7,80	-2,97	-16,03	4,83

Таблица 4.3.1.2

#### Распределение инициированных зарядов на атомах поверхности ППАН по пяти (1–5) сферам взаимодействия для монослоя с вакансией

Номер сферы	1	2	3	4	5
Qi	-0,03	-0,06	0,13	-1,21	1,16
Qj	-0,36	-0,20	0,43	-1,19	1,32
Δρ	0,33	0,14	0,30	0,02	0,16

*Примечание*. *Q<sub>i</sub>* – заряд на поверхности бездефектного полимера для 5 сфер взаимодействия; *Qj* – заряд на поверхности дефектного полимера для 5 сфер взаимодействия; Δρ – модуль изменения заряда вносимого дефектом.

### 4.3.2. Транспортные свойства вакансий

Исследованы характеристики процессов перемещения дефекта по поверхности пиролизованного полиакрилонитрила – так называемые транспортные свойства вакансий. Процесс моделировался пошаговым приближением соседнего с вакансией атома (углерода или азота) к месту локализации вакансии вдоль виртуальной С–V или N–V связи. Расчеты выполнены методами MNDO и PM3. Атом имел две степени свободы, позволявшие ему двигаться в пределах слоя и свободно отклоняться от него. Геометрические параметры двух других ближайших к вакансии атомов оптимизировались в процессе расчетов. Поэтому казалось, что вакансия перемещается в направлении, противоположном движению атома.

Выполненное моделирование позволило построить профиль поверхности потенциальной энергии процесса переноса вакансии (см. рис. 4.3.2.1) и рассчитать энергию активации (E<sub>a</sub>) этого процесса (см. табл. 4.3.2.1). Анализ профилей показывает, что кривые качественно подобны: существуют два минимума энергии, приблизительно соответствующие стационарному положению вакансии на поверхности слоя, и между ними – энергетический барьер. Стационарное положение вакансий примерно одинаково. Анализ результатов (см. табл. 4.3.2.1) показал, что величины энергии E<sub>a</sub> сильно различаются для каждого типа связи, но более выгодным будет движение дефекта по виртуальной С-V связи. Следует заметить, что поскольку метод РМЗ имеет более современную параметризацию по сравнению с MNDO, то результаты, полученные этим методом, представляются более предпочтительными, хотя согласие результатов довольно хорошее (см. табл. 4.3.2.1). Анализ геометрии процесса перемещения вакансии показал, что наблюдается образование топологического дефекта поверхности – пентагона. В то время, пока один атом углерода движется к месту расположения вакансии, два других атома углерода могут образовать химическую связь. Структурная перестройка поверхности ведет к изменению межатомных взаимодействий. Это отражается на значениях энергии активации и на типе проводимости ППАН. Пентагоны деформируют поверхность, и слой ППАН оказывается искаженным.

Итак, процесс переноса дефекта ведет к образованию пентагонов на поверхности ППАН и фактически представляет собой прыжки ионов углерода между стабильными состояниями на поверхности.

Таблица 4.3.2.1

# Энергии активации процесса переноса вакансии по виртуальным C-V или N-V связям (E<sub>a</sub>, эB)



Рис. 4.3.2.1. Профили потенциальной энергии процессов переноса вакансий для монослоя ППАН:

*а* – метод MNDO (перенос дефекта по виртуальной С-V связи);

- б метод РМ-3 (перенос дефекта по виртуальной С-V связи);
- *в* метод MNDO (перенос дефекта по виртуальной N-V связи);
  - г метод РМ-3 (перенос дефекта по виртуальной N-V связи)

# 4.4. Адсорбция легких атомов H, O, F, Cl на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила

В качестве объекта исследования выбран монослой ППАН, содержащий, помимо углерода, 20 % атомов азота поверхности (от общего числа атомов). Расстояние между атомами в слое составляет 1,4 Å. Рассмотрены три варианта ориентации адсорбирующихся атомов на поверхности монослоя полимера: 1) над атомом углерода; 2) над центром связи С–С; 3) над центром углеродного гексагона [9–12].

В первом случае адсорбирующиеся атомы хлора, водорода, кислорода и фтора (Cl, H, O, F) присоединялись к поверхностному атому углерода, находящемуся примерно в середине кластера полимера, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением адсорбирующихся атомов к атому углерода поверхности слоя вдоль перпендикуляра, проведенного через выбранный атом С. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии процессов адсорбции (см. рис. 4.4.1). Анализ энергетических кривых установил, что атомы Н, О, F адсорбируются на поверхности ППАН, что подтверждается наличием минимума на энергетических кривых, иллюстрирующего факт образования химической связи между атомами Н, О, F и атомом углерода поверхности. Реализуется так называемая химическая адсорбция. Атом хлора также адсорбируется на поверхности ППАН, но в отличие от вышеперечисленных атомов адсорбционный комплекс «полимер – атом хлора» является метастабильным, так как значение энергии адсорбции близко к нулю.

Аналогично моделировались процессы для вариантов 2 и 3 ориентации адатомов над поверхностью ППАН. Адатомы пошагово приближались к фиктивному атому, находящемуся либо над центром связи С–С, либо над центром углеродного гексагона. На энергетической кривой взаимодействия атома Н и поверхности пиролизованного полиакрилонитрила (см. рис. 4.4.2, кривая 1) имеется минимум, но образовавшийся адсорбционный комплекс «полимер –

атом водорода» является метастабильным, так как значение энергии адсорбции является положительным. Как видно из графиков (см. рис. 4.4.2), для варианта 2 реализуется лишь адсорбция атома кислорода, при этом положение атома О оказывается энергетически более выгодным, чем для варианта 1 (над атомом С) (табл. 4.4.1). Для варианта 3 (над центром углеродного гексагона) адсорбция выбранных атомов невозможна (см. рис. 4.4.3).

При адсорбции атомов H во всех случаях имеет место перенос электронной плотности ( $\Delta \rho_{ag}$ ) с адатома на поверхность, а для атомов O, F и Cl – перенос с поверхности на адатом.

Изучение характера затухания возмущения на поверхности ППАН, вызванного адатомами по пяти сферам взаимодействия, показало, что: 1) на границах кластера возмущение практически затухает (на атомах углерода и азота изменение зарядов незначительно); 2) возмущение, вносимое адсорбированным водородом, затухает быстрее, чем возмущение от атомов О, F и Cl (см. табл. 4.4.2).

Таблица 4.4.1

№ варианта	MNDO		B3LYP			
	Адсорбция атома водорода					
	Е <sub>ад</sub> , эВ	R <sub>ад</sub> , Å	Е <sub>ад</sub> , эВ	R <sub>ад</sub> , Å		
1	-0,59	1,2	-0,67	1,2		
2	0,95	1,3	1,06	1,3		
	Адсорбция атома кислорода					
1	-0,49	1,5	-0,84	1,5		
2	-1,06	1,42	-1,69	1,44		
	Адсорбция атома фтора					
1	-4,70	1,5	-4,65	1,48		
2	-	-	-	-		
	Адсорбция атома хлора					
1	0,07	2,2	0,095	2,1		
2	-	-	-	-		

#### Основные энергетические характеристики процесса адсорбции атомов H, O, F, Cl на монослое ППАН

#### Таблица 4.4.2

#### Распределение инициированных адатомами зарядов на атомах поверхности ППАН по пяти (1–5) сферам взаимодействия для различных адсорбционных комплексов

Заряды		Монослой ППАН	Адсо	Адсорбирующийся атом			
		без адатомов	Н	0	F	Cl	
	Q <sub>C</sub>		0,01	0,08	0,10	0,33	0,19
Q <sub>A</sub>			0,02	-0,30	-0,37	-0,73	
	Сферы	1	-0,03	0,04	0,34	0,11	0,28
	взаимодействия	2	-0,06	-0,09	-0,36	0,06	-0,15
$Q_i$		3	0,13	0,09	0,34	0,25	0,42
		4	-1,21	-1,26	-1,29	-1,40	-1,13
		5	1,16	1,16	1,17	1,02	1,12
	Сферы	1		0,07	0,31	0,14	0,31
	взаимодействия	2		0,03	0,30	0,12	0,09
Δρ		3		0,04	0,21	0,18	0,29
-		4		0,05	0,08	0,19	0,07
		5		0,00	0,01	0,14	0,04

Примечание.  $Q_C$  – заряд на адсорбционном центре;  $Q_A$  – заряд на адатоме;  $Q_i$  –заряд на поверхности полимера для пяти сфер взаимодействия;  $\Delta \rho$  – модуль изменения заряда, вносимого адатомами.



Рис. 4.4.1. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомов H, O, F, Cl и поверхности ППАН, атомы H, O, F, Cl расположены над атомом углерода:

1 – для атома водорода; 2 – для атома кислорода;
 3 – для атома фтора; 4 – для атома хлора

— 163 —



Рис. 4.4.2. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомов H, O, F, Cl и поверхности ППАН, атомы H, O, F, Cl расположены над центром связи С–С:







1 – для атома водорода; 2 – для атома кислорода;
 3 – для атома фтора; 4 – для атома хлора

Далее было выполнено сравнение процессов адсорбции выбранных атомов на трех различных атомах углерода поверхности структуры, различающихся окружением: 1) атом С не имеет в ближайшем окружении атомов азота N; 2) атом N является вторым соседом атома C поверхности монослоя; 3) атом N является первым и вторым соседом атома С поверхности монослоя (см. рис. 4.4.4). Для всех предложенных вариантов была построена зависимость энергии взаимодействия от расстояния R адсорбирующихся атомов до атома углерода поверхности (см. рис. 4.4.5–4.4.8). Сравнение энергетических кривых показало, что на процесс адсорбции атома водорода и хлора негативно влияет поверхностный азот, соседство с которым приводит к увеличению энергетического барьера, уменьшению энергии адсорбции (для атома водорода) и увеличению расстояния адсорбции (для атома хлора). На профиле потенциальной энергии взаимодействия атома кислорода с поверхностью ППАН присутствует минимум, что иллюстрирует факт образования химической связи между кислородом и поверхностным атомом углерода. Для всех вариантов окружения расстояние адсорбции одинаково и равно 1,5 Å. Следует отметить, что соседство адсорбционного центра с атомами азота приводит к увеличению энергии адсорбции, то есть атомы азота активизируют процесс оксидирования ППАН. Для присоединения атомов фтора к поверхности монослоя окружение адсорбционного центра значительной роли не играет (табл. 4.4.3).

Таблица 4.4.3

Адсорбирующийся	Вариант расположения ад. центра					
атом	1		2		3	
	Е <sub>ад</sub> , эВ	R <sub>ад</sub> , Å	Е <sub>ад</sub> , эВ	R <sub>ад</sub> , Å	Е <sub>ад</sub> , эВ	R <sub>ад</sub> , Å
Водород	-0,59	1,2	-0.59	1,2	-0,54	1,2
Кислород	-0,49	1,5	-0,24	1,5	-0,80	1,5
Фтор	-4,70	1,5	-4,43	1,5	5,67	1,5
Хлор	0,07	2,2	-	-	-0,53	2,6

#### Основные энергетические характеристики процесса адсорбции атомов H, O, F, Cl на монослое ППАН при различных положениях адсорбционного центра



Рис. 4.4.4. Варианты расположения адсорбционного центра на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила



- Рис. 4.4.5. Профили поверхности потенциальной энергии процессов адсорбции атомов Cl на различные атомы поверхности ППАН:
  - 1 адсорбционный центр не имеет в ближайшем окружении атомов N;
    2 атом N является вторым соседом адсорбционного центра;
  - 3 атом N является первым и вторым соседом адсорбционного центра





1 – адсорбционный центр не имеет в ближайшем окружении атомов N;
 2 – атом N является вторым соседом адсорбционного центра



- Рис. 4.4.7. Профили поверхности потенциальной энергии процессов адсорбции атомов О на различные атомы поверхности ППАН:
  - 1 адсорбционный центр не имеет в ближайшем окружении атомов N;
    - 2 атом N является вторым соседом адсорбционного центра;
  - 3 атом N является первым и вторым соседом адсорбционного центра





- *1* адсорбционный центр не имеет в ближайшем окружении атомов N;
  *2* атом N является вторым соседом адсорбционного центра;
- 3 атом N является первым и вторым соседом адсорбционного центра

### 4.5. Особенности адсорбции атома водорода на поверхности ППАН

Выполненные расчеты установили (см. п. 4.4), что на поверхности ППАН возможна адсорбция атомов водорода. Следует отметить, что процесс адсорбции эффективен только при определенной ориентации адсорбирующегося атома водорода над поверхностью пиролизованного полиакрилонитрила, а именно над атомом углерода полимера. На процесс адсорбции Н влияет также и соседство с атомами азота структуры, которое приводит к увеличению энергетического барьера и уменьшению энергии адсорбции [13].

На рисунке 4.5.1 представлена зависимость энергии от расстояния R<sub>C-H</sub> атома водорода до атома углерода поверхности. На графике, нормированном на энергию системы на бесконечном расстоянии, хорошо прослеживается наличие энергетического минимума, соответствующего расстоянию  $R_{Ad} = 1,2$  Å. Эта точка является результатом образования химической связи между атомом водорода и атомом углерода поверхности ППАН, то есть является результатом перекрывания орбиталей атомов С и H с обменом электронной плотностью между ними. Величина  $E_{Ad}$  имеет смысл энергии химической связи. Для образования связи атом водорода должен преодолеть энергетический барьер высотой  $E_a$  (энергия активации).

Энергии активации и энергии адсорбции вычислялись как разность между полной энергией E(R) системы «монослой – атом H» на соответствующем расстоянии R и полной энергией системы на  $R = \infty$ :

$$\mathbf{E}_{i} = \mathbf{E}(\mathbf{R}_{i}) - \mathbf{E}(\infty),$$

где i = a, ад.

В процессе минимизации энергии системы для каждого заданного расстояния R<sub>C-H</sub> атом водорода, имеющий две степени свободы, в каждой точке оказывался на перпендикуляре к поверхности монослоя, проходящем через выбранный атом углерода. Анализ результатов оптимизации геометрии системы обнаружил, что в процессе приближения атома Н к монослою ППАН атакуемый поверхностный центр сначала углублялся примерно на 0,1 Å, при этом соседние атомы тоже незначительно опускаются. Затем в окрестности точки R<sub>a</sub> происходит резкое удаление атома С от поверхности на расстояние 0,45 Å. При этом он тянет за собой соседние атомы, и они тоже приподнимаются над поверхностью слоя на расстояние δR ~0,12 Å. На расстоянии около 1,7 Å образуется химическая связь С–Н, после чего длина связи начинает уменьшаться, а вся группа С-Н приближается к слою и занимает положение, соответствующее минимуму энергии. При расположении Н в минимуме R<sub>АД</sub> атом углерода «выходит» из слоя на расстояние ~0,29 Å. В результате адсорбции три связи С-С углеродного гексагона, на который происходило присоединение Н, удлинились по сравнению с невозмущенными значениями и стали равными 1,48 Å. Таким образом, адсорбция приводит к деформации поверхности полиакрилонитрила (см. рис. 4.5.2).

Была исследована возможность множественной адсорбции атомов водорода на ближайшие атомы углерода поверхности полимера (см. рис. 4.5.3). В присутствии одного атома водорода, отмеченного цифрой 1, на монослой присоединялся второй атом водорода, затем уже рядом с двумя атомами помещался третий и, наконец, четвертый (см. рис. 4.5.4). Результаты расчетов энергетических характеристик данных процессов представлены в таблице 4.5.1. Выполненные исследования установили, что множественная адсорбция атомов H на поверхности монослоя ППАН приводит к искажению поверхности (нарушению планарности), способствуя тем самым образованию скрученных структур ППАН. Исследование динамики ширины запрещенной зоны показало, что увеличению  $\Delta E_g$ . Это свидетельствует об изменении проводящих свойств ППАН при его гидрогенизации.

Таблица 4.5.1

## Рассчитанные величины энергий адсорбции, оптимизированные длины связей адатомов (r<sub>с-н</sub>.)

Число атомов Н	1	2	3	4
E <sub>ад</sub> , эВ	-0,59	-0,73	-1,94	-1,29
r <sub>с-н</sub> , Å	1,20	1,20	1,18	1,15







Рис. 4.5.2. Модель процесса взаимодействия атома водорода с монослоем ППАН:

a – Н находится на большом расстоянии;  $\delta$  – Н на расстоянии  $R_a$ ; s – Н образует химическую связь с поверхностным атомом углерода



Рис. 4.5.3. Плоскость пиролизованного полиакрилонитрила с указанием положений адсорбирующихся на поверхности атомов водорода



Рис. 4.5.4. Монослой ППАН с адсорбирующимися атомами водорода

## 4.5.1. Адсорбция атомарного водорода на поверхности двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила

Рассмотрена адсорбция атомарного водорода на одной из внешних поверхностей двухслойного ППАН. Расстояние между слоями, по аналогии с графитом, выбиралось равным 3,4 Å. Для моделирования процесса адсорбции водорода были рассмотрены энергетически более выгодные варианты расположения слоев друг относительно друга: а) один слой расположен строго над другим (симметричная структура); б) один слой смещен относительно другого на 1/2 гексагона (см. рис. 4.5.1.1). Связи атомов верхнего и нижнего слоя полимера обозначены соответственно сплошными и пунктирными линиями. Выполненные MNDO-расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии системы «ППАН – атом Н», которые представлены на рисунке 4.5.1.2. На графиках, нормированных на энергию системы на бесконечном расстоянии, хорошо прослеживается наличие энергетического минимума, соответствующего оптимальному расстоянию R<sub>ал</sub>. Эта точка является результатом образования химической связи между адсорбирующимся атомом водорода и атомом углерода поверхности ППАН.

Сравнение энергетических кривых установило, что в случае сдвига слоев на  $\frac{1}{2}$  гексагона на кривой присутствуют два энергетических минимума, то есть наряду с химической адсорбцией наблюдается и физическая адсорбция атомарного водорода. При этом расстояния и величина энергии химической адсорбции практически не изменяются для вариантов 1 и 2 (см. табл. 4.5.1.1). Для образования связи атом водорода должен преодолеть энергетический барьер высотой  $E_a$  (энергия активации).

#### Таблица 4.5.1.1

#### Основные энергетические характеристики процесса адсорбции атомов кислорода и водорода на двухслойном ППАН

Вариант распо- ложения слоев	E <sub>ad</sub> , эВ	R <sub>w</sub> , Å	Е <sub>а</sub> , эВ	E <sub>ch</sub> , эВ	R <sub>ch</sub> , Å
Без сдвига	-	-	0,84	-1,64	1,3
Со сдвигом	-0,79	2,4	0,57	-1,5	1,3

Примечание.  $R_w$  – расстояние физической адсорбции,  $E_{ad}$  – энергия физической адсорбции,  $E_a$  – энергетический барьер (энергия активации),  $E_{ch}$  – энергия химической адсорбции,  $R_{ch}$  – расстояние химической адсорбции.



Рис. 4.5.1.1. Модели конфигураций взаимного расположения слоев:



a – без сдвига;  $\delta$  – со сдвигом на ½ гексагона



a – без сдвига слоев;  $\delta$  – со сдвигом слоев на ½ гексагона

### 4.5.2. Исследование межслоевого внедрения атомарного водорода

При проведении исследования проникновения атомарного водорода между слоями ППАН были выполнены расчеты этого процесса в рамках расчетной схемы MNDO. Рассмотрены три варианта межслоевого внедрения атома H (см. рис. 4.5.2.1): 1) атом водорода внедряется через гексагон, содержащий только атомы углерода; 2) атом водорода внедряется через гексагон, содержащий один атом азота; 3) атом водорода внедряется через гексагон, содержащий два атома азота. Геометрия системы оптимизировалась в процессе расчета.

Пошаговое приближение атома Н к двухслойному ППАН позволило построить профиль поверхности потенциальной энергии системы «двухслойный ППАН-атом Н» (см. рис. 4.5.2.2). При внедрении атома водорода между слоями ППАН он должен преодолеть энергетический барьер высотой  $E_a$ , отождествляемый с энергией активации. Энергия активации вычислялась как разность между полной энергией E(R) системы «двухслойный ППАН (2-ППАН)-атом Н» на соответствующем расстоянии R и суммой полных энергий невзаимодействующих атома водорода и пиролизованного полиакрилонитрила (то есть на расстоянии R =  $\infty$ ):

$$E_a = E_{2-\Pi\Pi AH^+H} - (E_{2-\Pi\Pi AH} + E_H).$$

Сравнение величин энергетических барьеров для различных положений атома H над поверхностью двухслойного ППАН (табл. 4.5.2.1) установило, что случай внедрения атомарного водорода через чисто углеродный гексагон энергетически более выгоден (наименьшая величина барьера  $E_a = 4,1$  эB), что указывает на отрицательное влияние атомов азота на процесс межслоевого внедрения водорода.

Таблица 4.5.2.1

# Величины энергий активации E<sub>a</sub> для трех вариантов расположения атома водорода относительно слоя ППАН

Положение атома Н над слоем ППАН	Энергии активации, эВ
1	4,10
2	5,26
3	7,89



Рис. 4.5.2.1. Варианты внедрения атома водорода между слоями ППАН:

1 – атом водорода внедряется через гексагон, содержащий только атомы углерода;

- 2 атом водорода внедряется через гексагон, содержащий один атом азота;
- 3 атом водорода внедряется через гексагон, содержащий два атома азота







Рис. 4.5.2.2. Профили поверхности потенциальной энергии внедрения атома водорода между слоями ППАН:

— 175 —

#### 4.6. Исследование процесса оксидирования ППАН

Выполненные расчеты установили возможность адсорбции атомов кислорода на монослое ППАН (см. п. 4.4). Более вероятна адсорбция атомов кислорода над центром С–С связи. Также был изучен процесс адсорбции атома О над центром связи С–N поверхности монослоя ППАН. Выполненное сравнение полученных результатов со случаем адсорбции О над серединой С–С связи обнаружило, что энергетически более выгодной оказывается адсорбция над центром связи С–С. Разность энергий адсорбции составила  $\Delta E = 0,79$  эВ. Анализ результатов оптимизации геометрии системы установил, что в процессе атаки атомом О монослоя пиролизованного ПАН поверхностные атомы С сначала углубляются на 0,07 Å, а после того, как расстояние между полимером и атомом кислорода становится меньше 2 Å, поднимаются над поверхностью слоя на 0,5 Å. При адсорбции О образуется мостиковая кислородная структура  $R_{C-O} = 1,42$  Å (см. рис. 4.6.1).

Выполненные расчеты множественной адсорбции кислорода на поверхности полимера показали, что процесс оксидирования приводит к уменьшению энергии связи монослоя, и при достижении количества атомов кислорода 10 % от общего числа атомов происходит разрушение слоя ППАН (см. рис. 4.6.2). Установлено, что на процесс оксидирования влияет состав структуры монослоя ППАН. При рассмотрении монослоя с большим содержанием азота разрушение структуры происходит при наличии 13 % атомов кислорода на поверхности исследуемой структуры, то есть азотосодержащий ППАН более устойчив к внешним воздействиям [14, 15].

Анализ геометрии адсорбционных систем обнаружил, что присоединение атомов кислорода приводит к искривлению планарной структуры монослоя, что позволяет высказать предположение о возможности образования тубулярных структур на основе пиролизованного полиакрилонитрила.

Далее было проведено теоретическое исследование электронноэнергетических свойств полимера, поверхность которого насыщается атомами кислорода. В качестве объекта исследований по-прежнему рассматривался монослой ППАН варианта 1. Расчеты проводились методом МК в рамках полуэмпирической схемы MNDO. Исследовалась динамика ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  по мере насыщения поверхности полимера адсорбирующимися атомами кислорода. Результаты расчетов приведены в таблице 4.6.1. Обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  при увеличении числа адсорбировавшихся на поверхности слоя атомов кислорода, что свидетельствует об изменении проводимости получающегося адсорбционного комплекса в сторону металлизации, что полностью совпадает с результатами, полученными ранее для однослойных углеродных нанотрубок [16].

Анализ электронного строения полимера, оксидированного двенадцатью атомами кислорода, и «чистым» полимером показывает, что уровни молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны. Состояниям валентной зоны чистого полимера отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят 2s- и 2p-атомные орбитали (АО) атомов углерода и азота. Дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2p-AO атомов С. Для оксидированного ППАН наряду с вкладами атомов С и N обнаружены МО, основной вклад в которые вносят 2p-AO атомов кислорода, причем уровни кислорода располагаются не на границе валентной зоны, а внутри нее.

Таблица 4.6.1

Кол-во атомов	0	1	2	3	4	12
$\Delta E_{g},$ эВ	3,36	3,27	3,19	3,10	2,82	1,87
Е <sub>ад</sub> , эВ	-	-1,06	-0,84	-0,49	-0,48	-0,20

# Ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ) и энергии адсорбции ( $E_{ad}$ ) атомов кислорода на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила



Рис. 4.6.1. Процесс взаимодействия атома кислорода с монослоем пиролизованного полиакрилонитрила: О образует химическую связь с поверхностными атомами углерода



Рис. 4.6.2. Процесс разрушения монослоя пиролизованного полиакрилонитрила при множественной адсорбции кислорода на поверхности полимера

# 4.6.1. Влияние многослойности пиролизованного полиакрилонитрила на процесс оксидирования

Рассмотрена адсорбция атомарного кислорода на одной из внешних поверхностей двухслойного ППАН. Каждый слой содержал 20 % атомов азота (от общего числа атомов в монослое). Расстояние между атомами в слое составляет 1,4 Å, а между слоями – 3,4 Å. Слои располагались параллельно и симметрично друг другу (так называемая симметричная конфигурация). При исследовании процесса адсорбции атомарного кислорода на одной из внешних поверхностей двухслойного ППАН адсорбирующийся атом помещался над двумя различными атомами поверхности, различающимися окружением: 1) над атомом С, не имеющим в ближайшем окружении атомов N; 2) над атомом C, в ближайшем окружении которого имелись два атома N, являющиеся первым и вторым соседями. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением (шаг 0,1 Å) адсорбирующегося атома кислорода к атому углерода поверхности, при этом адатом кислорода имел две степени свободы. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии системы «ППАН-атом О», которые представлены на рисунке 4.6.1.1. На графиках, нормированных на энергию системы на бесконечном расстоянии, хорошо прослеживается наличие энергетического минимума, соответствующего расстоянию R(C–O) = 1,42 Å. Это иллюстрирует факт

образования химической связи между атомом кислорода и поверхностным атомом углерода. Основные расчетные характеристики процесса адсорбции атомарного кислорода на поверхности двухслойного симметричного ППАН приведены в таблице 4.6.1.1. Анализ результатов позволяет сделать следующие выводы. Соседство адсорбционного центра (атома С поверхности) с атомами азота приводит к увеличению энергии адсорбции, то есть атомы азота активизируют адсорбционные процессы в ППАН ( $\Delta E = 0,28$  эВ) (что подтверждается и в случае адсорбции атома кислорода на монослое ППАН). Сравнение профилей потенциальной энергии показывает, что механизм присоединения атома кислорода к поверхностному атому углерода полимера в положении 1 отличается от аналогичного процесса для случая 2. Отличие связано с наличием потенциального барьера на расстоянии R(C–O) = 2 Å.

Анализ результатов оптимизации геометрии системы обнаружил, что в процессе атаки атомом кислорода нижний слой ППАН практически не изменяет свою первоначальную планарную конфигурацию (см. рис. 4.6.1.2). После того, как расстояние между полимером и атомом кислорода становится меньше 2 Å, кислород, имеющий две степени свободы, оказывается над серединой С–С связи. При этом поверхностные атомы углерода поднимаются над поверхностью слоя на 0,5 Å, образуя с кислородом мостиковую структуру. После взаимодействия с кислородом атомы углерода, имеющие гибридизацию sp<sup>2</sup>, переходят в sp<sup>3</sup> состояние.

Итак, был зафиксирован факт деформации одного из слоев двухслойного ППАН, а именно подвергается изменению только слой, на который адсорбируется кислород, нижний же слой не изменяет своей первоначальной структуры.

Таблица 4.6.1.1

#### Основные энергетические характеристики адсорбции атома кислорода для двух различных положений, рассчитанные для двухслойного симметричного ППАН

Положение О над ППАН	E <sub>ch</sub> , <b>3B</b>	R <sub>ch</sub> , Å	E <sub>a</sub> , эВ
1	-6,52	1,42	-2,88
2	-6,80	1,42	

Примечание. Еа – потенциальные барьеры; Еch – энергия химической адсорбции; Rch – расстояние химической адсорбции.



- Рис. 4.6.1.1. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома кислорода и двухслойного пиролизованного ПАН:
  - а атом кислорода в положении 1; б атом кислорода в положении 2



Рис. 4.6.1.2. Модели взаимодействия атома кислорода с двухслойным ППАН:

*a* – О находится на большом расстоянии; *б* – О образует химическую связь с поверхностными атомами углерода

Далее рассматривалась адсорбция атома кислорода на внешней поверхности двухслойного ППАН, при этом один слой был смещен относительно другого на <sup>1</sup>/<sub>2</sub> гексагона. При исследовании процесса адсорбции
кислорода на одной из внешних поверхностей двухслойного ППАН адсорбирующийся атом помещался над двумя различными атомами поверхности так же, как и в случае симметричного ППАН. На профиле поверхности потенциальной энергии (см. рис. 4.6.1.3) видно, что присоединение атома кислорода к ППАН со смещением слоев друг относительно друга качественно отличается от аналогичного процесса для случая симметричного ППАН. Отличие связано с наличием двух энергетических минимумов на расстояниях R<sub>w</sub> и R<sub>ch</sub>. Первый минимум R<sub>w</sub> соответствует взаимодействию Ван-дер-Ваальса между кислородом и полимером, то есть так называемой физической адсорбции атома. Для того чтобы оказаться в точке R<sub>w</sub>, атом О должен преодолеть потенциальный барьер Е<sub>w</sub> (отождествляемый с энергией активации). В этом случае энергия адсорбции E<sub>ad</sub> имеет положительное значение. Отсчет энергии ведется от значения 0 эВ, которое соответствует энергии системы, когда ППАН и атом кислорода находятся на бесконечном расстоянии друг от друга. Положительное значение E<sub>ad</sub> означает, что «физический» минимум в точке R<sub>w</sub> соответствует метастабильному состоянию. Атом О, находящийся в метастабильном состоянии, может перейти в более устойчивое состояние в точке R<sub>ch</sub>, преодолев потенциальный барьер E<sub>a</sub> – E<sub>ad</sub>. Таким образом он окажется во втором минимуме. Данный минимум соответствует химической адсорбции атома О на внешней поверхности ППАН и его можно объяснить образованием химической связи между О и поверхностным центром С. Отрицательная величина энергии хемосорбции Е<sub>ch</sub> означает, что состояние системы стабильно.

Кроме процесса перехода из минимума  $R_w$  в минимум  $R_{ch}$  возможен также процесс отрыва атома О от поверхности полимера. При этом атом должен преодолеть потенциальный барьер  $E_w - E_{ad}$ .

Основные энергетические характеристики адсорбции атома кислорода для двух различных положений представлены в таблице 4.6.1.2. Сравнение величин энергий химической адсорбции для двух случаев адсорбции на различных поверхностных центрах установило, что вариант адсорбции на атоме углерода, находящегося в окружении двух атомов N, энергетически более выгоден:  $\Delta E = 2$  эВ. Это позволяет утверждать, что присутствие атомов азота положительно влияет на процесс оксидирования ППАН, активизируя его.

### Таблица 4.6.1.2

### Основные энергетические характеристики адсорбции атома кислорода для двух различных положений, рассчитанные для двухслойного ППАН со сдвигом на ½ гексагона

Положение О над	Е <sub>w</sub> , эВ	R <sub>w</sub> , Å	Е <sub>ch</sub> , эВ	R <sub>ch</sub> , Å	E <sub>a</sub> , эВ	E <sub>ad</sub> , эВ
ППАН						
1	4,30	2,50	-6,40	1,42	2,40	1,20
2	0,67	2,5	-8,04	1,42	0,55	0,20

Примечание.  $E_w$ ,  $E_a$  – потенциальные барьеры;  $R_w$  – расстояние физической адсорбции;  $E_{ad}$  – энергия физической адсорбции;  $E_{ch}$  – энергия химической адсорбции;  $R_{ch}$  – расстояние химической адсорбции.



*a*)





а – атом кислорода в положении 1; б – атом кислорода в положении 2

Анализ результатов оптимизации показал, что в точке  $R_W$  атом углерода приподнимается над поверхностью полимера на 0,15 Å. Затем в окрестности точки  $R_a$  происходит резкое удаление атома C от поверхности на расстояние 0,25 Å. При этом он тянет за собой соседний атом углерода, и тот тоже приподнимается над поверхностью ППАН на расстояние 0,21 Å. На расстоянии около 2 Å от поверхности полимера атом кислорода, имеющий две степени свободы, оказывается над серединой C–C связи. При этом поверхностные атомы углерода поднимаются над поверхностью слоя на 0,39 Å, образуя с кислородом мостиковую структуру. Далее длина связи C–O уменьшается до 1,42 Å. При расположении O в минимуме  $R_C$  атомы углерода «выходили» из слоя полимера на расстояние ~0,35 Å. Таким образом, процесс адсорбции атомарного кислорода приводит к деформации слоя ППАН.

#### 4.7. Исследование процесса фторирования

Выполненные расчеты установили возможность адсорбции атомов фтора на монослое ППАН (см. п. 4.4). Рассмотрим подробнее адсорбцию атома фтора над атомом углерода гексагона, в котором присутствует один атом азота. Анализ результатов показывает, что энергетическая кривая взаимодействия слоя полимера и атома фтора имеет один минимум на расстоянии R = 1,5 Å. Для того, чтобы оказаться в точке минимума, атом F должен преодолеть потенциальный барьер  $E_a$ , отождествляемый с энергией активации и равный 0,9 эВ. Энергия адсорбции в этом случае:  $E_{aд} = 4,43$  эВ. Данный минимум соответствует случаю химической адсорбции атома F на поверхности монослоя и его можно объяснить образованием химической связи между F и поверхностным центром C.

Преодоление атомом фтора потенциального барьера возможно классическим и туннельным путями. Первый способ предполагает увеличение энергии атома до тех пор, пока она не превысит максимальную точку на потенциальной поверхности. За счет дисперсии скоростей атомов всегда существуют частицы с относительно большой энергией. Используя квазиклассическое приближение, можно оценить долю атомов F, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера E<sub>a</sub> при распределении атомов по максвелловскому закону при температуре T. Эта доля частиц будет определяться известной формулой:

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),\,$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для определенности считаем, что газ атомов фтора обладает температурой T = 1000 K. Простые расчеты дают  $\alpha = 3,2 \cdot 10^{-5}$ .

Число частиц массой m, присоединившихся к поверхности полимера за единицу времени (скорость реакции), можно найти, используя выражение (в приближении, что каждое столкновение приводит к положительному результату – захвату атома фтора):

$$\mathbf{v}_{s} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \mathbf{n}\alpha$$
,

где n – концентрация атомов F, масса атома фтора m =  $3,1\cdot 10^{-26}$  кг. При описанных выше условиях скорость реакции будет равна  $v_s = 8,5\cdot 10^{-6}$ n.

Второй способ преодоления барьера для частиц, обладающих средней энергией при заданной температуре, как говорилось выше, – подбарьерный (или туннельный). Доля фтора составляет значение  $7 \cdot 10^{-23}$ . Вероятность туннелирования легко посчитать, воспользовавшись формулой квазиклассического приближения, аппроксимируя потенциальный барьер с пиком в точке  $R_a$  квадратичным потенциалом:

$$E(R) = E_a - \frac{K(R - R_a)^2}{2},$$

где K =  $2(E_a-E(F))/d^2$  – коэффициент, который находится из граничных условий E(R) = E(F), d – характерная полуширина потенциального барьера, E(F) = 3kT/2 – кинетическая энергия налетающего на барьер атома фтора (для заданной выше температуры равна ~0,1 эВ).

Тогда вероятность прохождения частицы массы m через квадратичный потенциальный барьер высотой E<sub>a</sub> и характерной полушириной d будет определяться формулой:

$$w \sim exp\left(-\frac{\pi d(E_a - 1.5kT)}{\eta}\sqrt{\frac{2m}{E_a}}\right).$$

Выбирая характерную полуширину барьера d = 0,4 E, получим значение вероятности w ~  $10^{-8}$  c<sup>-1</sup>. Тогда вероятность прохождения исходного числа атомов F сквозь барьер будет равна w ~  $10^{-31}$  c<sup>-1</sup>, то есть вероятность туннелирования чрезвычайно мала.

Анализ результатов оптимизации геометрии рассмотренной системы обнаружил, что вследствие адсорбции атома фтора на атом углерода поверхности полимера три связи С–С гексагона, на который происходит присоединение F, незначительно удлинились по сравнению с начальными значениями. То есть адсорбция атома F практически не вызывает деформации поверхности монослоя (см. рис. 4.7.1) [17–19].

Далее были выполнены расчеты процесса присоединения атома фтора к поверхностному центру монослоя полимера в присутствии хемосорбированного фтора. Выбирались два различных атома углерода поверхности, на которые будет адсорбироваться второй атом фтора: 1) адсорбционный центр является первым соседом атома с присоединенным фтором; 2) адсорбционный центр является вторым соседом атома с присоединенным фтором (см. рис. 4.7.2). Анализ результатов показал, что положение адсорбционного центра относительно атома, на котором адсорбировался фтор, оказывает существенное влияние на процесс присоединения второго атома F (см. рис. 4.7.3). Так, при адсорбции фтора на атом 1 реализуется только физическая адсорбция, а при адсорбции на атом 2 присутствие на поверхности еще одного атома фтора не оказывает существенного влияния на энергетические характеристики. Для образования химической связи между F и поверхностным центром С необходимо, чтобы частица преодолела потенциальный барьер высотой E<sub>a</sub>, который на 0,79 эВ ниже соответствующего барьера для случая одиночной адсорбции. Однако энергия образования химической связи E<sub>ch</sub> = 2,19 эВ, что почти в 2 раза меньше соответствующего значения для случая одиночной адсорбции. Расстояние, на котором наблюдается химическая адсорбция, совпадает со случаем одиночной адсорбции (см. рис. 4.7.4).



Рис. 4.7.1. Модель взаимодействия атома фтора с монослоем ППАН, F на расстоянии R=1,5 Å



Рис. 4.7.2. Плоскость пиролизованного полиакрилонитрила с указанием положений адсорбирующегося атома фтора относительно хемосорбированного фтора



Рис. 4.7.3. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции атома F на поверхность ППАН в присутствии хемосорбированного атома фтора:

*кривая 1* – атом фтора адсорбируется на атом в положении 1; *кривая 2* – атом фтора адсорбируется на атом в положении 2



Рис. 4.7.4. Модель мнослоя ППАН с двумя адсорбированными атомами фтора

### 4.8. Сульфидирование

#### пиролизованного полиакрилонитрила

Исследования сульфидирования ППАН (как теоретические, так и экспериментальные) к настоящему моменту практически не проводились. Поэтому были выполнены расчеты процесса адсорбции атома серы на поверхности ППАН, что позволит определить возможность создания полимеров на его основе, которые, благодаря связующему их атому серы, могут обладать выдающимися упругими свойствами, намного превосходящими упругие свойства отдельных материалов. В качестве адсорбента были выбраны монослой полимера варианта 1 и его симметричная двухслойная структура. Исследованы 3 варианта присоединения атома S к поверхности слоя: 1) над атомом углерода поверхности; 2) над серединой связи С–С; 3) над центром углеродного гексагона.

Пошаговое приближение атома серы вдоль перпендикуляра к поверхности монослоя полимера позволило построить зависимости полной энергии получающихся адсорбционных комплексов от расстояния атома S до выбранного центра на поверхности. Для всех предложенных вариантов адсорбции и для двух выбранных адсорбентов кривые потенциальной энергии качественно подобны, на кривых существуют минимумы (см. рис. 4.8.1). Для всех рассмотренных адсорбционных комплексов установлено оптимальное расстояние адсорбции и определена энергия адсорбции (см. табл. 4.8.1).

Анализ результатов показал, что предложенные три варианта адсорбции для всех рассмотренных типов ППАН являются практически равновероятными, но энергетически более выгодной является адсорбция атома серы над серединой связи С–С. Расстояния адсорбции велики и соответствуют слабому вандерваальсовому взаимодействию, то есть реализуется физическая адсорбция. Необходимо отметить, что для двухслойной структуры энергия адсорбции больше, чем для монослоя. Это свидетельствует о том, что двухслойная структура является более эффективным адсорбентом для атома серы (см. рис. 4.8.2).

Таблица 4.8.1

#### Энергии (E<sub>ад</sub>) и расстояния адсорбции (R<sub>ад</sub>) атома серы на внешней поверхности пиролизованного полиакрилонитрила

Тип адсорбента	Способы присоединения					
	1		2		3	
	Е <sub>ад</sub> , эВ	R <sub>ад</sub> , Å	Е <sub>ад</sub> , эВ	R <sub>ад</sub> , Å	Е <sub>ад</sub> , эВ	R <sub>ад</sub> , Å
монослой	-0,33	2,1	-0,40	2,0	-0,30	2,2
двухслойная	-1,12	2,1	-1,44	2,0	-1,09	2,3
структура						



Рис. 4.8.1. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции атома серы как функция расстояния между атомом водорода и адсорбента:

кривая 1 – адсорбентом является монослой ППАН; кривая 2 – адсорбент – двухслойная структура полимера





Рис. 4.8.2. Модель адсорбции атома серы на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила

### 4.9. Исследование процесса миграции протона вдоль поверхности пиролизованного полиакрилонитрила

Одним из приоритетных направлений развития современных физики и химии является получение и изучение материалов, обладающих специальными электрическими свойствами, в частности, поиск твердых электролитов с протонной проводимостью. Перспективы их практического применения чрезвычайно интересны. На основе подобных веществ созданы высокоэффективные топливные элементы, использующие реакцию окисления водорода, электролизеры водяного пара, высокочувствительные сенсоры на водород и некоторые другие газы и т. д. [20]. Все это предопределило широкое развитие работ в области поиска и исследования новых твердых протонопроводящих материалов.

Структурные особенности ППАН способствуют переносу заряда. Подвижность водородного атома у третичного углерода облегчает его миграцию к нитрильной группе с образованием метилениминной группы, которая образует водородную связь с нитрильной группой. Возникающая водородная связь способствует миграции атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей. В настоящее время наиболее распространенным является представление о том, что протон в твердом теле может перемещаться «эстафетно» путем перескоков от одного атома к другому [20].

# 4.9.1. Протонная проводимость монослоев пиролизованного полиакрилонитрила

Анализ структуры и зарядовых распределений адсорбционных комплексов «ППАН – атом Н» для различных вариантов адсорбции обнаружил, что во всех случаях происходит перенос электронной плотности от атомов Н на поверхность монослоя. Следовательно можно полагать, что атом водорода превращается в однократно заряженный ион водорода Н<sup>+</sup>, или протон. Поэтому, учитывая высокую степень проводимости пиролизованного ПАН, можно предполагать возможность так называемой протонной проводимости этой системы.

Для исследования протонной проводимости рассмотрен монослой ППАН варианта 1, содержащий 20 % атомов азота. Исследованы два механизма миграции одиночного протона Н<sup>+</sup> вдоль поверхности между двумя стационарными состояниями адсорбированной частицы:

– так называемый «прыжковый» механизм, когда протон Н<sup>+</sup> движется от одного атома поверхности до другого через центр гексагона (путь I на рис. 4.9.1.1);

– «эстафетный» механизм, когда протон Н<sup>+</sup> перемещается от одного атома слоя к другому вдоль соединяющей их связи (путь IIa, IIб на рис. 4.9.1.1).

Были рассмотрены два возможных начальных положения иона H<sup>+</sup> на поверхности монослоя, а именно: а) вблизи атома азота поверхности; б) через гексагон от него, когда влияние N экранировано наличием соседних атомов углерода (см. рис. 4.9.1.1).

Для всех вариантов миграции построены кривые потенциальных энергий процессов перемещения протона с использованием метода координаты реакции. Расстояния между протоном H<sup>+</sup> и поверх-

ностью ППАН в начальном и конечном состояниях (над опорными атомами углерода поверхности монослоя) были выбраны равными 1,2 Å, что соответствует оптимальному расстоянию адсорбции атома H для данного ППАН. В качестве координаты реакции R выбиралось расстояние между протоном и точкой, соответствующей конечному стационарному состоянию частицы. Ион H<sup>+</sup> двигался к конечной точке миграции путем пошагового приближения с изменением координаты реакции на величину  $\Delta R = 0,1$  Å. Частица (H<sup>+</sup>) имела две степени свободы в двух взаимно ортогональных направлениях, ортогональных также и направлению движения протона. В процессе миграции H<sup>+</sup> геометрия поверхности монослоя оптимизировалась на каждом шаге.



Рис. 4.9.1.1. Пути движения протона H<sup>+</sup> вдоль поверхности пиролизованного ППАН из различных начальных положений иона H<sup>+</sup> на поверхности полимера

Установлено, что во всех случаях на потенциальной кривой (рис. 4.9.1.2-4.9.1.3) имеется максимум, который отождествляется с

энергией активации E<sub>a</sub>. За нуль энергии принималась энергия начального стационарного состояния комплекса «ППАН – H<sup>+</sup>». Величины потенциальных барьеров, которые необходимо преодолевать протону при продольной поверхностной миграции по путям I и II, представлены в таблице 4.9.1.1. Анализ этих значений позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 4.9.1.1

### Энергия активации E<sub>a</sub>(эВ) для миграции протона H<sup>+</sup> вдоль поверхности пиролизованного полиакрилонитрила из двух положений по различным путям

1 положение				2 положени	ie
Ι	IIa	IIб	Ι	IIa	IIб
1,28	0,79	2,04	1,5	1,6	0,51

Так как величины барьеров достаточно малы, процессы продольной протонной проводимости весьма вероятны и эффективны. Данное свойство углеродного нанокристаллического материала дает возможность изготовления электронных устройств, сопряженных с биологическими субстанциями, позволяет создать топливный элемент, в котором ППАН с проводимостью ионов H<sup>+</sup> поможет решить проблему повышения эффективности преобразования химической энергии в электрическую.

Для миграции из положения 2 (далеко от N) выгоднее движение протона через гексагон (по пути I). Но поскольку разность энергий активации невелика, то возможны оба варианта миграции (I и II).

При движении из положения 1 (через гексагон, содержащий N) выгоднее миграция по пути II (вдоль связи); разность энергии активации  $\Delta E_a = 0.8$  эВ. Таким образом, можно утверждать, что атом азота негативно влияет на процесс миграции, а уменьшение количества N может повысить эффективность протонной проводимости.









Рис. 4.9.1.2. Профили поверхности потенциальной энергии процесса миграции протона из положения 1 по различным путям:

a-путь I; б-путь II а; b-путь II б



Рис. 4.9.1.3. Профили поверхности потенциальной энергии процесса миграции протона из положения 2 по различным путям:

a-путь I; б<br/> – путь II а; e-путь II б

# 4.9.2. Межслоевая протонная проводимость двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила

При проведении полуэмпирических расчетов была установлена возможность проникновения атомарного водорода между слоями пиролизованного полиакрилонитрила. Дальнейшее изучение этого процесса показало, что после преодоления энергетического барьера атом

водорода стремится занять энергетически более выгодное положение, а именно – под атомом поверхности ППАН на расстоянии 1,2 Å, при этом между ними образуется химическая связь. Перекрывание орбиталей атома H и поверхностного атома ППАН приводит к переносу электронной плотности от атома H на поверхность монослоя. На атоме водорода индуцируется положительный заряд, то есть его можно считать протоном. Миграция протона по внутренней поверхности двухслойного ППАН может осуществляться «эстафетным» и «прыжковым» механизмами. Рассматривалось два возможных начальных положения иона H<sup>+</sup> на внутренней поверхности ППАН, а именно: 1) через гексагон от атома азота, когда влияние N экранировано наличием соседних атомов углерода; 2) вблизи атомов азота поверхности (рис. 4.9.2.1).

В результате выполненных исследований были построены профили поверхности потенциальной энергии процессов миграции протона вдоль поверхности ППАН и проанализированы экстремумы этих кривых, что позволило определить энергии активации, необходимые для вычисления величины протонной проводимости полимера.

Анализ зарядового распределения установил, что во время движения между слоями полимера протон H<sup>+</sup> вызывает изменение зарядовой плотности на атомах поверхности слоя. Изучение характера затухания возмущения на поверхности слоя показало, что:

1) изменение зарядов наиболее значительно на тех атомах поверхности ППАН, между которыми происходит миграция протона; так, для случая, когда Н<sup>+</sup> проходит расстояние, соответствующее максимуму на потенциальной кривой, изменение величины зарядов максимально;

2) наблюдается возмущение зарядов на всех поверхностных атомах слоя, изменение зарядовой плотности значительны у ближайших соседей опорных атомов; с увеличением расстояния от пути миграции протона изменение зарядов незначительно.

Проведенное сравнение высот энергетических барьеров на пути миграции протона (табл. 4.9.2.1) позволило установить, что для движения протона по внутренней стороне двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила более вероятной является миграция протона по пути II, то есть реализуется «эстафетный» механизм протонной проводимости. Однако если на пути мигрирующей частицы встречается атом азота, то наиболее вероятным является движение H<sup>+</sup> по пути I, то есть имеет место «прыжковый» механизм проводимости. Таким образом можно утверждать, что протон при миграции по поверхности будет выбирать путь в том направлении, при котором вероятность встречи с атомами азота поверхностной структуры полимера мала, поэтому уменьшение количества N может повысить эффективность протонной проводимости.

Итак, выполненные исследования доказали возможность реализации двух предложенных механизмов миграции протона Н<sup>+</sup> по внутренней поверхности двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила - «эстафетного» и «прыжкового». Установлено, что возможны оба механизма миграции Н<sup>+</sup>; для миграции из положения 2 (около атома N) выгоднее движение протона через гексагон (по пути I) – «прыжковый механизм»; при движении из положения 1 (далеко от атома N) выгоднее миграция по пути II (вдоль связи) - «эстафетный» механизм. Построены кривые потенциальной энергии процессов переноса Н<sup>+</sup>, иллюстрирующие механизмы возможной протонной проводимости, и определены значения энергий активации, которые могут быть использованы при исследовании характера температурной зависимости относительной протонной проводимости ППАН (см. рис. 4.9.2.2). Выполнен анализ зарядового распределения на поверхности слоя полимера, который показал изменение электронной плотности атомов структуры, вызванное миграцией протона, также установлено, что возмущение затухает с увеличением расстояния от мигрирующего протона.

Таблица 4.9.2.1

### Энергия активации E<sub>a</sub> (эВ) для миграции протона H<sup>+</sup> вдоль поверхности ППАН из двух положений по различным путям

1 положение		2 положение		
Ι	I.I	II	Ι	II
3,27	1,42	1,13	0,79	2,78





Рис. 4.9.2.1. Пути движения протона H<sup>+</sup> вдоль внутренней поверхности двухслойного ППАН из различных начальных положений иона H<sup>+</sup> на поверхности полимера



Рис. 4.9.2.2. Профили поверхности потенциальной энергии процесса миграции протона по внутренней стороне двухслойного ППАН: *a* – из положения 1 по различным путям; *б* – из положения 2 по различным путям

# 4.10. Пиролизованный полиакрилонитрил как элемент сенсорного устройства

В работе [21] были представлены результаты экспериментальных исследований сенсорной активности пиролизованного полиакрилонитрила в отношении углекислого газа, однако не был описан механизм, приводящий к эффекту чувствительности ППАН к данному газу. Поэтому полученные экспериментальные результаты нуждались в теоретическом обосновании. Кроме того, можно предположить возможность создания на основе ППАН сенсора, чувствительного и к другим газам. Для объяснения механизма сенсорной активности ППАН, позволяющего идентифицировать газы в среде, были выполнены теоретические расчеты процессов адсорбции простых газофазных молекул (водорода, кислорода, фтора) [22–26] и молекулы углекислого газа на поверхность однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила и в межплоскостное пространство ППАН. Расчеты выполнены в рамках неэмпирического квантово-химического метода DFT с использованием модели молекулярного кластера (МК). В рамках этой модели возможно описать многие локальные свойства и процессы на поверхности твердых тел. Поэтому для изучения механизмов локального взаимодействия ППАН с молекулами выбранных газов была выбрана модель МК.

# 4.10.1. Моделирование взаимодействия молекулы водорода с монослоем пиролизованного полиакрилонитрила

Был рассмотрен процесс адсорбции молекулы водорода на монослой ППАН. В качестве модели ППАН был выбран кластер оптимальной конфигурации, установленной ранее авторами работы [1], содержащий, помимо атомов углерода, 20 % атомов азота (от общего числа атомов в кластере). На первом этапе были выполнены исследования по определению оптимальных размеров молекулярного кластера. Рассмотрен так называемый базовый кластер, содержащий 71 атом, и расширенный кластер. Расширение молекулярного кластера осуществлялось путем увеличения числа гексагонов в двух перпендикулярных направлениях с вектором трансляции, равным 2 (рис. 4.10.1.1).



б)

Рис. 4.10.1.1. Молекулярные кластеры монослоя ППАН:

a-базовый кластер ППАН; <br/>  $\delta-$ расширенный кластер ППАН

Анализ электронно-энергетического строения систем показал, что уровни атомных орбиталей группируются в зоны. Состояниям валентной зоны отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят 2s-и 2p-атомные орбитали (AO) атомов углерода и азота. Дно зоны прово-

димости составлено из MO, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2p-AO атомов углерода С. Разность между верхней заполненной молекулярной орбиталью и нижней вакантной может быть определена как запрещенная зона ΔEg наносистемы ППАН. Одноэлектронные спектры молекулярных кластеров (базового и расширенного) представлены на рисунке 4.10.1.2. Значения ширины запрещенной зоны для базового и расширенного кластеров ППАН отличаются на незначительную величину. Результаты сравнения энергии связи (табл. 4.10.1.1) показали, что энергии базового и расширенного кластеров практически одинаковы. Обнаруженная хорошая сходимость результатов позволяет при дальнейших исследованиях использовать молекулярный кластер ППАН меньшего размера.

Таблица 4.10.1.1

# Энергии связи и ширины запрещенной зоны базового и расширенного молекулярного кластера ППАН

Тип кластера ППАН	Энергия сн	вязи, эВ	$\Delta E_{g}, \Im B$
Базовый	7,65		3,40
Расширенный	7,58	3	3,43
2- 0- -2- -4- -6- -8- -10- -12-	0.0 2.0	0.0 2.0	)
	1	2	



1 – базового; 2 – расширенного; цифрой 2,0 обозначены энергетические уровни,
соответствующие дважды заполненным состояниям на границе валентной зоны,
а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

Далее была исследована параллельная ориентация молекулы H<sub>2</sub>. Рассмотрены различные варианты расположения молекулы относительно поверхности:

1) один атом Н молекулы водорода ориентирован на атом углерода поверхности ППАН, в ближайшем окружении которого (на расстоянии до второго соседа включительно) имеются четыре атома азота (рис. 4.10.1.3, атом 1). Молекула водорода располагается параллельно связи С-С (обозначена номерами 1–1' на рис. 4.10.1.3);

2) атом Н молекулы водорода ориентирован на атом С поверхности, в ближайшем окружении которого (до второго соседа включительно) имеются три атома азота (рис. 4.10.1.3, атом 2). Молекула водорода параллельна связи С-С и обозначена номерами 2–2' на рисунке 4.10.1.3;

3) атом Н молекулы водорода ориентирован на середину связи С-N монослоя (точка 3 на рис. 4.10.1.3). Молекула водорода параллельна связи и направлена в сторону атома С (направление 3–3' на рисунке 4.10.1.3);



Рис. 4.10.1.3. Варианты расположения молекулы водорода относительно монослоя ППАН при ее параллельной ориентации

4) атом Н молекулы водорода ориентирован на фиктивный атом в центре углеродного гексагона (точка 4 на рис. 4.10.1.3). Молекула во-

дорода параллельна направлению от центра гексагона к атому углерода, то есть ориентирована в направлении 4–4' на рисунке 4.10.1.3;

5) атом Н молекулы водорода ориентирован на атом азота (точка 5, рис. 4.10.1.3). Молекула водорода параллельна направлению от атома азота к центру гексагона, то есть ориентирована в направлении 5–5' на рисунке 4.10.1.3.

Для всех вариантов были выполнены расчеты в рамках метода функционала плотности. Данные расчетов позволили построить профили поверхности потенциальных энергий процессов адсорбции молекулы водорода для каждого варианта ориентации (1–5), которые представлены на рисунке 4.10.1.4.



Рис. 4.10.1.4. Профиль поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы водорода на монослой ППАН для различных вариантов расположения молекулы над слоем полимера

Для первого и второго вариантов посредством анализа профилей потенциальных энергий обнаружен факт адсорбции молекулы H<sub>2</sub> на расстоянии 1,9 Å от поверхности для обоих вариантов ориентации, энергии адсорбции при этом составили 6,18 эВ и 6,05 эВ соответственно. Посредством анализа результатов геометрического состояния взаимодействующих систем для третьего варианта ориентации молекулы водорода (на точку 3, рис. 4.10.1.3) было установлено, что молекула H<sub>2</sub> смещается из своего начального положения при приближении к плоскости монослоя ППАН, причем сдвиг происходит в сторону атома азота. При этом происходит диссоциация молекулы водорода на атомы H, которые образуют отдельные химические связи с атомами С и N поверхности. Профиль поверхности потенциальной энергии данного взаимодействия также представлен на сводном графике профилей потенциальных энергий (см. рис. 4.10.1.4). Анализ профиля обнаружил факт химической адсорбции каждого атома H молекулы на расстоянии 1,5 Å от поверхности, энергия адсорбции при этом составила 1,19 эВ.

Четвертый вариант адсорбции молекулы водорода на поверхности монослоя ППАН при ее параллельной ориентации на фиктивный атом в центре углеродного гексагона (расстояние 4–4', рис. 4.10.1.3) был также смоделирован и рассчитан. Результаты выполненных исследований позволили построить профиль потенциальной энергии процесса адсорбции молекулы водорода на поверхность ППАН для данного варианта взаимодействия (см. рис. 4.10.1.4). Отсутствие минимума на этой кривой свидетельствует о том, что адсорбция молекулы водорода в данном случае не осуществляется.

Далее был смоделирован пятый случай адсорбции молекулы водорода на атом азота поверхности ППАН. Положение молекулы относительно плоскости монослоя ППАН для данного случая изображено на рисунке 4.10.1.3, молекула ориентирована в направлении 5–5°. Результаты расчетов позволили построить профиль потенциальной энергии процесса взаимодействия молекулы водорода с поверхностью монослоя ППАН для этого варианта адсорбции, который изображен на рисунке 4.10.1.4. Анализ кривой обнаружил факт химической адсорбции  $H_2$  на расстоянии 1,5 Å, энергия адсорбции составила 6,1 эВ.

В таблице 4.10.1.2 представлены основные полученные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода на поверхности монослоя ППАН для всех рассмотренных вариантов (1–5) расположения молекулы. Сравнение значений энергий адсорбции H<sub>2</sub> для вариантов 1, 2, 3 и 5 установило, что наличие атомов азота способствует высокой эф-

фективности процесса. Можно утверждать, что атом азота является «катализатором» процесса адсорбции молекулы водорода на монослой ППАН, стимулирующим данный процесс.

Анализ электронно-энергетического строения наносистем «ППАН + молекула водорода» обнаружил, что уровни орбиталей группируются в образования, аналогичные зонам (валентной и проводимости) кристалла. Разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей наносистем можно трактовать как ширину запрещенной зоны  $\Delta E_g$ . В таблице 4.10.1.2 представлены величины  $\Delta E_g$  для всех адсорбционных комплексов, полученных путем адсорбции молекулы водорода на плоскость ППАН. Значения  $\Delta E_g$  характеризуют полученные комплексы как типичные полупроводники. На рисунке 4.10.1.5 изображены одноэлектронные спектры композитных наносистем, полученных в результате взаимодействия молекулы водорода с плоскостью монослоя ППАН. Сравнение ширины запрещенной зоны полученных комплексов с адсорбированными молекулами водорода с этой же характеристикой чистого ППАН установило, что во всех реализуемых вариантах адсорбции происходит уменьшение  $\Delta E_g$  в связи с появлением примесных уровней, соответствующих атомам водорода, то есть присоединение молекулы водорода к поверхности ППАН вызывает изменение типа проводимости получаемого композита в сторону металлизации, что может быть зафиксировано экспериментально и, соответственно, использовано при создании приборов наноэлектроники.

Таблица 4.10.1.2

№ варианта	$r_{ad}, \dot{A}$	$E_{adc}, \Im B$	$\Delta E_{g}, \Im B$
1	1,9	6,18	2,66
2	1,9	6,05	2,22
3	1,5	1,79	2,12
4	-	-	-
5	1,52	6,012	2,36
Чистый ППАН	-	-	3,40

### Основные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода на поверхности монослоя ППАН



Рис. 4.10.1.5. Одноэлектронные спектры композитных наносистем «монослой ППАН – молекула водорода»; цифрами 1–4 обозначены спектры наносистем для различных вариантов расположения молекулы относительно монослоя ППАН, 5 – спектр чистого ППАН; красным выделены АО атомов водорода, входящих в состав молекулы H<sub>2</sub>; цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

### 4.10.2. Моделирование

## взаимодействия молекулы фтора с монослоем пиролизованного полиакрилонитрила

Исследован процесс адсорбции молекулы фтора на монослой ППАН. Смоделированы и изучены 5 вариантов параллельной ориентации молекулы  $F_2$  относительно поверхности монослоя ППАН, аналогичные описанным ранее для адсорбции молекулы водорода. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальных энергий процессов адсорбции для каждого рассмотренного варианта (1–5), которые представлены на рисунке 4.10.2.1. Основные характеристики процесса – в таблице 4.10.2.1.



Рис. 4.10.2.1. Профиль поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы фтора на монослой ППАН для различных вариантов расположения молекулы над слоем полимера

Посредством анализа результатов обнаружена возможность реализации химической адсорбции молекулы фтора на расстоянии 1,7 Å и 2,0 Å от поверхности монослоя ППАН для первого и второго вариантов ориентации, энергии адсорбции при этом составили 6,15 эВ и 7,19 эВ соответственно.

Анализируя результаты расчетов, выполненных для третьего варианта ориентации молекулы фтора (на точку 3, рис. 4.10.1.3), удалось установить, что молекула отклоняется от своего начального положения при приближении к поверхности монослоя ППАН: сдвиг происходит в сторону атома азота. Обнаружен факт химической адсорбции молекулы фтора на расстоянии 2,0 Å от поверхности, энергия адсорбции при этом составила 2,11 эВ (рис. 4.10.2.1).

Отсутствие энергетического минимума на профиле потенциальной кривой, соответствующей варианту адсорбции молекулы фтора в центре углеродного гексагона (расстояние 4–4', рис. 4.10.1.3), свидетельствует о том, что адсорбции фтора в этом случае не происходит (рис. 4.10.2.1).

Для пятого варианта ориентации F<sub>2</sub> относительно поверхности монослоя ППАН, а именно при ориентации молекулы фтора на атом азота монослоя, с помощью анализа энергетической кривой процесса

адсорбции обнаружен факт реализации физического взаимодействия на расстоянии 2,1 Å, соответствующая энергия адсорбции составила 6,65 эВ (рис. 4.10.2.1, табл. 4.10.2.1). Сравнение результатов адсорбции молекулы фтора на поверхность ППАН для всех вариантов позволило сделать следующий вывод: атом азота, как и в случае с молекулой водорода, является «катализатором» процесса адсорбции молекулы фтора на монослой ППАН. На рисунке 4.10.2.2 изображены одноэлектронные спектры композитных наносистем «монослой ППАН – молекула фтора». Как и в случае адсорбции молекулы водорода, обнаружен факт уменьшения ширины запрещенной зоны композита по сравнению с чистым ППАН (табл. 4.10.2.1).

Таблица 4.10.2.1

Основные характеристики процесса адсорбции молекулы фтора на поверхности монослоя ППАН



Рис. 4.10.2.2. Одноэлектронные спектры композитных наносистем «монослой ППАН – молекула фтора»; цифрами 1–4 обозначены спектры наносистем для различных вариантов расположения молекулы относительно монослоя ППАН, 5 – спектр чистого ППАН; красным выделены АО атомов фтора, входящих в состав молекулы F<sub>2</sub>; цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

# 4.10.3. Моделирование взаимодействия молекулы кислорода с монослоем пиролизованного полиакрилонитрила

Рассмотрен процесс адсорбции молекулы кислорода на монослой ППАН. Смоделированы и рассчитаны 5 вариантов параллельной ориентации молекулы О<sub>2</sub> относительно поверхности монослоя ППАН, описанные в п. 4.10.1 и 4.10.2.

Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальных энергий процессов адсорбции для каждого рассмотренного варианта (1–5), представленные на рисунке 4.10.3.1; основные характеристики процесса – в таблице 4.10.3.1.

Для первого и второго случаев расположения молекулы относительно монослоя ППАН был обнаружен факт химической и физической адсорбций молекулы  $O_2$  на расстояниях 1,8 Å и 2,9 Å от поверхности, энергии адсорбции которых при этом составили 0,9 эВ и 8,3 эВ соответственно.

Анализируя результаты расчетов, выполненных для третьего варианта ориентации молекулы кислорода (точка 3, рис. 4.10.1.3), удалось установить, что молекула O<sub>2</sub> смещается при приближении к плоскости монослоя ППАН из своего начального положения, сдвиг происходит в сторону атома азота. Энергетическая кривая данного взаимодействия представлена на рисунке 4.10.3.1. Обнаружен факт физической адсорбции молекулы кислорода на расстоянии 2,4 Å от поверхности, энергия адсорбции при этом составила 6,38 эВ.

Далее был исследован четвертый вариант адсорбции молекулы кислорода на поверхность монослоя ППАН при ее параллельной ориентации в центр углеродного гексагона – положение 4–4' на рисунке 4.10.1.3. Результаты выполненных исследований позволили построить профиль потенциальной энергии процесса адсорбции (см. рис. 4.10.3.1). Используя полученные результаты, удалось обнаружить факт химической адсорбции на расстоянии 1,8 Å, энергия адсорбции составила 8,24 эВ.

Для пятого варианта ориентации O2 относительно поверхности монослоя ППАН, а именно при ориентации молекулы кислорода на

атом азота монослоя, анализ энергетической кривой процесса адсорбции выявил, что взаимодействия не происходит (рис. 4.10.3.1, табл. 4.10.3.1). На рисунке 4.10.3.2 изображены одноэлектронные спектры композитных наносистем «монослой ППАН – молекула кислорода». Как и в случае адсорбции молекулы водорода, обнаружен факт уменьшения ширины запрещенной зоны композита по сравнению с чистым ППАН (см. табл. 4.10.3.1).

Итак, сравнение результатов адсорбции  $O_2$  на поверхности ППАН для всех реализующихся вариантов взаимодействия позволило сделать следующий вывод: атом азота является своего рода «ингибитором» процесса адсорбции молекулы кислорода на монослой ППАН, замедляющим данный процесс (варианты 1, 2, 3). Присутствие молекулы кислорода на поверхности монослоя приводит к изменению проводящего состояния композита в сторону металлизации.



Рис. 4.10.3.1. Профиль поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы кислорода на монослой ППАН для различных вариантов расположения молекулы над слоем полимера

### Таблица 4.10.3.1

# Основные характеристики процесса адсорбции молекулы кислорода на поверхности монослоя ППАН

Варианты	r <sub>aд</sub> , Å	E <sub>адс</sub> , эВ	$\Delta E_{g}, eV$
1	1,8	0,88	2,36
2	2,9	8,27	2,40
3	2,4	6,35	2,18
4	1,8	8,24	2,05
5	-	-	-
Чистый ППАН	-	-	3,40



Рис. 4.10.3.2. Одноэлектронные спектры композитных наносистем «монослой ППАН – молекула кислорода»; цифрами 1–4 обозначены спектры наносистем для различных вариантов расположения молекулы относительно монослоя ППАН, 5 – спектр чистого ППАН; красным выделены АО атомов кислорода, входящих в состав молекулы O<sub>2</sub>; цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

# 4.10.4. Моделирование взаимодействия водорода с двухслойным пиролизованным полиакрилонитрилом

Рассмотрен процесс адсорбции молекулы водорода на поверхность двухслойного ППАН, слои которого расположены параллельно друг другу без смещения. Модель такого ППАН представлена на рисунке 4.10.4.1.



Рис. 4.10.4.1. Модель двухслойного ППАН

Были смоделированы и рассчитаны 5 вариантов параллельной ориентации молекулы водорода над одной из поверхностей двухслойного полиакрилонитрила, описанные в п. 4.10.1 и представленные на рисунке 4.10.1.1. Процессы адсорбции моделировались пошаговым приближением молекулы водорода с шагом 0,1 Å к выбранным центрам адсорбции 1–5 на одной из поверхностей ППАН. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии, представленные на рисунке 4.10.4.2. Анализ энергетической кривой, описывающий взаимодействие молекулы  $H_2$ с ППАН для варианта 1 их взаимной ориентации, обнаружил факт химической адсорбции водорода на расстоянии 1,7 Å энергия адсорбции составила 7,25 эВ.

Расчеты процесса адсорбции для второго варианта ориентации молекулы водорода на поверхность двухслойного ППАН обнаружили факт химической адсорбции на расстоянии 1,3 Å с энергией адсорбции 8,84 эВ, что иллюстрируется наличием соответствующего минимума на графике профиля поверхности потенциальной энергии, представленного на рисунке 4.10.4.2. Анализ профиля обнаружил, что при приближении к поверхности ППАН молекула H<sub>2</sub> сначала претерпевает физическую адсорбцию на расстоянии 2,5 Å от поверхности ( $E_{a,d} = 8,3$  эВ), а затем, преодолевая небольшой потенциальный барьер высотой 1,6 эВ, попадает во второй минимум на расстоянии 1,3 Å, что соответствует химической адсорбции.

Изучение и анализ третьего варианта адсорбции молекулы водорода обнаружили факт химической адсорбции на расстоянии 1,5 Å от

поверхности двухслойного ППАН, энергия адсорбции составила 9,12 эВ (см. рис. 4.10.4.2).

Для четвертого варианта ориентации был смоделирован процесс адсорбции молекулы водорода на центр углеродного гексагона одного слоя двухслойного ППАН. Посредством анализа результатов был обнаружен факт химической адсорбции на расстоянии 1,3 Å с энергией адсорбции, равной 1,31 эВ (профиль потенциальной энергии изображен на рисунке 4.10.4.2).

В пятом случае моделирования процесса адсорбции молекулы водорода на поверхность двухслойного ППАН полученные данные позволили выявить факт физической адсорбции на расстоянии 3,8 Å с энергией, равной 4,16 эВ (рис. 4.10.4.2).



Рис. 4.10.4.2. Профили поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы водорода на двухслойный ППАН для различных вариантов расположения молекулы над слоем полимера

В таблице 4.10.4.1 представлены основные рассчитанные характеристики процессов адсорбции молекулы  $H_2$  на поверхности двухслойного ППАН для всех рассмотренных вариантов 1–5. Вычисленные значения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  для всех

варинтов позволяют отнести полученные комплексы к классу полупроводников. Однако значения величин  $\Delta E_g$  для комплексов, полученных при адсорбции H<sub>2</sub> на двухслойный ППАН, меньше, чем при адсорбции H<sub>2</sub> на поверхность монослоя полимера, то есть при адсорбции водорода на двухслойный ППАН степень металлизации выше. На рисунке 4.10.4.3 изображены одноэлектронные спектры композитных наносистем «двухслойный ППАН – молекула водорода».

Таблица 4.10.4.1

# Основные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода на поверхность двухслойного ППАН

Варианты	r <sub>ад</sub> , Å	Е <sub>адс</sub> , эВ	$\Delta E_{g}, eV$
1	1,7	7,25	1,28
2	1,3	8,84	1,35
3	1,5	9,12	1,21
4	1,3	1,31	1,18
5	3,8	4,16	1,10
Чистый ППАН	-	-	3,55



Рис. 4.10.4.3. Одноэлектронные спектры композитных наносистем «двухслойный ППАН – молекула водорода»; цифрами 1–5 обозначены спектры наносистем для различных вариантов расположения молекулы относительно монослоя ППАН, 6 – спектр чистого ППАН; красным выделены АО атомов водорода, входящих в состав молекулы H<sub>2</sub>; цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны,

а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

## 4.10.5. Моделирование взаимодействия молекулы фтора с двухслойным пиролизованным полиакрилонитрилом

Рассмотрен процесс адсорбции молекулы фтора  $F_2$  на поверхность двухслойного ППАН, слои которого параллельны друг другу и не смещены друг относительно друга (модель такого ППАН на рис. 4.10.4.1). Исследованы 5 вариантов параллельной ориентации молекулы фтора над одной из поверхностей, описанные в п. 4.10.1.

Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением молекулы фтора с шагом 0,1 Å к выбранным центрам на поверхности одного из слоев ППАН. Нормированные профили потенциальной энергии изображены на рисунке 4.10.5.1. Полученная кривая для первого варианта ориентации (на атом углерода поверхности, который находится в окружении четырех атомов азота) позволила установить факт физической адсорбции на расстоянии 2,3 Å, энергия которой составила 5,87 эВ.



Рис. 4.10.5.1. Профили поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы фтора на двухслойный ППАН для различных вариантов расположения молекулы над слоем полимера

Для второго случая адсорбции молекулы фтора на поверхность двухслойного ППАН (на атом углерода поверхности, окруженного тре-

мя атомами азота) был обнаружен факт химической адсорбции на расстоянии 2,0 Å с энергией адсорбции 9,31 эВ.

В третьем случае адсорбции (при ориентации молекулы F<sub>2</sub> на середину связи C–N) при расчете и анализе обнаружен факт химической адсорбции на расстоянии 1,9 Å молекулы от поверхности двухслойного ППАН, энергия адсорбции составила 3,13 эВ.

Для четвертого случая был рассмотрен случай адсорбции молекулы фтора на центр углеродного гексагона одного из слоев двухслойного ППАН. С помощью анализа результатов обнаружен факт химической адсорбции на расстоянии 1,9 Å с энергией адсорбции, равной 0,91 эВ.

В пятом случае адсорбции молекулы фтора на поверхность двухслойного ППАН полученные данные позволили выявить факт химической адсорбции на расстоянии 1,8 Å с энергией, равной 3,88 эВ.

4.10.5.1 В таблице представлены основные рассчитанные процессов адсорбции молекулы фтора характеристики  $F_2$ на поверхности двухслойного ППАН для всех рассмотренных вариантов 1-5. Анализ значения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  для всех позволяет отнести полученные комплексы варинтов К классу полупроводников. Однако значения величин  $\Delta E_g$  для комплексов, полученных при адсорбции F<sub>2</sub> на двухслойный ППАН, меньше, чем при адсорбции F2 на поверхность монослоя полимера. Об этом говорят изображенные на рисунке 4.10.5.2 одноэлектронные спектры наносистем «двухслойный ППАН – молекула фтора».

Таблица 4.10.5.1

Варианты	r <sub>ад</sub> , Å	Еадс, ЭВ	$\Delta E_{g}, eV$
1	2,3	5,81	1,48
2	2,0	9,31	1,56
3	1,9	3,13	1,50
4	1,9	0,91	1,39
5	1,8	3,88	1,31
Чистый ППАН	-	-	3,55

Основные характеристики процесса адсорбции молекулы фтора на поверхность двухслойного ППАН



Рис. 4.10.5.2. Одноэлектронные спектры композитных наносистем «двухслойный ППАН – молекула фтора»; цифрами 1–5 обозначены спектры наносистем для различных вариантов расположения молекулы относительно монослоя ППАН, 6 – спектр чистого ППАН; красным выделены АО атомов фтора, входящих в состав молекулы F<sub>2</sub>; цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

## 4.10.6. Моделирование взаимодействия молекулы кислорода с двухслойным пиролизованным полиакрилонитрилом

Рассмотрен процесс адсорбции молекулы кислорода на поверхность двухслойного ППАН, слои которого параллельны друг другу и не смещены друг относительно друга. Были смоделированы и исследованы 5 вариантов параллельной ориентации молекулы кислорода над одной из поверхностей, описанные в п. 4.10.1. Все 5 случаев моделировались пошаговым приближением молекулы кислорода с шагом 0,1 Å к выбранному центру поверхности. Нормированные профили потенциальной энергии представлены на рисунке 4.10.6.1. Анализируя кривую, иллюстрирующую процесс взаимодействия  $O_2$  с поверхностью ППАН для первого варианта ориентации, удалось обнаружить факт химической адсорбции  $O_2$  на расстоянии 1,8 Å, энергия которой составила 2,46 эВ.




Рис. 4.10.6.1. Профили поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы кислорода на двухслойный ППАН для различных вариантов расположения молекулы над слоем полимера

Для второго варианта адсорбции молекулы кислорода на поверхность двухслойного ППАН был обнаружен факт физической адсорбции на расстоянии 2,4 Å с энергией адсорбции 4,32 эВ.

В третьем случае адсорбции при расчете и анализе был обнаружен факт химической адсорбции О<sub>2</sub> на расстоянии 1,8 Å молекулы от поверхности двухслойного ППАН, энергия адсорбции составила 2,21 эВ.

Для четвертого варианта адсорбции молекулы кислорода на центр углеродного гексагона одного слоя двухслойного ППАН анализ энергетической кривой обнаружил минимум, находящийся в области положительных значений энергии, что говорит о нестабильности системы. Это свидетельствует об отсутствии адсорбции в четвертом случае расположения молекулы фтора относительно плоскости двухслойного ППАН.

В пятом варианте моделирования процесса адсорбции молекулы кислорода на поверхность двухслойного ППАН полученные данные не выявили факта адсорбции.

Сравнение результатов адсорбции молекулы кислорода O<sub>2</sub> на поверхности двухслойного ППАН для трех реализуемых вариантов ориентации молекулы относительно поверхности ППАН позволило сделать следующий вывод: атом азота поверхности ППАН не способствует адсорбции молекулы кислорода на монослой ППАН, то есть его можно считать «ингибитором» этого процесса.

В таблице 4.10.6.1 представлены основные рассчитанные характеристики процессов адсорбции для всех рассмотренных вариантов 1–5. На рисунке 4.10.6.2 изображены одноэлектронные спектры композитных наносистем «двухслойный ППАН – молекула фтора».

Таблица 4.10.6.1

#### Основные характеристики процесса адсорбции молекулы кислорода на поверхность двухслойного ППАН

Варианты	r <sub>ад</sub> , Å	Е <sub>адс</sub> , эВ	$\Delta E_{g}, eV$
1	1,8	2,19	1,79
2	2,4	4,32	1,78
3	1,8	2,21	1,66
4	-	-	-
5	-	-	-



Рис. 4.10.6.2. Одноэлектронные спектры композитных наносистем «двухслойный ППАН – молекула кислорода»; цифрами 1–3 обозначены спектры наносистем для различных вариантов расположения молекулы относительно монослоя ППАН, 4 – спектр чистого ППАН; красным выделены АО атомов кислорода, входящих в состав молекулы О<sub>2</sub>; цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

# 4.10.7. Механизм образования молекулы водорода в межслоевом пространстве пиролизованного полиакрилонитрила

#### Моделирование процесса внедрения атома водорода в межслоевое пространство пиролизованного полиакрилонитрила через дефект поверхности слоя

Рассмотрен двухслойный пиролизованный полиакрилонитрил, один слой которого содержал вакансию, полученную путем удаления атома углерода из одного из слоев ППАН. Модель плоскости ППАН с вакансией изображена на рисунке 4.10.7.1. Внедрение атома водорода в межслоевое пространство двухслойного ППАН моделировалось пошаговым приближением (с шагом 0,1 Å) атома Н к полимеру вдоль перпендикуляра, проведенного через центр вакансии и ориентированного на атом углерода, находящийся на поверхности нижнего слоя. Геометрия системы оптимизировалась в процессе расчета. Пошаговое приближение атома водорода к двухслойному ППАН и его проникновение в межслоевое пространство позволило построить энергетическую кривую процесса, представленную на рисунке 4.10.7.2. На границах полученного вакансионного дефекта находились (помимо атомов углерода) два атома азота (отмеченные на рисунке 4.10.7.1).

Анализ кривой установил, что внедрение атома водорода между слоями ППАН происходит безбарьерно. Попадая в межплоскостное пространство, атом водорода оказывается в стабильном состоянии на расстоянии 0,3 Å от поверхности ППАН. Также на нормированной кривой хорошо прослеживается наличие энергетического минимума, соответствующего расстоянию R = 1,2 Å. Это положение является результатом образования химической связи между атомом водорода и атомом углерода поверхности ППАН, полученной путем перекрывания орбиталей атомов С и H с обменом электронной плотностью между ними. Величина Е имеет смысл энергии химической связи. Для образования связи атом водорода должен преодолеть энергетический барьер высотой  $E_a = 5,78$  эВ (энергия активации).

Энергии активации и энергии адсорбции вычислялись как разность между полной энергией E(R) системы «монослой – атом H» на соответствующем расстоянии R и полной энергией системы на  $R = \infty$ :

$$E_i = E(R_i) - E(\infty),$$

где i = a, ад.

В процессе минимизации энергии системы для каждого заданного расстояния  $R_{C-H}$  атом водорода, имеющий две степени свободы, в каждой точке оказывался на перпендикуляре к поверхности монослоя, проходящем через выбранный атом углерода. Анализ результатов оптимизации геометрии системы обнаружил, что в процессе приближения атома H к ППАН этот атом сначала углублялся примерно на 0,15 Å, при этом соседние атомы тоже незначительно опускаются. Затем в окрестности точки  $R_a$  происходит резкое удаление атома C от поверхности на расстояние 0,45 Å. При этом он способствует сдвигу соседних атомов, которые в свою очередь поднимаются над поверхностью слоя на расстояние  $\delta R \sim 0,11$  Å. На расстоянии 1,6 Å образуется химическая связь С–H. В результате процесса адсорбции три углеродных связи гексагона, над которым моделировался процесс адсорбции атома водорода, удлинились по сравнению с невозмущенными значениями и стали равными 1,47 Å (см. рис. 4.10.7.3).



Рис. 4.10.7.1. Вариант внедрения атома водорода через вакансию



Рис. 4.10.7.2. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома H с ППАН



Рис. 4.10.7.3. Модель взаимодействия атома водорода с ППАН

# Моделирование процесса внедрения атома водорода в межслоевое пространство ППАН через торец кластера

Был рассмотрен процесс внедрения молекулы водорода через боковую грань кластера двухслойного ППАН. Процесс внедрения моделировался пошаговым приближением (шаг 0,1 Å) молекулы водорода к фиктивному атому, расположенному в центре межслоевого пространства исследуемого кластера (в данном случае рассматривается молекулярная ячейка ППАН, представляющая собой двухслойный ППАН, расстояние между слоями составляет 3,4 Å). В результате выполненных расчетов была построена энергетическая кривая, описывающая этот процесс и представленная на рисунке 4.10.7.4. Оказалось, что для внедрения (интеркаляции) Н в межслоевое пространство ППАН, атому необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой E = 3,33 эВ (рис. 4.10.7.4). Максимум барьера находится на расстоянии 1,4 Å от границы ППАН, что говорит о стабильном состоянии данной системы с внедренным атомом водорода.



Рис. 4.10.7.4. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия атома H с ППАН

# Насыщение межслоевого пространства пиролизованного полиакрилонитрила атомами водорода

Далее была исследована возможность последовательного заполнения межслоевого пространства ППАН атомами водорода. В присутствии одного атома водорода между слоями полимера происходило внедрение второго атома. Рассматривались два варианта внедрения:

1) атом водорода внедрялся через дефект структуры слоя, при этом в межслоевом пространстве атом водорода образовывал химическую связь с атомом углерода поверхности нижнего слоя (см. рис. 4.10.7.5);

2) атом водорода внедрялся через боковую грань, при этом атом водорода находился в центре между слоями (см. рис. 4.10.7.6).

0



Рис. 4.10.7.5. Модель внедрения атома водорода через дефект структуры



Рис. 4.10.7.6. Модель внедрения атома водорода через боковую поверхность

Внедрение атома водорода моделировалось пошаговым приближением H к атому водорода, находящемуся в межслоевом пространстве полимера, с шагом 0,1 Å. Пошаговое приближение атома H к двухслойному ППАН с атомом водорода внутри позволило построить профиль поверхности потенциальной энергии системы «двухслойный ППАН+H – атом H» (рис. 4.10.7.7–4.10.7.8).



Рис. 4.10.7.7. Профиль поверхности потенциальной энергии внедрения атома Н в межслоевое пространство ППАН с атомом водорода через боковую поверхность



Рис. 4.10.7.8. Профиль поверхности потенциальной энергии внедрения атома Н в межслоевое пространство ППАН с атомом водорода через вакансию

Рассмотрим внедрение атома водорода через боковую поверхность. Атом водорода безбарьерно подходит к краю монослоя полимера, затем, преодолевая потенциальный барьер, равный 2,97 эВ, движется к атому водорода, находящемуся в центре межплоскостного пространства. На расстоянии 0,7 Å друг от друга два атома водорода образуют химическую связь. Таким образом, в межплоскостном пространстве образуется молекула водорода (рис. 4.10.7.9).



Рис. 4.10.7.9. Модель образования молекулы водорода в межслоевом пространстве ППАН

На графике профиля поверхности потенциальной энергии внедрения атома водорода в межслоевое пространство ППАН с атомом водо-

рода через вакансию (см. рис. 4.10.7.8) видно, что при внедрении атом Н должен преодолеть энергетический барьер величиной 9,37 эВ. Пик барьера находится на расстоянии 0,3 Å от границы слоя с вакансией. Попав в межплоскостное пространство полимера, атом водорода оказывается в стабильном состоянии на расстоянии 0,8 Å от поверхности. При этом расстояние между атомом Н и атомом водорода, адсорбированным на нижнем слое, составляет 1,4 Å. Модель полученной системы представлена на рисунке 4.10.7.10.

Анализ электронно-энергетического строения системы позволил определить значение ширины запрещенной зоны двухслойного ППАН, содержащего в межслоевом пространстве образованную молекулу водорода, которое оказалось равным 1,39 эВ. Сравнение с величиной  $\Delta E_g$  для комплекса «двухслойный ППАН + молекула водорода, сорбированная на поверхности» обнаружило превышение этой величины для рассмотренного случая комплекса «двухслойный ППАН + молекула водорода в межслоевом пространстве».



Рис. 4.10.7.10. Модель структуры ППАН с двумя атомами водорода в межплоскостном пространстве

# 4.10.8. Адсорбция молекулы углекислого газа на монослое пиролизованного полиакрилонитрила

Можно предположить, что основным механизмом, объясняющим сенсорную активность ППАН в отношении углекислого газа и экспериментально зафиксированным и описанным в работе [21], является адсорбция молекулы углекислого газа на поверхности полимера. Для доказательства возможности реализации предложенного механизма нами

были выполнены теоретические исследования процесса адсорбционного взаимодействия молекулы  $CO_2$  с поверхностью ППАН. В качестве объекта исследования выбран монослой ППАН, содержащий, помимо углерода, 20 % атомов азота поверхности (от общего числа атомов в кластере). Расстояние между атомами в слое составляет 1,4 Å. Исследована перпендикулярная ориентация молекулы  $CO_2$ . Рассмотрены различные варианты расположения молекулы относительно поверхности ППАН: 1) над атомом углерода монослоя; 2) над атомом азота монослоя; 3) над центром связи C–C; 4) над центром углеродного гексагона полимера. Схематично положения центров адсорбции изображены на рисунке 4.10.8.1.



Рис. 4.10.8.1. Варианты расположение молекулы углекислого газа относительно поверхности монослоя ППАН при ее перпендикулярной ориентации (выделен один гексагон монослоя)

В первых двух случаях процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением молекулы к выбранному атому слоя вдоль перпендикуляра к поверхности, проведенного через выбранные атомы. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии процессов, изображенные на рисунке 4.10.8.2 *а*, *б*. Анализ энергетических кривых установил, что молекула углекислого газа не адсорбируется на поверхности ППАН, что подтверждается отсутствием минимума на энергетических кривых. Аналогично моделировались процессы адсорбции для вариантов 3 и 4 ориентации молекулы над поверхностью пиролизованного полиакрилонитрила. Молекула пошагово приближались к фиктивному атому, находящемуся либо над центром связи С–С, либо над центром гексагона. На энергетических кривых взаимодействия молекулы CO<sub>2</sub> и ППАН (рис. 4.10.8.2 *в*, *г*) также отсутствуют минимумы, что свидетельствует о невозможности адсорбции на монослое полимера.





Рис. 4.10.8.2. Профили поверхности потенциальной энергии процессов адсорбции молекулы CO<sub>2</sub> на монослое ППАН для различных вариантов расположения:

*а* – молекула расположена над атомом углерода монослоя; *б* – молекула расположена над атомом азота; *в* – молекула расположена над центром связи С–С; *г* – молекула расположена над центром гексагона Далее был смоделирован и изучен процесс адсорбции молекулы углекислого газа для случая параллельной ориентации молекулы относительно слоя ППАН. Рассмотрены различные варианты расположения молекулы относительно поверхности:

1) атом С молекулы углекислого газа ориентирован на атом углерода поверхности ППАН и молекула располагается перпендикулярно связи С–С (положение 1 на рис. 4.10.8.1);

2) атом С молекулы углекислого газа ориентирован на середину связи С–С монослоя и молекула параллельна связи (положение 2 на рис. 4.10.8.1);

3) атом С молекулы углекислого газа ориентирован на атом углерода поверхности ППАН и молекула располагается параллельно связи С–С (положение 3 на рис. 4.10.8.1);

4) атом С молекулы углекислого газа ориентирован на центр гексагона, при этом атомы кислорода находятся над атомами углерода монослоя (положение 4 на рис. 4.10.8.1);

5) атом С молекулы углекислого газа ориентирован на середину связи С–С монослоя и молекула перпендикулярна связи (положение 2–2' на рис. 4.10.8.1).

Выполненные расчеты позволили построить графики профилей поверхности потенциальных кривых процессов адсорбции для каждого случая, анализ которых также не обнаружил наличия минимумов на них, свидетельствующих о возникновении взаимодействия.

Далее были исследованы процессы адсорбции молекулы углекислого газа на одной из поверхностей двухслойного ППАН. Рассмотрены варианты 1–5 расположения молекулы, описанные выше. Выполненные расчеты позволили построить графики профилей поверхности потенциальных кривых процессов адсорбции для каждого случая, представленные на рисунке 4.10.8.2, также на рисунке 4.10.8.4 изображены одноэлектронные спектры процесса взаимодействия молекулы углекислого газа с плоскостью монослоя ППАН. Анализ кривых обнаружил наличие минимумов на кривых, иллюстрирующих варианты 4 и 5 расположения молекулы  $CO_2$  относительно поверхности двухслойного ППАН. Расстояние, соответствующее этим минимумам, для обоих вариантов одинаково и равно 2,55 Å, что свидетельствует о реализации физического

взаимодействия компонентов адсорбционной системы «двухслойный ППАН + CO<sub>2</sub>». Энергии взаимодействия составляют 4,8 эВ для варианта 4 и 5,2 эВ для варианта 5 ориентации. Подобный факт доказывает возможность использования ППАН в качестве газового сенсора на определение содержания углекислого газа в атмосфере, экспериментально описанного в работе [21], причем наличие физической адсорбции определяет возможность многократного использования такого сенсора. Сенсорный отклик может быть зафиксирован изменением потенциала в системе при возникновении взаимодействия ППАН с молекулой. Этот отклик будет обусловлен изменением проводимости полученного комплекса, что иллюстрируется увеличением ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН (см. рис. 4.10.8.4) и связанным с этим увеличением сопротивления, экспериментально зафиксированным и описанным в работе [21]. В таблице 4.10.8.1 представлены основные рассчитанные характеристики процессов адсорбции молекулы СО<sub>2</sub> на поверхности двухслойного ППАН для всех рассмотренных вариантов.



Рис. 4.10.8.3. Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции молекулы углекислого газа с поверхностью двухслойного ППАН для различных вариантов 1–5 расположения молекулы относительно поверхности



Рис. 4.10.8.4. Одноэлектронные спектры наносистем «двухслойный ППАН – молекула углекислого газа»; цифрами 1–4 обозначены спектры наносистем для различных вариантов расположения молекулы относительно поверхности ППАН, 5 – одноэлектронный спектр чистого ППАН; цифрой 2,0 обозначен энергетический уровень, соответствующий дважды заполненному состоянию на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

Таблица 4.10.8.1

углекислого газа на поверхность двухслойного ШІАН					
Варианты	r, Å	Е <sub>адс</sub> , eV	$\Delta E_{g}$ , eV		
1	-	-	-		
2	-	-	-		
3	2,5	5,16	3,74		
4	2,5	4,75	3,95		
5	_	-	-		

# Основные характеристики процесса адсорбции молекулы углекислого газа на поверхность двухслойного ППАН

#### Список литературы к главе 4

1. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение / В.В. Козлов [и др.] // Материалы электронной техники. 2008. № 1. С. 59–65. 2. Нанотубулярные композиты и их полуэмпирическое исследование / И.В. Запороцкова [и др.] // Материалы электронной техники. М., 2006. № 2. С. 4–15.

3. Запороцкова И. В., Давлетова О. А. Полуэмпирические исследования структуры пиролизованного полиакрилонитрила и его протонной проводимости // Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и наноэлектроники : сб. тр. IV российско-японского семинара, 2006. С. 257–265.

4. Свойства углеродного нанокристаллического материала их практическое применение / И. В. Запороцкова [и др.] // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники : сб. тр. V российско-японского семинара. Саратов, 2007. С. 96–111.

5. Запороцкова И. В. Пиролизованный полиакрилонитрил и некоторые композиты на его основе: особенности получения, структуры и свойств. Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2016. 440 с.

6. Давлетова О. А., Дергачева Е. В. Исследование влияния многослойности на свойства пиролизованного полиакрилонитрила // 14 Всероссийская конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-14). Уфа, 2008.

7. Полуэмпирические исследования двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова [и др.] // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов : сб. тр. I Междунар. казахстанско-российско-японской науч. конф. и VI российско-японского семинара. Усть-Каменогорск, 2008.

8. Запороцкова И.В., О. А. Давлетова. Моделирование и полуэмпирические исследования структуры пиролизованного полиакрилонитрила // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоград. области : Материалы Всерос науч.техн. конф., Волгоград, 10–11 декабря 2008 г. Волгоград, 2008. С. 352– 358.

9. Запороцкова И. В., Давлетова О. А. Исследования процесса оксидирования монослоя пиролизованного полиакрилонитрила // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники : сб. тр. V российско-японского семинара. Саратов, 2007. С. 408–412.

10. Zaporotskova I. V., Davletova O. A. Oxidation of pyrolized polyacrylonitrile carbon nanostructures / I. V. Zaporotskova // 8th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg, 2007. P. 177. 11. Давлетова О. А., Запороцкова И. В. Квантово-химические расчеты процесса адсорбции легких атомов на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : сб. тр. VI Всерос.конф. молодых ученых, СГУ. Саратов, 2007. С. 341.

12. Запороцкова И. В., Давлетова О. А. Исследование процесса адсорбции атомов Сl, F, H, O на монослое пиролизованного // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области : материалы Всерос. науч.-техн. конф. Волгоград, 2008. С. 359–363.

13. Давлетова О. А., Запороцкова И. В. Исследование процесса гидрогенизации и протонной проводимости пиролизованного полиакрилонитрила // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : сб. тр. VI Всерос. конф. молодых ученых, СГУ. Саратов, 2007. С. 340.

14. Запороцкова И. В., Давлетова О. В. Исследование процесса оксидирования монослоя пиролизованного // Наноматериалы и нанотехнологии. Научный потенциал Волгог. области : Информационно-аналитический сборник. Волгоград, 2008. С. 132–136.

15. Zaporotskova I. V., Davletova O. A. Impact the pyrolized polyacrylonitrile structure on the process of oxidation // Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers, July 6 - July 10. St.-Peterburg, 2009. P. 246.

16. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М. : Высш. шк., 1984. 463 с.

17. Запороцкова И. В., Давлетова О. А., Козлов В. В. Исследование процесса адсорбции атома фтора на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов : сб. тр. I Междунар. казахстанско-российско-японской науч. конф. и VI российско-японского семинара. Усть-Каменогорск, 2008. С. 356–359.

18. Запороцкова И. В., Давлетова О. А. Фторирование углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области : материалы Всерос. науч.-техн. конф., Волгоград, 10–11 декабря 2008 г. Волгоград, 2008. С. 363–371.

19. Zaporotskova I. V., Davletova O. A. Fluorination of carbon nanostructures on the base of pyrolized polyacrylonitrile // Fullerenes and Atomic clusters. Abstracts of invited lectures & contributed papers, July 6 - July 10, 2009. St.-Peterburg, 2009. P. 246.

20. Ярославцев А. Б. Протонная проводимость в твердых телах // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 449.

21. Новые металлоуглеродные нанокомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективнами свойствами для развития электроники / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Костикова, А. В. Попкова // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2012. № 3. С. 59–67.

22. Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, Н. А. Аникеев А. В. Попкова // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2013. № 3. С. 34–38.

23. Квантово-химические расчеты процессов адсорбции простых газофазных молекул на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила / Н. А. Аникеев, И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия «Физика и химия». 2013. № 1. С. 8–16.

24. Запороцкова И. В., Аникеев Н. А. Квантово-химические расчеты процессов адсорбции простых газофазных молекул на поверхность пиролизованного полиакрилонитрила // Вестник ВолГУ. Серия 10 «Инновационная деятельность». 2013. Т. 10, № 1 (8). С. 22.

25. Давлетова О. А., Аникеев Н. А., Запороцкова И. В. Теоретические исследования процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила // Вестник ВолГУ. Серия 10 «Инновационная деятельность». 2013. Т. 10, № 1 (8). С. 72.

26. Anikeev N. A., Zaporotskova I. V., Polikarpov D. I. About adsorption of simple gas molecules on a surface of acryle-nitrile nanopolimer // European Polymer Congress. Book of Abstracts. 2013. P. 7–5.

# Глава 5

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ППАН

В данной главе представлены результаты расчетов, выполненных в рамках модели молекулярного кластера с использованием метода функционала плотности с функционалом B3LYP.

# 5.1. Структура и электронно-энергетическое строение металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего атомы металлов Cu, Fe, Co, Ni

Для исследования структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН рассмотрена модель монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, в котором присутствовал атом металла. Этот атом встраивается в плоскость ППАН, фактически замещая четыре соседних атома углерода. В качестве замещающих элементов выбраны атомы кремния, железа, кобальта, никеля и меди. Для выполнения расчетов нанокомпозита использовали кластер ППАН, содержащий, помимо атомов углерода, 6,7 % водорода, 8,71 % азота и 0,67 % замещающего элемента (металла). Исследованы четыре варианта расположения атома металла в плоскости монослоя ППАН, различающиеся атомарным окружением, а именно, наличием (или отсутствием) атома азота в ближайшем окружении. Положение внедренного металлического атома выбирали примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых эффектов. Рассмотренные варианты представлены на рис. 5.1.1 и отмечены цифрами 1, 2, 3 и 4. Варианты 1 и 4 предполагают наличие атома азота в ближайшем окружении атома металла на расстоянии до первого соседа, вариант 2 – наличие атома азота на расстоянии второго соседа, для варианта 3 в окружении до третьего соседа атома азота нет.



Рис. 5.1.1. Возможные варианты *1–4* расположения атомов металла в монослое ППАН:

a – атом металла находится в положении 3;  $\delta$  – атом металла находится в положении 1; e – атом металла находится в положении 4; e – атом металла находится в положении 2

В результате расчетов, выполненных с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродной системы, была получена пространственная конфигурация нанокомпозита для каждого варианта расположения атома металла. Анализ результатов обнаружил, что для всех вариантов и всех рассмотренных атомов металлов происходит искривление плоскости монослоя нанокомпозита, полученного из изначально планарного монослоя ППАН. На рисунке 5.1.2 в качестве примера представлен кластер металлоуглеродного нанокомпозита с атомом кремния.



Рис. 5.1.2. Пространственная конфигурация кластера ППАН с атомом кремния:

a – вид сверху;  $\delta$  – вид сбоку

Анализ полученных результатов для всех вариантов расположения атомов металлов позволил определить энергию связи  $E_{cb}$  систем и ширину запрещенной зоны  $\Delta E_g$  нанокомпозита (ширина запрещенной зоны рассчитывалась как разность между нижним вакантным уровнем и верхним заполненным уровнем) (табл. 5.1.1).

Таблица 5.1.1

## Основные характеристики металлокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила с атомами кремния, кобальта, железа, никеля и меди для различных вариантов их расположения в плоскости системы

Ba-	Кремний		Кобальт		Железо		Никель		Медь	
риант										
	$E_{cB}$ ,	$\Delta E_{\rm g}$	$\Delta E_{cb}$	$\Delta E_{\rm g}$	$E_{cb}$ ,	$\Delta E_{g}$ , $\Im$	$\Delta E_{cb}$ ,	$\Delta E_{g,3}$	<i>Е</i> <sub>св</sub> ,э	$\Delta E_{\rm g}$
	эВ	эΒ	эΒ	эΒ	эВ	B	эВ	B	В	эΒ
1	2,52	2,84	2,65	0,73	4,10	1,47	2,71	0,84	1,48	1,36
2	2,67	2,74	2,37	0,33	7,07	0,90	2,73	0,98	2,71	1,55
3	1,45	1,35	1,71	0,28	4,10	0,38	2,70	0,73	2,70	0,33
4	2,69	2,75	1,44	0,33	2,70	0,93	2,71	0,76	2,71	1,01

*Примечание*. Для чистого ППАН  $E_{cb}$  = 7,69 эВ,  $\Delta E_{g}$  = 3,4 эВ.

Установлено, что введение атома металла в монослой ППАН приводит к изменению (уменьшению) ширины запрещенной зоны (за счет появления дополнительных примесных уровней) по сравнению с чистым ППАН, расчет ширины запрещенной зоны производится как поиск разности между нижним вакантным и верхним заполненным уровнями. Для всех

выбранных атомов металла, помещенных в положение, соответствующее варианту 3 (атом азота находится на расстоянии, превышающем расстояние до третьего соседа по отношению к атому металла), ширина запрещенной зоны оказалась наименьшей по сравнению со всеми остальными вариантами расположения металлического атома в монослое. Анализ электронно-энергетического строения нанокомпозита показал, что уровни молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны. Состояниям валентной зоны отвечают MO, преимущественный вклад в которые вносят 2s- и 2pатомные орбитали (АО) атомов углерода и азота. Дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2*p*-AO атомов углерода С. Для ППАН с внедренным атомом кремния, наряду с вкладами атомов углерода и азота, обнаружены орбитали, основной вклад в которые вносят 2s- и 2p-AO атома кремния. Причем уровень кремния расположен на границе валентной зоны, и ширина запрещенной зоны рассчитывается, соответственно, как разница между энергиями акцепторного и нижнего заполненного уровня зоны проводимости, что приводит к соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны. Анализ электронно-энергетического строения нанокомпозита с внедренными атомами Fe, Co, Ni, Cu показал, что соответствующие им уровни дают вклад в дно зоны проводимости (появляется дополнительный примесный энергетический уровень). Что также приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН.

Анализируя зарядовое состояние системы, было обнаружено, что в результате смещения электронной плотности на атомах металла появляется положительный заряд, а атомы ближайшего окружения оказываются отрицательно заряженными (см. табл. 5.1.2). Данные расчеты согласуются с представлениями о процессах взаимодействия между металлами и системой сопряженных связей в ППАН с образованием комплексов, вызывающих смещение электронных облаков металла на двойные связи –С=С– с поляризацией области материала, состоящей из ближайших к металлу атомов.

Изучены структура и электронно-энергетическое состояние металлоуглеродного нанокомпозита на основе монослоя ППАН с внедренными атомами металлов меди, кремния, железа, кобальта, никеля, замещающими атомы полимерной матрицы ППАН. Установлено, что введение металлических атомов вызывает искривление изначально планарного монослоя ППАН, при этом структура сохраняет свою стабильность. Обнаружено, что наличие атомов металлов в структуре ППАН вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны за счет появления уровней внедренных атомов у потолка валентной зоны (кремний) и появления уровней у дна зоны проводимости, способствующее снижению дна зоны проводимости (медь, железо, никель, кобальт) (рис. 5.1.3). Это приводит к изменению проводящих свойств полученного нанокомпозита. В случае с атомами металлов (Cu, Fe, Co, Ni), которые внедряются в плоскость монослоя ППАН, примесные уровни дают вклад в дно зоны проводимости, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (расчет данной величины описан выше), данные атомы металлов являются донорами в данном комплексе.





a – с атомом Со, б – с атомом Си; цифрами 1, 2, 3, 4 по оси ординат обозначены одноэлектронные спектры для различных вариантов расположения атома металла в монослое ППАН, 5 – одноэлектронный спектр чистого ППАН. Красным выделены уровни, соответствующие атомам металлов. Цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости



Глава 5

Рис. 5.1.3. Окончание:

в – с атомом Fe, г – с атомом Ni, д – с атомом Si; цифрами 1, 2, 3, 4 по оси ординат обозначены одноэлектронные спектры для различных вариантов расположения атома металла в монослое ППАН, 5 – одноэлектронный спектр чистого ППАН. Красным выделены уровни, соответствующие атомам металлов. Цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости

В работах [1–6] сообщается, что синтезированы металлоуглеродные нанокомпозиты на основе ПАН и различных металлов (Си, Fe, Co, Ni), представляющие собой систему углеродной графитоподобной матрицы (ППАН), отличающейся от графита наличием азота и водорода, и наночастиц соответствующих металлов. Установлено, что электрофизические свойства полученных нанокомпозитов определяются температурой синтеза и видом и концентрацией металла.

Итак, анализ и сопоставление экспериментальных результатов и результатов теоретических расчетов показали, что с помощью компьютерного моделирования структуры в рамках теории функционала плотности возможно прогнозировать морфологию и проводящее состояние нанокомпозитов на основе ППАН и соединений различных металлов, полученных под действием ИК-нагрева.

Таблица 5.1.2

#### Значения зарядов на внедренных атомах металлов и ближайших к ним атомах в плоскости монослоя нанокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила для различных вариантов расположения металлических атомов в плоскости системы

Вариант	Заряды	Кремний	Кобальт	Железо	Никель	Медь
1	$q_{Me}$	1,06	1,12	0,89	1,05	1,14
	$q_{ m cp.coceдeй}$	-0,17	-0,34	-0,27	-0,73	-0,42
2	$q_{Me}$	1,03	1,28	1,23	1,12	1,25
	$q_{ m cp.coceдeй}$	-0,26	-0,20	-0,27	-0,51	-0,45
3	$q_{Me}$	1,04	0,98	1,05	0,91	1,11
	$q_{ m cp.coceдeй}$	-0,38	-0,41	-0,25	-0,31	-0,29
4	$q_{Me}$	1,19	1,18	0,97	1,07	1,07
	$q_{ m cp.coceдeй}$	-0,44	-0,35	-0,42	-0,53	-0,21

*Примечание*.  $q_{Me}$  – заряд атома металла,  $q_{cp. соседей}$  – среднее значение зарядов атомов, находящихся рядом с атомом металла.

# 5.2. Сопоставление экспериментальных результатов исследования металлоуглеродных нанокомпозитов, включающих наночастицы металлов, с результатами компьютерного моделирования

Экспериментально были получены металлоуглеродные нанокомпозиты (МУНК) на основе полиакрилонитрила и соединений металлов (С/Ме). В процессе ИК-пиролиза происходит ряд химических превращений в ПАН и композитах, причем в случае композитов процессы циклизации нитрильных групп и образование C=C и C=N системы полисопряжения протекают в условиях сниженных температур. При этом металлы группы железа образуют различные комплексы с полимером [7, 8]. Так, железо может координироваться как к нитрильным группам полимера, за счет чего преимущественно образуется -С=С- система полисопряжения, так и с образовавшейся –C=N– системой полисопряжения полиакрилонитрила. Кобальт, введенный в состав полимера в виде хлорида, образует комплексы в первую очередь с -C=N- системой сопряжения. Аналогичная ситуация наблюдается и для композитов с хлоридом никеля. В композитах, содержащих железо, наблюдается более интенсивное комплексобразование, по сравнению с композитами, содержащими кобальт и никель.

По данным масс-спектрометрии [9] в продуктах пиролиза ПАН обнаружены ионы с массами: 1; 2; 16; 17; 18; 27; 28; 42; 43; 44. Эти массы соответствуют газообразным продуктам пиролиза  $H_2(2)$ ,  $CH_4(16)$ ,  $NH_3(17)$ ,  $H_2O(18)$ , HCN(27), CO(28),  $C_3H_6(42)$ ,  $C_2H_4$ =NH(43),  $CO_2$  (44).

В условиях ИК-нагрева, наряду с формированием графитоподобной структуры матрицы, происходит эффективное восстановление металла с участием водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН [5–8].

В результате ИК-нагрева композиций на основе полиакрилонитрила (ПАН) и соединений 3d-металлов (FeCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>) при температурах 500–900 °C формируются нанокомпозиты (Fe/C, Co/C, Ni/C), в которых наночастицы металла (5<d<25 нм для Fe, 10<d<80 нм для Co, 10<d<50 нм для Ni) равномерно распределены в углеродной матрице. Размер наночастиц металла и распределение по размерам определяется условиями процесса получения нанокомпозитов (температура, концентрация). С ростом температуры синтеза, средний (доминирующий) размер наночастиц металла увеличивается, при этом распределение смещается в сторону больших размеров наночастиц.

По результатам РФА установлено, что нанокомпозиты представляют собой систему из углеродной графитоподобной матрицы ППАН, сформированной в процессе ИК-нагрева ПАН и распределенных в ней наночастиц соответствующего металла. На рис. 5.2.1 представлены дифрактограммы нанокомпозитов C/Ni, полученных при T = 400-700 °C.



Рис. 5.2.1. Дифрактограммы нанокомпозитов Ni/C, полученных при различных температурах:

*l* – 400 °C; *2* – 500 °C; *3* – 600 °C; *4* – 700 °C

На дифрактограмме образцов, полученных при T  $\geq$  500 °C, четко фиксируются рефлексы нульвалентного никеля. Также в области углов  $2\theta = 25^{\circ}-35^{\circ}$  фиксируется гало с максимумом, отвечающем графиту, что относится к углеродной графитоподобной матрице ППАН.

Аналогичная тенденция наблюдается для нанокомпозитов, включающих другие металлы. На дифрактограммах фиксируются рефлексы, отвечающие соответствующим наночастицам нульвалентного металла. Также происходит формирование углеродной графитоподобной матрицы, размер кристаллических областей которой увеличивается с ростом температуры синтеза. На рисунке 5.2.2 приведены типичные дифрактограммы образцов нанокомпозитов Cu/C, Co/C, Fe/C.



Рис. 5.2.2. Дифрактограммы нанокомпозитов, синтезированных при 700 °С:

```
a - Cu/C; \delta - Co/C
```



в)

Рис. 5.2.2. Окончание:

в-Fe/C

Изучение электрофизических характеристик нанокомпозитов проводилось на тонких пленках (~ 1 мкм), полученных на кварцевых диэлектрических подложках. Установлено, что электрофизические свойства металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН и металлов группы железа, полученных под действием ИК-нагрева, определяются рядом условий процесса получения, а именно температурой ИКнагрева, продолжительностью финальной стадии процесса, концентрацией и природой вводимого металла.

Получены пленки нанокомпозита Ni/C, Co/C и Fe/C на кварцевых подложках с исходным содержанием металла 10 % от массы полимера. Измерения удельной электропроводности этих пленок показало, что данный параметр пленок металлоуглеродного нанокомпозита зависит от температуры получения и принимает значения для нанокомпозита Ni/C от 0,37 до 1100 Oм/cм, Fe/C от 0,01 до 120 Oм/cм, Co/C от 0,26 до 442 Oм/cм в интервале температур получения от 600 °C до 900 °C (см. рис. 5.2.3).



Рис. 5.2.3. Зависимость электропроводности пленок ПАН (1) и нанокомпозитов Ме/С от температуры получения, где Me – Fe (2), Co (3), Ni (4)

С ростом температуры получения в матрице происходит ряд химических и структурных превращений, приводящих к формированию графитоподобной структуры, размеры кристаллитов которой в интервале 600–900 °C изменяются от 18 до 31 Å. Электропроводность матрицы, таким образом определяется степенью упорядоченности структуры. Металлы участвуют в процессах химических превращений, катализируя их на низкотемпературной стадии ИК-нагрева. Толщина пленок нанокомпозита существенно измененяется (приблизительно в 2 раза) в интервале температур 25-900 °C. Что связано с процессами химических и структурных превращений в ПАН, сопровождаемыми выделением газообразных продуктов деструкции полимера. Установлено, что нанокомпозит Ni/C обладает большей электропроводностью, чем нанокомпозит Co/C и Fe/C при прочих равных условиях, что, по-видимому, определяется природой вводимого металла (то есть его химическими и физическими свойствами, которые проявляются в процессе пиролиза прекурсора). Так, в случае нанокомпозитов Fe/C возможно образование карбида железа или, что вероятнее, наночастицы железа в оболочке из карбида, что может снизить электропроводность нанокомпозита в целом. Никель же является

сильным катализатором дегидрирования, что может вызывать значительное снижение концентрации связанного водорода в нанокомпозите и способствовать формированию более протяженных участков сопряженных двойных связей, что повышает электропроводность пленки в целом.

Электропроводность металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН и различных металлов носит активационный характер. Определяется это в первую очередь механизмами проводимости углеродной матрицы, характерными для большинства углеродных наноматериалов. Энергия активации проводимости зависит от температуры получения материалов (рис. 5.2.4).



Рис. 5.2.4. Энергия активации проводимости материала углеродной матрицы на основе ПАН

Для нанокомпозитов также наблюдается активационый характер электропроводности. При этом энергия активации проводимости зависит и от концентрации металла (см. рис. 5.2.5).



Рис. 5.2.5. Зависимость энергии активации проводимости нанокомпозитов Со/С, полученных при T=700 °С, от концентрации металла

Из сопоставления экспериментальных результатов и результатов выполненных расчетов следует, что предложенная модель монослоя нанокомпозита на основе ПАН в значительной степени соответствует реальным материалам. Так, ширина запрещенной зоны, рассчитанная на основе модели монослоя, в значительной степени совпадает с величиной энергии активации проводимости углеродного материала на основе ППАН, синтезированного при температурах ≈ 600 °C, а также нанокомпозитов, синтезированных в интервале температур 600–800 °C. Анализ вариантов расположений атома металла в структуре монослоя позволяет рассматривать предложенную модель как модель материала, содержащего различное количество азота и водорода, то есть нанокомпозитов, синтеза в нанокомпозитах значительно снижается содержание водорода и азота [10], что может способствовать различному

взаиморасположению атомов металла и атомов матрицы, чем и определяется аномально низкая ширина запрещенной зоны для положения металла 3. Таким образом, с помощью моделирования структуры в рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала B3LYP возможно прогнозировать морфологию и электрофизические свойства нанокомпозитов на основе ПАН и соединений различных металлов, полученных под действием ИК-нагрева.

# 5.3. Компьютерное моделирование монослоя ППАН, содержащего парные соединения атомов металлов железа и кобальта, для создания устройств на базе металлоуглеродных нанокомпозитов

Для исследования структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных нанокомпозитов на основе однослойного ППАН использовалась модель монослоя углеродного материала, в котором присутствовали 2 атома металла – атомы железа и кобальта, образующие так называемое парное соединения Fe-Co. Эти атомы встраивались в плоскость ППАН, замещая атомы монослоя в следующих позициях: 1) замещая шесть соседних атомов углерода, 2) замещая 5 атомов углерода и 1 атом азота. Для выполнения расчетов нанокомпозита выбирался кластер, содержащий, помимо атомов углерода, 6,7 % водорода, 8,71 % азота и 1,34 % замещающего элемента (атомы металлов). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала B3LYP. Были исследованы два варианта расположения атомов металла в плоскости монослоя ППАН, различающиеся атомарным окружением, а именно, наличием (или отсутствием) атома азота в ближайшем окружении. Рассмотренные варианты представлены на рисунке 5.3.1.

В результате расчетов, выполненных с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродной системы, была получена пространственная конфигурация кластера нанокомпозита для каждого варианта расположения атомов металла.



Рис. 5.3.1. Варианты расположения атомов Fe и Co в плоскости монослоя ППАН:

*a* – вариант 1, когда атом N расположен на расстоянии второго соседа;
 *б* – вариант 2, когда атом азота находится в ближайшем окружении на расстоянии первого соседа

Посредством анализа результатов было обнаружено, что для всех вариантов и всех рассмотренных атомов металлов происходит искривление плоскости монослоя нанокомпозита, полученного из изначального монослоя ППАН, кроме того, атомы монослоя и внедренные металлические атомы образуют новые гексагональные и пентагональные структуры (рис. 5.3.2, 5.3.3.) Расстояние между атомами железа и кобальта для обоих вариантов оказалось равным 1,57 Å, что соответствует межатомным расстояниям в кубической решетке [11].



Рис. 5.3.2. Кластеры металлоуглеродного нанокомпозита на основе ППАН для варианта 1 расположения атомов металла в плоскости монослоя:

a – вид сверху,  $\delta$  – вид сбоку



Рис. 5.3.3. Кластеры металлоуглеродного нанокомпозита на основе ППАН для варианта 2 расположения атомов металла в плоскости монослоя:

a – вид сверху,  $\delta$  – вид сбоку

Анализируя полученные результаты всех вариантов расположения атомов металла, определена энергия связи систем, а также ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$  нанокомпозита, представленные в таблице 5.3.1. Значения энергии связи, сравнимые со значениями энергии чистого ППАН, доказывают, что полученные металлокомпозиты стабильны. Установлено, что введение атомов металла в монослой ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (в связи с появлением дополнительных примесных уровней) по сравнению с шириной  $\Delta E_g$  чистого ППАН.

Таблица 5.3.1

### Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН с внедренными парными атомами железа и кобальта: E<sub>св</sub> – энергия связи, $\Delta E_g$ – ширина запрещенной зоны

Номер варианта	Е <sub>св</sub> , эВ	$\Delta \mathrm{E}_{\mathrm{g}}, \Im \mathrm{B}$		
1	7,48	0,95		
2	7,49	0,67		
Чистый ППАН	$E_{cB} = 7,69 3B; \Delta E_g = 3,40 3B$			

Анализ электронно-энергетического строения нанокомпозита показывает, что уровни молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны

(см. рис. 5.3.4). Состояниям валентной зоны отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят 2s- и 2p-атомные орбитали (AO) атомов углерода и азота ППАН. Дно зоны проводимости составлено из АО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2p-AO атомов С. Для ППАН с внедренными атомами металла наряду с вкладами атомов С и N обнаружены орбитали, основной вклад в которые вносят 2s и 2p-AO атомов железа и кобальта, причем их уровни располагаются на границе зоны проводимости (дают вклад в дно зоны проводимости), что приводит к понижению дна зоны проводимости по сравнению с чистым ППАН и соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны в обоих случаях расположения атомов металла в плоскости монослоя ППАН. Можно сказать, что формируются примесные уровни внедренных атомов Fe и Co в запрещенной зоне, что приводит к изменению проводящего состояния металлоуглеродного нанокомпозита. Изменение ширины запрещенной зоны позволяет прогнозировано изменять проводящие характеристики металлокомпозита. А это, в свою очередь, может оказать влияние и на магнитные свойства системы.

Анализ зарядового распределения установил, что на металлических включениях сосредоточен основной электрический заряд системы.

Полученные металлоуглеродные нанокомпозиты могут быть использованы в качестве материалов, поглощающих электромагнитное излучение [12]. Размещение в третьем резонаторе 19-лучевого клистрона вставки, изготовленной из материала на основе металлоуглеродных нанокомпозитов Fe-Co/C, позволило увеличить затухание CBЧ волн, отраженных от CBЧ выхода клистрона, на 27 дБ и обеспечило стабильную, без самовозбуждения, работу клистрона с выходной мощностью 430–860 Вт и коэффициентом усиления 50–64 дБ в диапазоне частот 17,85–17,93 ГГц [12].

Таким образом, выполненные исследования позволили определить особенности геометрии полученных металлоуглеродных композитов на основе монослоя ППАН с внедренными парными атомами железа и кобальта, а найденные расстояния между атомами Fe и Co позволили сделать вывод о том, что оно соответствует межатомным расстояниям в кубической решетке. Таким образом, данная модель является первым приближением для дальнейшего изучения особенностей формирования металлических кластеров в структуре ППАН. Синтезированные металлоуглеродные нанокомпозиты FeCo/C показали эффективность при использовании в электровакуумных усилителях мощности и радиопередающих трактах сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн и перспективны для внедрения.



Рис. 5.3.4. Одноэлектронные энергетические спектры металлокомпозита FeCo/C:

 2 – для системы FeCo/C, 3 – для чистого ППАН. Цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости. Красным выделены уровни, соответствующие атомам металлов

# 5.4. Исследование влияния атомов железа и меди на структуру и свойства ППАН

# 5.4.1. Моделирование процесса адсорбции атома меди на монослое ППАН

Для исследования структуры и электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН с
атомом меди использовалась модель монослоя углеродного материала с присоединенным (адсорбированным) атомом меди. Этот атом располагался над поверхностью монослоя на расстоянии 2 Å (исходя из результатов расчета с использованием оптимизации структуры). Для выполнения расчетов нанокомпозита выбирался кластер, содержащий, помимо атомов углерода, 20 % атомов азота. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала B3LYP. Были исследованы четыре варианта расположения атома меди над монослоем ППАН: 1) над атомом углерода, 2) над центром связи С-С; 3) над центром углеродного гексагона; 4) над атомом азота. Положение атома меди выбиралось примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых эффектов. В результате расчетов, выполненных с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродной системы, была получена пространственная конфигурация нанокомпозита для каждого варианта расположения атома меди над поверхностью ППАН. Используя полученные результаты удалось обнаружить, что для всех вариантов расположения атома меди над монослоем происходит искривление плоскости монослоя нанокомпозита. Атом меди образует связь с атомами углерода структуры ППАН только при расположении атома над центром гексагона. Длина связи С-Си равна 2,02 Å (см. рис. 5.4.1.1). При расположении атома меди для трех других вариантов происходит смещение атома металла в центр гексагона поверхности, но при этом не образуется связь между атомами монослоя полимера (см. рис. 5.4.1.2). Анализ зарядового распределения при адсорбции атома меди на монослое ППАН позволил установить, что происходит перенос электронной плотности с атомов меди на атомы углерода поверхности ППАН (см. рис. 5.4.1.3), что увеличивает число основных носителей заряда в композитной системе. Сравнение ширины запрещенной зоны чистого полимера и адсорбционного комплекса «ППАН – атом Си» показало, что при присоединении атома меди появляется примесный уровень, в связи с чем ширина запрещенной зоны уменьшается на 0,3 эВ и становится равной 3,06 эВ.

Далее был рассмотрен монослой ППАН с дефектом структуры. Из монослоя был удален один атом углерода, что привело к образованию вакансии на поверхности. Полная оптимизация геометрии показала, что атомы слоя ППАН смещаются из своих постоянных положений в направлении локализации дефекта (см. рис. 5.4.1.4). Анализ зарядового перераспределения установил, что атомы ближайшего окружения вакансии изменяют свой заряд. Атом меди располагается на расстоянии 2 Å от плоскости монослоя над центром образовавшейся вакансии. Анализ геометрии системы показал, что приближение атома меди к поверхности приводит к тому, что связь между двумя атомами углерода, которые образовали пентагон (получившийся в результате образования вакансии в монослое) разрушается и эти атомы образуют связь с атомом металла. При этом атомы, образовавшие связь с Cu, приподнимаются над слоем ППАН (см. рис. 5.4.1.5). Анализ зарядового распределения установил, что электронная плотность переносится с атома металла на монослой ППАН (см. рис. 5.4.1.6).



Рис. 5.4.1.1. Адсорбционный комплекс «ППАН – атом меди»:

*а* – вид сбоку; *б* – вид сверху



Рис. 5.4.1.2. Модель монослоя ППАН с атомом меди

— 254 —



Рис. 5.4.1.3. Зарядовое распределение при адсорбции атома меди на монослой ППАН



Рис. 5.4.1.4. Кластер монослоя ППАН с вакансией после оптимизации геометрии системы



Рис. 5.4.1.5. Адсорбционный комплекс «ПППАН с дефектом поверхности – атом меди»:

а – вид сбоку; б – вид сверху



Рис. 5.4.1.6. Зарядовое распределение при адсорбции атома меди на монослой ППАН с дефектом

## 5.4.2. Моделирование процесса адсорбции атома железа на поверхности ППАН

Далее был исследован процесс адсорбции атома железа на поверхность ППАН. Рассмотрено четыре варианта расположения атома Fe (III) над монослоем ППАН: 1) над атомом углерода; 2) над центром связи С–С; 3) над центром углеродного гексагона; 4) над атомом азота. Положение атома железа выбиралось примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых эффектов. Атом металла располагался на расстоянии 3 Å от плоскости полимера. Полная оптимизация геометрии всех предложенных структур показала, что во всех случаях атом железа смещается к середине связи С–С и образует с атомами углерода связи, равные 1,79 Å (рис. 5.4.2.1). Анализ зарядового распределения установил, что электронная плотность смещается от атома железа на атомы поверхности полимера (см. рис. 5.4.2.2), что так же, как и в случае адсорбции меди, увеличивает число носителей композитной системы.



Рис. 5.4.2.1. Адсорбционный комплекс «ППАН-атом железа»:

a – вид сбоку,  $\delta$  – вид сверху



Рис. 5.4.2.2. Зарядовое распределение при адсорбции атома железа на монослой ППАН

## 5.4.3. Межслоевое внедрение атомов меди и железа в структуру двухслойного ППАН

Изучены механизмы внедрения атомов железа и меди в межслоевое пространство двухслойного полиакрилонитрила [13]. Были исследованы две возможные структуры двухслойного ППАН: 1) монослои ППАН содержали 20 % атомов азота от общего числа атомов; 2) монослои ППАН содержали 22,8 % атомов азота. Слои располагались на расстоянии 3,4 Å параллельно друг другу. Рассмотрен так называемый полубесконечный кластер двухслойного ППАН, содержащий 71 атом в каждом слое. Предполагалось, что, с одной стороны, кластер ограничен, а с другой – бесконечен, причем оборванные связи замкнуты псевдоатомами водорода. Процесс внедрения атомов металла происходил через открытый торец двухслойного ППАН и моделировался пошаговым приближением (шаг 0,1 Å) к фиктивному атому, который располагался в центре кластера между слоями (см. рис. 5.4.3.1).



Рис. 5.4.3.1. Модель двухслойного ППАН с указанием внедряющихся атомов: *а* – внедрение атома меди (вид сверху); *б* – внедрение атома железа (вид сверху)

Расчеты производились с использованием метода DFT, причем для атома меди выбран потенциал B3LYP, для атома железа – потенциал PBE. Выбор различных потенциалов обусловлен лучшей адаптацией названных потенциалов к выбранным атомам металлов. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процессов внедрения атомов железа и меди в межслоевое пространство для двух различных вариантов структуры ППАН, представленные на рисунках 5.4.3.2–5.4.3.3.



Рис. 5.4.3.2. Профили поверхности потенциальной энергии внедрения атома железа между слоями ППАН:





Рис. 5.4.3.3. Профили поверхности потенциальной энергии внедрения атома меди между слоями ППАН:

*а* – вариант 1 структуры ППАН; *б* – вариант 2 структуры ППАН; нулевое значение R соответствует краю слоя

Анализ профилей показывает, что кривые качественно подобны. На них имеются два минимума (стабильные положения), разделенные

энергетическим барьером, который необходимо преодолеть атомам железа и меди для внедрения в межслоевое пространство ППАН. Высота барьера отождествлялась с энергией активации  $E_a$ . Энергия активации вычислялась как разность между полной энергией E(R) системы «двух-слойный ППАН – атом металла» на соответствующем расстоянии R и полной энергией системы на  $R = \infty$ :

$$E_a = E(R_a) - E(\infty).$$

Пик энергетического барьера находится на открытой границе слоев. Сравнение высот энергетических барьеров (см. рис. 5.4.3.2–5.4.3.3) показывает, что величина барьеров практически не зависит от состава монослоев ППАН.

Одноэлектронные спектры нанокомпозитных систем «двухслойный ППАН – атомы меди/железа» представлены на рисунке 5.4.3.4. Значения ширины запрещенной зоны систем «двухслойный ППАН – атом металла» приведены в таблице 5.4.3.1. Анализ результатов обнаружил, что ширина запрещенной зоны металлокомпозита уменьшается при наличии атомов металлов в межплоскостном пространстве полимера по сравнению с чистым ППАН для обеих структур двухслойного полиакрилонитрила, различающихся атомным составом. Это изменяет тип проводимости полученных металлоуглеродных композитов в сторону металлизации и может быть использовано при создании приборов твердотельной электроники с регулируемой проводимостью.

Анализ геометрии двухслойной структуры ППАН, содержащей атом железа в межплоскостном пространстве, показал, что расстояние между слоями увеличивается незначительно (примерно на 0,3Å), при этом части слоев, содержащие большее количество атомов азота, приближаются друг к другу на расстояние 0,2Å (рис. 5.4.3.5). То есть геометрическое состояние системы меняется незначительно. Наличие атома меди в межплоскостном пространстве существенно влияет на планарное расположение слоев ППАН. Центры слоев приближаются к атому меди на расстояние 0,25Å, когда расстояние между краями слоев увеличивается на 0,3Å (рис. 5.4.3.6). Ширина запрещенной зоны двухслойного ППАН

### Таблица 5.4.3.1

#### с атомами металлов Fe и Cu в межплоскостном пространстве $\Delta E_{a}$ , 3BВид структуры Без атомов Тип структуры 1 3,40 3,69 Тип структуры 2 Атом Си 0,39 Тип структуры 1 Тип структуры 2 0,41 Атом Fe Тип структуры 1 0,25 Тип структуры 2 0,31



Рис. 5.4.3.4. Одноэлектронные спектры наносистем «двухслойный ППАН-атомы меди/железа»:

1, 2 – «ППАН – Си» для первой и второй структуры, соответственно;

3, 4 – «ППАН – Fe» для первой и второй структуры, соответственно;

5, 6 – спектры чистого ППАН для первой и второй структуры. Цифрами 2,0 и 1,0 обозначены уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости, красным выделены уровни, соответствующие атомам металлов



Рис. 5.4.3.5. Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с атомом Fe между слоями:

а – вид сверху; б – вид сбоку (после расчётов оптимизации геометрии системы)



Рис. 5.4.3.6. Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с атомом Си между слоями

а – вид сверху; б – вид сбоку (после оптимизации параметров)

## 5.4.4. Исследование взаимодействия двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллическими структурами железа и меди

Известно, что железо (III) образует объемно-центрированную кубическую решетку с параметрами решетки 2,866 Å (рис. 5.4.4.1*б*). Медь имеет гранецентрированную кубическую решетку (рис. 5.4.4.1*a*) с постоянной решетки 3,615 Å. Можно предположить возможность формирования структурированного металла в межслоевом пространстве двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила, расстояние между слоями которого равно 3,4 Å.



a)



Рис. 5.4.4.1. Кристаллические решетки меди и железа:

*а* – гранецентрированная кубическая решетка меди; *б* – объёмно-центрированная кубическая решетка железа

Были исследованы электронно-энергетические характеристики двухслойного ППАН, в межслоевом пространстве которого располагалась элементарная ячейка железа (или меди) [14]. Для примера на рисунке 5.4.4.2 изображен кластер пиролизованного полиакрилонитрила с внедренной в его межслоевое пространство кубической ячейкой меди. Моделировались различные положения кристаллической ячейки между слоями пиролизованного полиакрилонитрила, представленные на рисунке 5.4.4.2.



Рис. 5.4.4.2. Модель двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с элементарной ячейкой меди между слоями (вид сбоку):

а – вариант 1; б – вариант 2; в – вариант 3



Рис. 5.4.4.2. Окончание:

e – вариант 4;  $\partial$  – вариант 5; e – вариант 6

Расчеты были выполнены квантово-механическим расчетным методом DFT с использованием псевдопотенциала B3LYP. В результате была определена энергия системы (табл. 5.4.4.1), которая вычислялась следующим образом:

$$E_{cmct} = E_{Full} - (2E_{PPAN} + E_{\Im \Im Me}),$$
  
- 267 -

где E<sub>Full</sub> – полная энергия системы «ППАН + внедренная ячейка металла», Е<sub>PPAH</sub> – энергия двухслойного ППАН, Е<sub>ЭЯ Me</sub> – энергия элементарной ячейки металла.

Сравнение величин энергии системы для каждого варианта расположения железа и меди в межплоскостном пространстве полимера показало, что наиболее стабильным вариантом является структура № 1: случай, при котором грани кристаллической ячейки расположены параллельно слоям ППАН. Но так как энергия системы практически одинакова для всех вариантов расположения ячейки, то возможно существование всех предложенных металлополимерных композитов с внедренными металлическими элементарными ячейками, являющимися зародышами металлических кластеров в межплоскостном пространстве ППАН.

Таблица 5.4.4.1

# Энергия системы различных вариантов расположения элементарной ячейки (ЭЯ) меди или железа в межслоевом пространстве ППАН

Вариант располо-	1	2	3	4	5	6
жения ЭЯ меди						
Е <sub>Си</sub> , эВ	115,4	111,88	115,8	113,45	111,01	112,28
$E_{Fe}$ , $\Im B$	105,3	101,53	106,7	106,1	100,09	103,42



Рис. 5.4.4.3. Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллической решеткой меди между слоями после оптимизации параметров (вид сбоку)

Анализ геометрии системы двухслойного ППА, в межплоскостном пространстве которого находилась элементарная ячейка меди (или железа) после оптимизации параметров показал, что наличие элементарной ячейки меди (железа) существенно влияет на планарное расположение слоев ППАН (рис. 5.4.4.3). Центры слоев отдаляются от элементарной ячейки, а расстояние между краями остается неизменным. Элементарная ячейка металла не меняет своих геометрических параметров.

Также было рассмотрено зарядовое распределение в элементарной ячейке металла при помещении ее в межплоскостное пространство двухслойного ППАН. Анализ зарядового распределения установил, что атомы металла в узлах решетки меняют свой заряд на противоположный, то есть происходит перенос электронной плотности от атомов металла на атомы слоев ППАН, вследствие чего нейтральные атомы ППАН приобретают отрицательный заряд (рис. 5.4.4.4).



Рис. 5.4.4.4. Зарядовые распределения в металлоуглеродных системах на основе двухслойного ППАН с ЭЯ металлов в межплоскостном пространстве:

*а* – ЭЯ меди с зарядовым распределением на атомах; *б* – структура двухслойного ППАН с зарядовым распределением, вид сверху



Рис. 5.4.4.4. Окончание:

в – структура двухслойного ППАН с элементарной ячейкой меди внутри
 с зарядовым распределением, вид сверху; г – структура двухслойного ППАН
 с элементарной ячейкой меди внутри с зарядовым распределением, вид сбоку;
 д – распределение зарядовой плотности по цветовой гамме

Обнаруженное искажение геометрии ППАН при наличии в межслоевом пространстве элементарных ячеек металлов меди и железа может возникать вследствие использования при моделировании довольно ограниченного кластера пиролизованного полиакрилонитрила. Поэтому было

интересно посмотреть, как влияет на геометрию системы увеличение размеров кластера. Расширение молекулярного кластера осуществлялось путем увеличение числа гексагонов в двух перпендикулярных направлениях с вектором трансляции, равным 2. Было изучено влияние внедренной в межслоевое пространство двухслойного ППАН, который моделировался расширенным молекулярным кластером, элементарной ячейки металлов (Cu, Fe) (рис. 5.4.4.5). Рассматривалось только первое положение кристаллической решетки железа в межслоевом пространстве полимера, так как данное положение энергетически наиболее выгодное. Анализ геометрии системы обнаружил, что в данном случае слои ППАН практически не изменяют своего исходного планарного состояния. Изучение электронно-энергетического строения данного композита установило, что, как и в случае ограниченного кластера, внедрение металлической элементарной ячейки в межслоевое пространство ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны металлоуглеродного нанокомпозита по сравнению с чистым ППАН.



Рис. 5.4.4.5. Расширенный молекулярный кластер двухслойного ППАН с кристаллической решеткой железа между слоями

### Список литературы к главе 5

1. The perspective technological and physicochemical properties carbon nanocrystalline substance and metal / carbon nanocomposites for fabricating novel materials / L.V. Kozhitov, V.V. Krapukhin, G.P. Karpacheva, S.A. Pavlov, V.V. Kozlov, T. Ph. Limonova, and Yu. P. Prazdnikov // Физика электронных материалов : материалы 2-й Междунар. конф. : сб. ст. М., 2005. Т. 1. С. 36–39.

2. Kozlov V. V., Kozhitov L. V. The effective method based IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional met-

al-polymer nanocomposites // Перспективные материалы. Спец. вып. 2007. Т. 1. С. 377–384.

3. Перспективные свойства нанокомпозита Си/С, полученного с помощью технологии ИК-отжига / В. В.Козлов, Л. В.Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, Е. А.Скрылева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2006. № 4. С.43–46.

4. The FeNi<sub>3</sub>/C Nanocomposite Formation from the Composite of Fe and Ni Salts and Polyacrylonitrile under IR-Heating / L. V. Kozitov, A. V. Kostikova, V. V. Kozlov, M. Bulatov // Journal of nanoelectronics and optoelectronics. 2012. № 7. P. 419–422.

5. Co–Carbon Nanocomposites Based on IR-Pyrolyzed Polyacrylonitrile / G. P. Karpacheva, K. A. Bagdasarova, G. N. Bondarenko, L. M. Zemtsov, D. G. Muratov, N. S. Perov // Polymer Science. 2009. Vol. 51, № 11–12. P. 1297–1302.

6. Формирование нанокомпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК–излучения / Е. В. Якушко, Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, М. А. Пушкарев // Известия ВУЗов: Материалы электронной техники. 2013. № 1. С. 61–65.

7. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская // Высокомолекулярные совединения. 2001. Т. 43. С. 20.

8. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных нанокомпозитов / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, В. Г. Костишин, А. Т. Морченко, Д. Г. Муратов, А. В. Нуриев, Е. В. Якушко // Материалы 2-й Всерос. науч.-техн. конф. «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области» : сб. науч. тр. Волгоград, 2009. С. 275–279.

9. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская, С. А. Павлов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2004. № 4. С. 45–49.

10. Kozitov L.V., Kozlov V. V., Bulatov M. The FeNi<sub>3</sub>/C Nanocomposite Formation from the Composite of Fe and Ni Salts and Polyacrylonitrile under IR-Heating // Journal of nanoelectronics and optoelectronics. 2012. No 7. P. 419–422.

11. Theoretical studies of the structure of the metal – carbon composites on the base of acryle – nitrile nanopolimer / N. A. Anikeev, I. V. Zaporotskova,

L. V. Kojitov, O. A. Davletova, A. V. Popkova // Journal of nano and electronic phisics. 2014. Vol. 6. № 3. P. 03035–03036.

12. Попкова А. В. Разработка основ технологии получения нанокомпозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. – Саратов, 2015. – [1] с. – (Акт об использовании диссертационной работы Попковой Алены Васильевны, выполненной в НИТУ «МИСиС» на тему «Разработка основ технологии получения нанокомпозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для поизводства полупроводников, материалов и приборов электронной техники / «НПП «Алмаз»).

13. Запороцкова И. В., Кожитов Л. В., Аникеев Н. А. Механизм внедрения атомов железа и меди в межслоевое пространство пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова // JOURNAL OF NANO- AND ELECTRON-IC PHYSICS. 2016. Т. 8, № 3.с.03021-1 – 03021-4. DOI: 10.21272/jnep.8(3).03021

14. Исследование двухслойного ик-пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллическими структурами железа и меди / И. В. Запороцкова, Н. А. Аникеев, О. А. Давлетова, П. А. Запороцков // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов : тр. XIII Междунар. конф. Ч. 1. Курск, ЮЗГУ, 2016. С. 263–270.

15. Запороцкова И. В. Пиролизованный полиакрилонитрил и некоторые композиты на его основе: особенности получения, структуры и свойств. Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2016. 440 с.

### Глава 6

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Существуют различные варианты классификации методов синтеза наноразмерных частиц. Один из них – это разделение на две группы методов (физические и химические) по принципу воздействия на материал и наличию химических реакций в процессе формирования наночастиц из исходных веществ. В данной главе мы рассмотрим физические методы получения наночастиц переходных металлов и их сплавов, а также способы защиты синтезированных наночастиц коалесценции и окисления.

### 6.1. Термическое испарение

Традиционный метод термического испарения заключается в термическом нагреве исходного материала резистивным нагревом, электронным лучом или лазером в вакууме  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт.ст. и последующей конденсацией образовавшегося пара вещества на подложку из чистого инертного материала.

При термическом воздействии на исходный материал происходит испарение материала в виде атомов, ионов или кластеров с последующей диффузией в вакууме и осаждением на подложку. Частицы исходного материала формируются в термической зоне над испаряемым материалом в процессе взаимодействия между горячими частицами пара исходного материала и атомами газа, составляющими остаточное давление в камере напыления, и осаждаются на подложку.

Варьируя скорость испарения, температуру подложки, давление газа и его состав в камере, можно контролировать размеры частиц в ин-

тервале 3–100 нм. Размеры осаждаемых наночастиц и их состав можно контролировать до осаждения на подложку с использованием массанализирующих систем различных типов.

Разновидностью метода термического испарения является проведение процесса не в вакууме, а в среде инертного или реакционного газов (в этом случае метод будет относиться скорее к комбинированному типу методов). Конденсация испаренного материала из потока газа может осуществляться на поверхности охлаждаемого жидким азотом вращающегося цилиндра, выполненного из чистого инертного материала и (метод испарение – конденсация).

Термическое испарение тугоплавких и труднолетучих материалов сопряжено со значительными трудностями: необходимостью нагрева вещества до высоких температур, химическим взаимодействием расплава с контейнером, разложением испаряемого вещества. Обойти эти трудности позволяет электронно-лучевое испарение. Метод основан на формировании, ускорении и фокусировке электронного луча на испаряемом объекте, находящемся в водоохлаждаемом контейнере. В лабораторной практике применяются электронные пучки с энергиями от 5 до 25 кэВ и током от единиц милиампер до единиц ампер, что позволяет использовать очень большую мощность. Применение более высоких энергий пучка осложняется возникновением проникающего рентгеновского излучения (в промышленности используются энергии до сотен кэВ). Испарители, в которых ускоряющее поле прикладывается между катодом и испаряемым материалом, называют испарителями с испаряемым анодом. В другом типе испарителей используются электронные пушки с независимым анодом, в котором сделано отверстие для выхода электронного луча к испаряемому объекту. Для увеличения энергии частиц также применяют импульсные методы ТВН, заключающиеся в испарении вещества методом электрического взрыва проводника или микровзрыва на поверхности мишени под воздействием электронного или лазерного пучка или применения импульсных генераторов плазмы. Во всех этих случаях атомам или молекулам испаряемого вещества сообщается существенно большая энергия, чем при обычном испарении, что улучшает параметры получаемых пленок.

Методом термического напыления получены наночастицы Ag, Cu и других металлов.

К недостаткам метода термического напыления можно отнести:

 – большой расход материала, конденсат осаждается не только на подложку, но и по всему объему камеры, что приводит еще и к необходимости ее регулярно чистить и дополнительно обезгаживать;

 невысокое качество получаемых пленок, наличие загрязнений и примесей, структурных неоднородностей;

- неравномерность получаемых пленок по толщине;

 трудности при распылении тугоплавких материалов, сплавов (кроме варианта электронно-лучевого испарения);

- невозможность распыления химических соединений;

– низкая адгезия получаемых пленок.

Поэтому для получения качественных пленок используются другие методы.

### 6.2. Испарение-конденсация

Метод испарения-конденсации используется для получения наночастиц металлов. При использовании этого метода проводят испарение металла в поток инертного газа. Поток несущего газа с парами металла подается в камеру, температура стенок которой меняется заранее заданным образом. Характер изменения температуры обычно рассчитывается с учетом уравнений тепло- и массопереноса, а также кинетики нуклеации частиц испаренных металлов для обеспечения необходимой скорости конденсации паров металла, при которой частицы до снятия пересыщения успевают вырасти до требуемых размеров [1].

На рисунке 6.2.1 показана схема установки для получения кластеров металлических атомов. Лазерный луч высокой интенсивности падает на вращающийся диск из металла, вызывая испарение атомов с поверхности металла, которые затем уносятся потоком гелия через сопло. Расширение этого потока в вакууме приводит к его охлаждению и образованию кластеров атомов металла. Эти кластеры ионизируются ультрафиолетовым (УФ) излучением и попадают в масс-спектрометр. Для изучения химического взаимодействия наночастиц с газами возможно введение различных газов, например кислорода.



Рис. 6.2.1. Установка для получения наночастиц металлов методом испарения-конденсации

Методом испарения-конденсации получены наночастицы Ag, Bi, Cu, Te и др. Показано, что для всех исследованных систем, варьируя давление и состав несущего газа, можно получать частицы размером от 1 до 10 нм. Размер частиц при этом является линейной функцией давления. Методом испарения-конденсации были получены частицы сплавов AgM (M=Co, Fe, Ni) [1].

Метод испарения-конденсации позволяет получать чистые металлические частицы. По этой причине и в настоящее время он не потерял своей привлекательности [2].

Метод испарения-конденсации используют для получения композиционных материалов и реже для получения наночастиц, что связано с чрезвычайно широким распределением получаемых наночастиц по размерам и трудностью управления этими размерами.

Варианты метода испарения-конденсации и материалы, полученные с его помощью, представлены в таблице 6.2.1 [3].

### Таблица 6.2.1

### Варианты метода испарения-конденсации и материалы,

Метод	Вариант метода	Материалы			
Физические методы					
Испарение и конденсация	В вакууме или в	Zn, Cu, Co, Al, Be, Sn, Pb,			
	инертном газе	Mg, Ag, Cr, MgO, $Al_2O_3$ ,			
		$Y_2O_3$ , $ZrO_2$ , SiC			
	В реакционном газе	TiN, AlN, ZrN, NbN,			
		$ZrO_2$ , $Al_2O_3$ , $TiO_2$			

Метод испарения-конденсации реализован в установке Глейтера (рис. 6.2.2), в которой получение ультрадисперсного порошка испаряемого материала в атмосфере разреженного инертного газа совмещается с вакуумным прессованием. Конденсируемые на поверхности охлаждаемого вращающегося цилиндра частицы испаряемого материала снимаются специальным скребком и собираются в пресс-форме 2 предварительного прессования (давление до 1 ГПа), а затем в специальной прессформе проводится компактирование при более высоких (до 3–5 ГПа) давлениях [3].



Рис. 6.2.2. Схема установки Глейтера:

1 – узел компактирования при высоком давлении;

2 – узел предварительного прессования; 3 – испаритель;

4 – вращающийся коллектор, охлаждаемый жидким азотом; 5 – скребок

Производительность установки Глейтера лимитируется преимущественно невысокими скоростями испарения. На рисунке 6.2.3 показана схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов и других соединений (нитридов, карбидов и т.д.) методом конденсации с использованием в качестве прекурсоров (исходных веществ) металлоорганических соединений. Малопроизводительное испарение твердых объектов заменяется в данном случае разложением термически малопрочных металлорганических соединений типа тетраизопропилтитана или тетра-трет-бутилциркония. На рисунке 6.2.3 в качестве испарителя используется обогреваемый трубчатый реактор, в который подается газовая смесь прекурсора и нейтрального газа (носителя), в котором происходит гетерогенное образование наночастиц. Эта смесь из испарителя выносится в рабочую камеру и конденсируется на вращающемся охлаждаемом цилиндре, откуда счищается скребком в специальный коллектор. Установки такого типа используются для получения ультрадисперсных порошков оксидов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> с производительностью примерно до 20 г/ч.



Рис. 6.2.3. Схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов:

1 – подвод газа-носителя; 2 – источник прекурсора; 3 – регулирующие клапаны;

4 – рабочая камера (давление газа 1–50 Па); 5 – нагреваемый трубчатый реактор;
 6 – охлаждаемый вращающийся цилиндр; 7 – коллектор; 8 – скребок

Разложение металлоорганических соединений обеспечивает изготовление ультрадисперсных порошков с размером частиц до нескольких нанометров, но длительность процесса получения таких объектов (и соответственно стоимость) довольно велика. По желанию потребителей, на поверхность порошка можно нанести тонкие полимерные пленки, предотвращающие агломерацию и коррозионное воздействие.

Метод испарения-конденсации является высокопроизводительным одностадийным процессом, дающим возможность диспергировать исходный материал. Метод позволяет получать чистые частицы металлов и сплавов и используется для получения композиционных материалов, реже для получения наночастиц, что связано с широким распределением получаемых наночастиц по размерам и трудностью управления этими размерами [1].

### 6.3. Распылительное осаждение

Одним из простейших методов распылительного осаждения является (катодное) распыление на постоянном токе (DC sputtering). Общая схема установки приведена на рисунке 6.3.1 Обычно напыление ведут в вакууме  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  мбар. Мишень и подложка выступают в качестве электродов с разностью потенциалов в несколько сотен вольт, между которыми возбуждают плазменный разряд. Мишень выступает в качестве катода, и ее материал подвергается разрушению положительно заряженными ионами плазмы. Распыленные таким образом атомы мишени осаждаются на подложку. При этом разряд в плазме поддерживается за счет ионизации атомов распыляемого газа быстрыми электронами [4].

Степень ионизации плазмы в этом методе составляет около 1 %, что существенно ограничивает скорость роста пленки. Чтобы увеличить степень ионизации плазмы, используют принцип магнетронного распыления. Во внешнем магнитном поле движение электрона происходит по спирали, что значительно повышает вероятность ионизации атомов вблизи катода. Это позволяет снизить давление рабочего газа, однако применимость метода магнетронного распыления ограничивается невысокой однородностью травления материала мишени.





Другое ограничение метода распылительного осаждения состоит в требовании хорошей электропроводности подложки. Однако применение переменного тока ограничивает скорость роста пленок в связи с испарением атомов с поверхности при приложении обратного потенциала. В этом случае контроль скорости роста осуществляют, варьируя площадь рабочих электродов.

Распространенность этой технологии в первую очередь связана с простотой реализации, не требующей условий сверхвысокого вакуума [4].

Магнетронное распыление характеризуется интенсивным распылением мишени и позволяет снижать температуру подложки на 100–200 К, что расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок [1, 5].

Биметаллические наночастицы FeCo, покрытые углеродом, были получены с использованием плазменного факела для исходных материалов Fe/Co смеси нанопорошков в потоке газа-носителя Ar/ацетилен [6, 7]. Исследовано влияние отжига на мягкие магнитные свойства тонких пленок ( $Fe_{0,65}Co_{0,35}$ )<sub>100-X</sub>O<sub>X</sub> (0 < X < 5 ат. %) с высоким магнитным моментом, полученных реактивным магнетронным распылением в атмосфере газов Ar+O<sub>2</sub> [8].

Мишень из сплава (Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>)-О использовалась для приготовления пленок (Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>)-О, где атомная концентрация О изменялась от 0 до 5 ат. %. Пленки осаждались на стекляные подложки в магнитном поле 100 Э для получения одноосной магнитной анизотропии в пленках. Пленки, полученные таким образом, отжигались в вакууме (5×10–6 мм рт. ст.) при температурах от 100 до 600 °C в течение 1 часа, с наложением статического магнитного поля 1 кЭ.

Установлено, что магнитная индукция ( $B_s$ ) для пленок ( $Fe_{0,65}Co_{0,35}$ )<sub>1-х</sub> $O_x$  (0 < x < 5 ат. %) равна 22,0–24,5 кГс, а значения  $H_c$  находятся в области 50–130 Э, вследствие большой магнитострикции и магнито-кристаллической анизотропии. Некоторые пленки проявляют перпендикулярную магнитную анизотропию ( $K_p$ ), нормальную к поверхности пленки.

На рисунке 6.3.2 представлены типичные петли гистерезиса осажденной (см. рис. 6.3.2*a*) и отожженных пленок (см. рис. 6.3.2*b* и *c*) (Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>)<sub>99</sub>O<sub>1</sub> измеренных при максимальном поле 250 Э. Осажденные пленки без отжига имеют значительно большую магнитную анизотропию (K<sub>p</sub>), и намагниченность не достигает насыщения в поле в 5 кЭ (рис 6.3.2*a*). Магнитные свойства становятся мягкими после отжига. Рисунок 6.3.3 показывает изменения коэрцитивной силы H<sub>c</sub> с температурой отжига T<sub>отж</sub> для (Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>)<sub>99</sub>O<sub>1</sub> пленки.

 $H_{ce}$  представляет собой коэрцитивность, измеренную вдоль направления легкого намагничивания, в то время как  $H_{ch}$  относится к направлению трудного намагничивания. Установлено, что  $H_{ce}$  и  $H_{ch}$  уменьшаются с увеличением  $T_{oтж}$  и показывают резкое снижение при  $T_{oтж} = 350$  °C, и минимум  $H_{ch} = 5$  Э около 480 °C. Также перпендикулярная магнитная анизотропия  $K_p$  исчезает при значении  $T_{oтж}$  около 350 °C, что объясняется изменением перпендикулярной анизотропии на планарную одноосную магнитную анизотропию, Ки. Низкое значение  $H_{ch}$  и планарное Ки очень важны для практических применений.

Глава 6



Рис. 6.3.2. Петли магнитного гистерезиса пленки (Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>)<sub>99</sub>O<sub>1</sub>: a – осажденная; b – отожженная при 400 °C; c – отожженная при 480 °C



Рис. 6.3.3. Зависимость  $H_c$  от температуры отжига для пленки (Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>)<sub>99</sub>O<sub>1</sub> в осажденном состоянии

На рисунке 6.3.4 представлены реальная ( $\mu$ `) и мнимая ( $\mu$ ``) части магнитной проницаемости как функции частоты ( $\mu$ -*f* характеристика) для осажденной и отожженных пленок (Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>)<sub>99</sub>O<sub>1</sub>. Данные  $\mu$ -*f* для осажденного образца имеют значительный разброс, что могло быть обусловлено большим K<sub>p</sub> и H<sub>c</sub> в пленке. С другой стороны,  $\mu$ ` отожженого образца приблизительно равно 600, хотя *p* не так высоко, и показывает ровную *f*-зависимость до 100 МГц без каких-либо разбросов по значениям. Превосходная  $\mu$ -*f* характеристика обусловлена высокой резонансной частотой, *f*<sub>r</sub>, за счет высокой магнитной индукции насыщения (B<sub>s</sub>) этой пленки.



Рис. 6.3.4. Зависимость магнитной проницаемости от часоты для пленки  $(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{99}O_1$  в осажденном состоянии ( $\blacktriangle$ ) и отожженном ( $\bullet$ ) при 480 °C

На рисунке 6.3.5 представлена зависимость  $H_c$  от температуры отжига для пленки (Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub>)<sub>99</sub>O<sub>1</sub>, предварительно отожженной при 450 °C. Установлено, что  $H_{ce}$  и  $H_{ch}$  не зависят от  $T_{ott}$  до 450 °C, их значения увеличиваются с ростом температуры выше 450 °C.



Рис. 6.3.5. Зависимость  $H_c$  от температуры отжига для пленки  $(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{99}O_{1}$  отожженной при 450 °C

Описанные выше µ-*f* характеристики и термическая стабильность являются значимыми и полезными с практической точки зрения.

Метод распыления (катодное и магнетронное) для синтеза НЧ имеет высокую производительность и экономичность. Распространенность магнетронного распыления связана с простотой реализации, не требующей условий сверхвысокого вакуума.

К недостаткам метода можно отнести широкое распределение частиц по размерам, необходимость специального оборудования и требования защиты наночастиц от окисления во время процесса. Применение метода вакуумного магнетронного распыления ограничивается невысокой однородностью травления материала мишени и требованием хорошей электропроводности распыляемой подложки.

#### 6.4. Плазмохимический синтез

Синтез в низкотемпературной плазме обеспечивает высокий уровень пересыщения и большие скорости реакций. Используются как дуговые плазмотроны, так и высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы. Дуговые аппараты более производительны и доступны, однако СВЧ-установки обеспечивают получение более мелкодисперсных и более чистых порошков. Схема такой установки приведена на рисунке 6.4.1. В качестве исходных продуктов для плазмохимического синтеза используются соединения металлов и металлические порошки [3].





I – силовое оборудование (1 – микроволновый генератор);
II – основное технологическое оборудование (2 – плазмотрон, 3 – устройство ввода реагентов, 4 – реактор, 5 – теплообменник, 6 – фильтр, 7 – сборник порошка, 8 – дозатор реагентов, 9 – испаритель); III, IV – соответственно вспомогательное технологическое оборудование и блок управления (10 – вентили, 11 – ротаметры, 12 – манометры, 13 – система очистки газов, 14 – скруббер, 15 – ввод плазмообразующего газа, 16 – ввод газа-носителя, 17 – вывод газов)

С помощью плазмы получены наночастицы Fe, Co и FeCo (20, 40, 60, 80 ат. %) размером 40–51 нм [9].

Наночастицы FeCo, полученные в водородной плазме, имеют структуру, аналогичную объемному сплаву FeCo, и достигают максимальной намагниченности насыщения (61 Гс·см<sup>3</sup>/г) при 40 ат. % Со и максимальной коэрцитивной силы (860 Э) при 80 ат. % Со [10]. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. В качестве источника металлических ионов при осаждении из плазмы используют металлические катоды, обеспечивающие высокую степень ионизации (от 30 до 100 %); кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения – до 3 мкм мин<sup>-1</sup> [2].

Нанокомпозиты Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>@С и Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>@С были синтезированы с помощью индуктивно-связанной ВЧ плазмы, поддерживающей термическое разложение смесей ферроцена/кобальтоцена или ферроцена/никелоцена, соответственно [11]. Данная установка состоит из кварцевой трубки (внутренний диаметр 3 см, общая длина 90 см), имеющей две отдельные зоны. Металлоцены, размещенные в радиочастотном поле ВЧ плазмы (первая зона), нагреваются посредством круглых катушек, подключенных к генератору 180 Вт Hüttinger ВЧ типа PFG 100 RF (с мощностью 50 Вт) для сублимации и частичного разложения. Для завершения процесса разложения при помощи потока газа аргона (скорость потока 20 см<sup>3</sup>/мин) частично разложившиеся прекурсоры переносятся во вторую зону (которая нагрета до 600 °С). Из потока аргона полученный материал осаждается внутри короткой кварцевой трубки, размещенной на расстоянии 5 см от горячей зоны. Концентрация прекурсора в газовой фазе в процессе синтеза составляла  $4,4 \times 10^{-6}$  г/см<sup>3</sup> и  $2,9 \times 10^{-6}$  г/см<sup>3</sup> для смесей ферроцен/кобальтоцен и ферроцен/никельоцен, соответственно. После окончания процесса осаждения с помощью магнитного манипулятора кварцевая трубка продвигается в горячую зону, где синтезированные наночастицы FeCo покрывались углеродной пленкой для защиты от окисления. Процесс нанесения покрытия проводился в горячей зоне при 600 °C с помощью потока газа, состоящего из 80 % аргона и 20 % этилена в качестве источника углерода.

Синтезированные материалы состоят из субмикронных сфер углерода, внутри которых находятся сферические магнитные наночастицы FeCo. Метод синтеза гарантирует изоляцию магнитных наночастиц, сохраняя минимальное расстояние, разделяющее их в матрице углерода. На рисунке 6.4.2*а* показаны рентгенограммы нанокомпозитов FeCo@C и FeNi@C. Дифракционные пики соответствуют типичным фазам сплавов ОЦК структуры FeCo и ГЦК структуры FeNi. Максимум на  $2\theta = 26^{\circ}$  соответствует углероду. Не было обнаружено никаких признаков оксидных фаз или карбидов. Большая ширина дифракционного пика указывает на малый размер наночастиц. Средние диаметры  $d_{XRD}$  наночастиц FeCo и FeNi в углеродных сферах равны 6,4 ± 1 и 5,3 ± 1 нм соответственно.



Рис. 6.4.2. *а* – Рентгенограмма синтезированного материала, содержащего наночастицы FeCo; *b* – ПЭМ изображения сфер FeCo@C; *c* – HRTEM изображения при большем увеличении, показывает морфологию одной сферы FeCo@C соответственно; *d* – гистограмма распределения наночастиц FeCo по размерам
На вставке рисунка 6.4.2b представлено изображение наночастиц в виде черных точек в углеродной матрице. Композит FeCo/C состоит из отдельных сфер субмикронных размеров. Магнитные наночастицы распределены случайно в углеродном коллоиде. Морфология отдельных наночастиц в обоих образцах FeCo@C и FeNi@C представлена с помощью HRTEM (просвечивающая электронная высокого разрешения) изображений микроскопия на рисунке 6.4.2*с*, *d*. Изображения подтверждают, что частицы покрыты углеродом. Кристаллические плоскости ОЦК структуры FeCo и ГЦК структуры FeNi четко идентифицируются межплоскостными расстояниями 1,98 Å (110) и 1,78 Å (200) соответственно. Обнаружены концентрические углеродные оболочки, соответствующие графитовым плоскостям (002), окружающие ядра наночастиц, но эти оболочки не являются единообразными и в большинстве случаев плохо кристаллизованы или находятся в аморфном состоянии.

Размер и распределение по размерам наночастиц определены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (см. рис. 6.4.2*e, f*). Распределение размеров наночастиц в FeCo@C составляет от 3 до 8 нм, со средним значением  $5,9 \pm 1$  нм. Соответствующая гистограмма для FeNi@C подразумевает меньшее распределение по размерам в диапазоне от 3,8 до 5,2 нм, в то время как средний диаметр составляет  $d_{TEM} = 4,6 \pm$ 0,3 нм. Примечательно, что оба значения согласуются с теми, которые были определены из рентгенограмм.

НRTEM-изображения подтверждают композитный характер осажденных материалов. FeNi@C наночастицы в сферах разделены углеродной оболочкой. Средние расстояния между наночастицами FeNi  $6,2 \pm 1,3$  нм (гистограмма на рисунке 6.4.2d) и никакого контакта между частицами не установлено. Для FeCo@C большинство наночастиц хорошо разделены между собой (среднее расстояние между частицами составляет  $4,2 \pm 1$  нм, как показано на гистограмме, изображенной на рисунке 6.4.2c). Тем не менее, независимо от размера частиц есть несколько соседних частиц, находящихся в контакте, но образующие отдельные зерна без слияния (левая вставка на рисунке 6.4.2c). Меньшее расстояние между частицами в FeCo@C можно отнести к более высокой концентрации прекурсора в газовой фазе в процессе синтеза,  $4,4 \times 10^{6}$  г/см<sup>3</sup>, по сравнению с  $2,9 \times 10^{-6}$  г/см<sup>3</sup> в случае синтеза FeNi@C.

Состав ядер наночастиц FeCo и NiCo был подтвержден EDX анализом: Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> и Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>. Было установлено, что химический состав сплава может регулироваться путем изменения исходных соотношений металлоценов, размещенных в области плазмы. Синтез сплавов FeCo или FeNi с атомным процентом около 50:50 было достигнуто с начальными соотношениями 1:1 из ферроцен/кобальтоцен или ферроцен/никелоцен соответственно.

Синтезированные наночастицы состоят из сферических магнитных наночастиц FeCo или FeNi (ядра сфер), окруженных углеродными оболочками.

Температурные зависимости намагниченности, измеренные в диапазоне от 5 до 400 К в режимах области охлаждения (FC) и нулевом поле охлаждения (ZFC) при магнитном поле H = 100 Э для образцов FeCo@C и FeNi@C приведены на рисунке 6.4.3. Две характерные особенности предполагаются по данным намагниченности суперпарамагнитных систем: парамагнитно-подобное поведение при высоких температурах и скругление максимума на кривой ZFC при температуре Т<sub>max</sub>. Для невзаимодействующих наночастиц, Т<sub>max</sub> прямо пропорциональна средней блокирующей температуре Т<sub>в</sub> с коэффициентом  $\beta = 1-2$ , зависящим от типа распределения наночастиц по размерам. Таким образом, Т<sub>тах</sub> связана с блокированием частиц со средним размером частиц. Для наших образцов, кривые M<sub>ZFC</sub> (T) демонстмаксимум широкий нанокомпозита FeCo@C рируют для (см. рис. 6.4.3а), предполагая, что существует распределение блокирующих температур, а не четко определенное значение для T<sub>в</sub>. Это подразумевает широкое распределение размеров частиц и, следоваэнергетических барьеров. В противоположность тельно, этому M<sub>ZFC</sub> (Т) образцов FeNi@C, которые обладают более узким распределением по размерам, показывали четко обозначенные функции, которые позволяют хорошо выделить T<sub>в</sub> (см. рис. 6.4.3*b*). По максимумам кривой намагничивания ZFC получаем  $T_{B} = 116$  и 37 К для FeCo@C и FeNi@С соответственно.



Рис. 6.4.3. ZFC и FC кривые намагничивания, измеренные при магнитных полях 100 Э для нанокомпозитов:

a - FeCo(a)C; b - FeNi(a)C

Выполнена оценка постоянной магнитной анизотропии магнитных наночастиц FeCo, имеющих сферическую форму, по уравнению (6.4.1) [11]:

$$T_{B} = K_{eff} < V > /2,5 K_{B}$$
 (6.4.1)

где  $K_{eff}$  – постоянная эффективной магнитной анизотропии; V – средний объем наночастицы FeCo;  $K_{B}$  – постоянная Больцмана;  $T_{B}$  – средняя температура блокировки для нанокомпозита FeCo/C, равная 116 К.

Используя экспериментальные значения  $T_{\rm B}$  и  $d_{\rm TEM}$ , значения констант магнитной анизотропии оцениваются для образцов FeCo@C и FeNi@C 3,8 × 10<sup>5</sup> и 2,5 × 10<sup>5</sup> Дж м<sup>-3</sup> соответственно. Эти значения анизотропии выше на 2 порядка по сравнению со значениями для объемных сплавов. Подобное повышение эффективной магнитной анизотро-

пии при уменьшении размера частиц наблюдалось для нескольких магнитных материалов, например, в ультратонком CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [12] или NiRu@C [13] и часто приписывают поверхностной анизотропии.

Измерения намагниченности подтвердили суперпарамагнитные свойства нанокомпозитов. Подтверждено существование дипольных взаимодействий в нанокомпозитах и установлено, что оно выше для нанокомпозита FeCo@C из-за прямых контактов между некоторыми соседними наночастицами FeCo. Было отмечено, что дипольные взаимодействия относительно низкие и не приводят к магнитной агломерации между сферами. Именно эти особенности сфер делают их легко рассеиваемыми в разных растворах, обычно используемых для биомедицинских приложений. Магнитные наносферы были испытаны в магнитном поле переменного тока, где оба нанокомпозита демонстрируют значительное увеличение температуры. Результаты доказывают целесообразность использования нанокомпозитов как средства гипертермии.

Таким образом, достоинством плазменных процессов является возможность стабильного испарения материалов, имеющих высокую температуру плавления и низкое давление паров.

К недостаткам использования плазменной струи (плазмотроны) можно отнести ненадежность функционирования плазменной пушки в длительных режимах работы и проблемы фокусировки плазменной струи при давлениях ниже 25 кПа.

## 6.5. Пиролиз

Распространенным методом синтеза наночастиц магнитных материалов является пиролиз их соединений. Инертный газ (Ar или He) с регулируемым расходом подается в термостат с исходным соединением металла, например, пентакарбонилом железа (Fe(CO)<sub>5</sub>). В термостате устанавливается температура испарения. Пары (Fe(CO)<sub>5</sub>), захватываемые потоком газа, переносятся в реактор, нагретый до более высокой температуры, где в результате пиролиза карбонила образуется пересыщенный пар железа и монооксид углерода (CO). Металлические нано-

частицы образуются при конденсации паров железа. Температура в реакторе регулируется в пределах 400–1100°С [14].

Ввиду пирофорности свежеполученных наночастиц, их поверхность подвергалась пассивации (медленному окислению) в атмосфере инертного газа, содержащего до 10<sup>-4</sup> об. % О<sub>2</sub>.

Исследования структуры и фазового состава частиц проводились методом рентгеновского анализа, просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-2000FXII при ускоряющем напряжении 200 кВ и мессбауэровской спектроскопии. Исследования магнитных свойств проводились в полях напряженностью до 10 кЭ методом вибрационной магнитометрии.

По данным электронной микроскопии наночастицы имели сферическую форму и состояли из металлического ядра (железа) и оксидной оболочки, полученной в результате контролируемого окисления при пассивации наночастиц железа, состоящей из магнетика Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (см. рис. 6.5.1). Толщина оксидной оболочки обычно не превышала 2–3 нм.



Рис. 6.5.1. Микрофотографии исследованных наночастиц среднего размера 19 нм (*a*) и 12 нм (*b*). На вставке – строение межфазной границы металл-оксид

Средний размер частиц варьировался в зависимости от параметров процесса от 6 до 75 нм. Распределение частиц по размерам было нормальным (обычно для частиц менее 15 нм) или логарифмически нормальным в зависимости от механизма их роста. В случае нормального распределения частиц рост происходит за счет поатомного присоединения железа из газовой фазы, а в случае логнормального – за счет коагуляции уже образовавшихся частиц [15].

Результаты электронной дифракции показывают, что фазовый состав частиц разного размера фактически не отличается – в обоих случаях наблюдаются размытые кольцевые рефлексы от сердечника и оксидной оболочки, хотя в случае более мелких частиц они сильно размыты, а на частицах размером 19 нм наблюдаются отдельные точечные рефлексы ОЦК фазы железа. Рентгеновский фазовый анализ показывает присутствие на дифрактограммах рефлексов только от кристаллического ОЦК железа, при размере частиц менее 15 нм наряду с рефлексами ОЦК железа наблюдались следы оксидной фазы, частицы размером менее 8 нм были рентгеноаморфны.

На рисунке 6.5.2 представлены характерные петли гистерезиса и зависимости изменения намагниченности и коэрцитивной силы частиц от их среднего размера.



Рис. 6.13. Петли гистерезиса наночастиц размером:

*а* – 7 нм; *b* – 13 нм; *с* – 24 нм; *d* – 75 нм

Максимальное значение намагниченности до 215 А\*м<sup>2</sup>/кг имеют частицы среднего размера 75 нм. Эта величина практически достигает теоретического значения намагниченности компактного чистого ОЦК

железа (~ 225 А\*м<sup>2</sup>/кг). При уменьшении размеров частиц индукция насыщения уменьшается, однако ее уменьшение находится в хорошем соответствии со значениями индукции, рассчитанной в предположении о том, что удельная намагниченность насыщения порошка аддитивно складывается из свойств железа и доли ферромагнетика (~ 90 А\*м<sup>2</sup>/кг). На рисунке 6.5.3 рассчитанные значения намагниченности представлены в виде заштрихованной области, учитывающей некоторую неопределенность в толщине оксидных оболочек наночастиц, которая может колебаться в интервале 2–3 нм.

Существенные различия между рассчитанными и экспериментальными значениями наблюдаются, когда максимум распределения размеров достигает 10–12 нм и менее. В этой области размеров в общую намагниченность материала начинает вносить вклад заметно увеличивающаяся доля суперпарамагнитных частиц, размером менее 6– 7 нм, измеренная намагниченность которых не превышает 10 А\*м<sup>2</sup>/кг. Однако отметим, что в использованном экспериментальном диапазоне измерительных полей намагниченность насыщения для суперпарамагнитных частиц не достигается (рис. 6.5.3).



Рис. 6.5.3. Зависимость коэрцитивной силы (H<sub>c</sub>) и намагниченность насыщения (M<sub>s</sub>) от среднего размера частиц. Заштрихованная область показывает рассчитанные значения намагниченности насыщения для железных частиц в оксидной оболочке толщиной 2–3 нм

Полученная размерная зависимость коэрцитивной силы (H<sub>c</sub>) подтверждает теоретическую зависимость – при уменьшении размера частиц H<sub>c</sub> достигает максимального значения, а затем уменьшается до нуля. Считается, что максимум коэрцитивной силы соответствует максимальной доле однодоменных частиц. Экспериментально определенная наибольшая величина коэрцитивной силы (до 1000 Э) наблюдается при среднем размере частиц 20–25 нм (при этом средний диаметр металлического ядра частицы не менее чем 14–19 нм).

Исследование характеристик петли магнитного гистерезиса наночастиц на основе железа среднего размера 5–75 нм в оболочке из магнетита толщиной 2–3 нм показало, что намагниченность насыщения монотонно увеличивается с увеличением размера частиц и практически достигает максимальной намагниченности для чистого железа в компактном состоянии. Коэрцитивная сила приближается к максимальному значению 1000 Э при размере частиц 20–25 нм. Это значительно превышает размер однодоменных частиц железа, таким образом, вероятно, высококоэрцитивное состояние определяется в большей степени взаимодействием между металлическим ядром и оболочкой при среднем размере частиц менее 7 нм.

Синтезированы биметаллические нанокластеры  $Fe_xCo_{100-x}$  в широком диапазоне значений *x* термическим разложением паров карбонилов двух металлов  $Fe(CO)_5$  и  $Co_2(CO)_8$  и изучены их структурные и магнитные свойства как функция состава сплава FeCo. В нанокластерах FeCo установлен суперпарамагнетизм, что также наблюдалось в работе [16]. Определена максимальная намагниченность насыщения при x = 75, несмотря на то, что подобное происходит в объемных сплавах при x = 65 [17].

С целью создания биметаллических нанокластеров  $Fe_xCo_{100-x}$  использовали термическое разложение паров карбонилов двух металлов  $Fe(CO)_5$  и  $Co_2(CO)_8$  с применением резистивного нагревателя [18, 19]. Нанокластеры FeCo были синтезированы путем соударения нейтральных атомов Fe и Co, полученных после разложения солей.

Для пиролиза выбрано напряжение накала 15–25 В нихромового провода диаметром 1 мм, что соответствовало температуре 350–450 °C, давление карбонила металла 10–100 мм. рт. ст. и температура реакци-

онной камеры – 150 °С. После эксперимента нанокластеры FeCo собирались и хранились в вакууме с целью минимилизации поверхностного окисления.

На рисунке 6.5.4 (a)-(l) представлены рентгенограммы образцов нанокластеров FeCo. Необходимо отметить, что металлы Fe и Co обладают объемно-центрированной кубической (bcc) и гексагональной плотноупакованной (hcp) решетками соответственно. Нанокластеры Со обладают дополнительно гранецентрированной кубической структурой (fcc) (см. рис. 6.5.4(1)), что не наблюдалось в объемном металле. [20, 21]. При увеличении размерности частиц гексоганальная плотно упакованная структура становится более стабильной, чем структура объемно-центрированная кубическая [22]. Рисунок 6.5.4 (a)-(l) демонстрирует, что структура сплава FeCo меняется от объемно-центрированной кубической структуры Fe до гранецентрированной кубической структуры и гексоганальной плотно упакованной решеток Со. Для объемных сплавов структура меняется от объемно-центрированной структуры Fe до гексагональной плотно упакованной структуры Со при 200 °С [23].

На рисунке 6.5.5 представлена диаграмма константы кристаллической решетки в виде функции молярного процента Со. Из графика расчитана растворимость нанокластеров Со и Fe при комнатной температуре до ~ 77 молярного процента Со. Это значение примерно соответствует растворимости Со (76) в структуре Fe при 200 °С [23]. Это свидетельствует о том, что нанокластеры FeCo имеют в некоторой степени лучшую растворимость по сравнению с объемным сплавом при комнатной температуре. Данный результат соответствует общим положениям, что биметаллические нанокластеры имеют большую растворимость по сравнению с объемными сплавами в связи с капиллярным эффектом [24, 25]. Отмечается, что константа кристаллической решетки объемно-центрированной кубической структуры возрастает с увеличением значений x, поскольку возрастает роль гранецентрированной кубической структуры. Это происходит потому, что ковалентный радиус атомов Fe незначительно больше, чем у атомов Со.



Рис. 6.5.4. Рентгенограммы нанокластеров Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub> с индексами Миллера (hkl)



Рис. 6.5.5. Константа кристаллической решетки А в зависимости от молярного процента Со



Рис. 6.5.6. *а* – Типичная петля магнитного гистерезиса при 300 К; *b* – кривая магнитного насыщения ( $M_s$ ) и *с* – коэрцитивность нанокластеров Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub> как функция *x* 

Магнитные свойства нанокластеров FeCo при 300 К представлены на рисунке 6.5.6. На рисунке 6.5.6*а* изображена типичная гистерезисная петля нанокластеров FeCo, измеренная в интервале  $\pm$ 30000 Э при 300 К, а на рисунке 6.5.6*b* изображена кривая намагниченности насыщения (M<sub>s</sub>) нанокластеров FeCo как функция *x*. Как показано на рисунке 6.5.6*b*, намагниченность насыщения нанокластеров FeCo меняется так же, как и у объемного сплава [17], за исключением максимума намагниченности насыщения, который смещается при значениях *x* больших 10. Магнитуды коэрцитивной силы нанокластеров FeCo согласуются с данными работы [7]. Два минимальных значения H<sub>c</sub> можно выделить на зависимости коэрцитивной силы от мольного содержания Fe (рис. 6.5.6*c*): в первом случае при x = 5-15, во втором – при x = 50-75. Первый минимум, показывающий несущественное понижение Н<sub>с</sub>, может происходить из-за отсутствия гексагональной плотно упакованной решетки в структурах нанокластеров FeCo при значениях x = 5-15, хотя гексагональная плотно упакованная структура (hpp) существует и в чистых нанокластерах Co (см. рис. 6.5.4), поэтому коэрцитивность гексагональной плотно упакованной структуры нанокласгеров Со в некоторой степени больше, чем гранецентрированной кубической структуры (fee) нанокластеров Со, что было исследовано в работе [22]. Второй максимум демонстрирует большее понижение в коэрцитивности, из чего можно предположить вероятность суперпарамагнетизма при значениях x = 50-75. Примечательным является тот факт, что Донг и др. также наблюдали суперпарамагнетизм в спектре Мэссбауэра наночастиц FeCo в том же диапазоне значений x (то есть 80,2 < x < 88,2) [16]. Таким образом, одной из версий данного понижения может быть суперпарамагнетизм в данном диапазоне значений х. Другая версия может быть связана с анизотропией, так как анизотропия бинарных металлических нанокластеров может отличаться от чистых нанокластеров металлов.

# 6.6. Полимеризация в магнитном поле смеси наночастиц металлов или сплавов с полимером

Высокочастотные магнитные материалы используются в миниатюризации высокочастотных приборов [26–28] и должны иметь высокую магнитную проницаемость  $\mu_r$  и высокую частоту ферромагнитного резонанса  $f_r$ .

Оба параметра  $\mu_r$  и  $f_r$  магнитных материалов выражаются уравнением Киттеля и пределом Снука:

$$f_r = \frac{\gamma \cdot Hoff}{2\pi} \tag{6.6.1}$$

$$f_r(\mu_r - 1) \infty Ms, \qquad (6.6.2)$$

где γ, H<sub>eff</sub> и M<sub>S</sub> являются гиромагнитным отношением, эффективным магнитным полем и намагниченностью насыщения соответственно [29]. Магнитные материалы с высокой M<sub>S</sub> являются обычно металлами, такими как  $\alpha$ -Fe и FeCo сплавы, со значением M<sub>S</sub> 1700 и 1900 А/м соответственно, которые приблизительно в восемь раз больше, чем для Ni-Zn феррита, который является типичным высокочастотным магнитным материалом [30–34].

Нанокомпозит, состоящий из ансамбля наночастиц FeCo с одноосной наноструктурой и полистирена, был приготовлен из смеси FeCo наночастиц и мономера стирена (5:1, V/V), полимеризацией в магнитном поле  $H_{fix}$ = 50 кЭ при 350 °C в течение 5 часов [35]. Мономер стирена содержал 1 вес. % азобисобутуронитрила (azobisisobutyronitrile) как катализатора полимеризации. Некоторые нанокомпозиты были также полимеризованы без  $H_{fix}$  для сравнения. Наночастицы FeCo были синтезированы термолизом смеси прекурсоров Fe(CO)<sub>5</sub> и Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, как предварительно сообщалось [36].

Нанокомпозит сформирован в форме диска (0,38 мм × 0,7 мм) для различных магнитных измерений (см. рис. 6.6.1*a*).

На рисунке 6.6.1b показано типичное ТЕМ изображение синтезированных наночастиц FeCo со средним диаметром 20 нм. Наночастицы разделены поверхностно-активным веществом. На рисунке 6.6.1с представлена структура нанокомпозита наночастицы/полистирол без наложения магнитного поля. На рисунке 6.6.1d, е представлены структуры нанокомпозита, полимеризованного с H<sub>fix</sub> параллельно и перпендикулярно направлению H<sub>fix</sub>. Стрелка на рисунке 6.6.1*d* указывает направление H<sub>fix</sub>. Нанокомпозит, приготовленный без H<sub>fix</sub> (см. рис. 6.6.1*с*), имеет гомогенизированную наноструктуру, которая не зависит от выбранного направления. Нанокомпозит, полимеризованный в Н<sub>fix</sub>, имеет значительные отличия В TEMизображаениях (см. рис. 6.6.1d и рис. 6.6.1e), которые объясняются наложением H<sub>fix</sub>. Черные точки в полистироле иглообразной формы размером 20-30 нм в диаметре и несколько микрон длиной образованы ансамблем наночастиц FeCo и имеют продольное направление игл параллельно направлению H<sub>fix</sub>. Наночастицы FeCo и стирол гомогенно смешиваются, (см. рис. 6.6.1с) и стирол на начальном этапе является жидкостью. При приложении H<sub>fix</sub> магнитные моменты наночастиц FeCo ориентируются в направлении Н<sub>fix</sub>. Наночастицы FeCo перемещаются к магнитостабильным позициям посредством магнитостатического взаимодействия, результатом которого является расположение в одну линию наночастиц FeCo вдоль направления  $H_{fix}$ . Стирол исключается из ансамблей наночастиц FeCo и образует одноосные отверстия. После полимеризации, одноосные наноструктуры фиксируются. При высокой вязкости матрицы, аналогичной эпоксидной смоле, и без добавки поверхностно-активного вещества, наноструктуры показанные на рисунке 6.6.1*d* не могут быть получены, следовательно, подвижность наночастиц в матрице является очень важным фактором для образования нанокомпозита с одноосной структурой.



Рис. 6.6.1. *а* – фотография нанокомпозитного диска из FeCo наночастицы/полистирен; *b* – ПЭМ изображение свежесинтезированных наночастиц FeCo. ПЭМ картины с кроссекцией нанокомпозитов FeCo наночастицы/полистирен полученных: *c* – без H<sub>fix</sub>, и с H<sub>fix</sub> *d* – параллельное и *e* – ортогональное направлению H<sub>fix</sub>

На рисунке 6.6.2 показаны петли магнитного гистерезиса для нанокомпозитов наночастицы FeCo/полистирол. Магнитное поле для измерений прикладывалось в параллельном и перпендикулярном направлениях к  $H_{fix}$  в процессе образования нанокомпозита.  $M_s$  нанокомпозита равно приблизительно 300  $A^*m^2\kappa r^{-1}$  при значении  $H_c = 1720$  А/м. Содержание наночастиц FeCo в нанокомпозите равно 18 об. %.



Рис. 6.6.2. Петля гистерезиса нанокомпозитов FeCo наночастицы/полистирен, полученных с и без H<sub>fix</sub>

Нанокомпозит, приготовленный без H<sub>fix</sub>, имел петлю гистерезиса, не зависящую от направления приложенного магнитного поля, которое поддерживает гомогенность и изотропность наноструктуры нанокомпозита. Нанокомпозит, полимеризованный с наложением магнитного поля H<sub>fix</sub>, показывает одноосную магнитную анизотропию, и легкая ось намагничивания параллельна H<sub>fix</sub>. Установлены значения энергии макроскопической одноосной магнитной анизотропии и макроскопического анизотропного поля  $H_a^{com}$  нанокомпозита, которые равны 3,81 × 10<sup>5</sup> эрг·см<sup>-3</sup> и 2,5 кЭ [30]. Величина На значительно больше, чем значения коэрцитивной силы H<sub>c</sub> (= 200 Э). На рисунке 6.6.3 представлена зависимость комплексной магнитной проницаемости (µ` И μ``) для нанокомпозитов FeCo/полистирол (поляризованных и неполяризованных) от частоты поля. Типичные спектры высокочастотных магнитных материалов наблюдались для обоих нанокомпозитов, а значения fr и  $\mu_r$  были определены как пики частоты на зависимости  $\mu_r^{\prime\prime}$  и как плато в низкочастотной области для  $\mu_r^{\prime}$  соответственно.





Одноосная магнитная анизотропия приводит к увеличению fr от 4,1 до 6,8 ГГц и  $\mu_r$  уменьшается от 11 до 7,2.

Одноосная магнитная анизотропия нанокомпозита наночастицы FeCo/полистирол была реализована за счет внешнего магнитного поля в процессе полимеризации. Анизотропия была причиной одноосной наноструктуры в нанокомпозите. Частота ферромагнитного резонанса увеличилась, а магнитная проницаемость уменьшилась как результат анизотропии, и эта тенденция соответствует пределу Снука.

Высокое значение  $M_s^{com}$  требуется для нанокомпозита, чтобы получить высокое *fr* и  $\mu_r$  Величина  $M_s^{com}$  сильно зависит от соотношения Fe:Co в наночастицах FeCo. Точный контроль одноосной магнитной анизотропии для нанокомпозитов позволяет утверждать о перспективности для практического применения.

Синтез наночастиц магнитных материалов пиролизом их соединений является простым по исполнению методом, позволяющим в одном процессе, меняя состав газа-носителя, получать покрытие синтезированных наночастиц защитным покрытием углерода или оксидов. Метод является экономичным и высокопроизводительным процессом, к недостаткам которого можно отнести возможность содержания оксидов в металлических порошках, а также пирофорность получаемого продукта.

## 6.7. Электродуговой метод

Между электродами (исходный металл или сплав, наночастицы которого требуется получить, и углерод) при наложении разницы потенциалов возникает дуга, которая способствует испарению металла и углерода.

Наночастицы FeCo, капсулированные углеродом, получены электродуговым методом [9]. Метод позволяет получать как наночастицы карбидов металлов, так и сплавов.

Капсулированные наночастицы FeCo имели намагниченность насыщения 200 А·м<sup>3</sup>/кг. Этим методом получены наночастицы Fe, Co и Ni размером 56, 47 и 37 нм соответственно, покрытые 3–4 слоями графитизированного углерода [37]. Фазы карбидов металлов не обнаружены.

Структурные и магнитные свойства нанокластеров FeCo, полученных с использованием дугового разряда, исследованы в работе [16]. Установлено, что максимум намагниченности насыщения нанокластеров Fe<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub> имеет место при x=45.

Для синтезированных нанокомпозитов были исследованы частотные зависимости поглощения электромагнитного излучения как на образцах-«свидетелях», так и на образцах из арамидной ткани двумя методами:

– с использованием незамкнутой микрополосковой линии шириной 1 мм с волновым сопротивлением 50 Ом в частотном диапазоне 2–14 ГГц;

– рупорным методом в частотном диапазоне от 3 до 80 ГГц.

Как показали проведенные исследования, создание многослойной конструкции на основе поглощающих пленок гидрогенезированного углерода с ферромагнитными наночастицами Ni позволяет увелить коэффициент поглощения, исключить анизотропию поглощающих свойств и расширить частотный диапазон работы поглощающего материала.

На рисунке 6.7.1 представлена частотная зависимость поглощения электромагнитного излучения пятислойным радиопоглощающим покрытием на основе напыленных пленок углерода с ферромагнитными наночастицами Ni.

С использованием этого принципа был создан ряд конструкций, обеспечивающих поглощение электромагнитного излучения более 10 дБ в диапазоне частот 8–80 ГГц.

Сплав FeCo претерпевает трансформации упорядоченияразупорядочения при максимальной температуре 725 °C при соотношении Fe:Co = 1:1 (Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>), с изменением в структуре от разупорядоченной  $\alpha$ -OЦК(A1) до упорядоченной  $\alpha$ '-CsC1(B2) – типовой структуры (см. рис. 6.7.2) [6]. Этот переход имеет важное значение для механических свойств и гистерезисного отклика этого сплава и слабо влияет на внутренние магнитные свойства.



Рис. 6.7.1. Частотная зависимость поглощения электромагнитного излучения пятислойным радиопоглощающим покрытием на основе напыленных пленок углерода с ферромагнитными наночастицами Ni



Рис. 6.7.2. Фазовая диаграмма FeCo, показывающая области γ (ГЦК), α (ОЦК) и α` (CsCl) фаз (сделан с помощью TAPP @TM, ES Microware)

В работе [6] детально изучены магнитные свойства нанокристаллов Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/C. Петли магнитного гистерезиса были измерены до температуры 1050 К. Низкополевые термомагнитные данные четко показывают свойства, которые относятся к  $\alpha \rightarrow \alpha$  упорядочениюразупорядочению и  $\alpha \rightarrow \gamma$  фазовой трансформации соответственно.

Для получения наночастиц сплава переходного металла с нанокристаллическими размерами для системы  $Fe_xCo_{1-x}/C$  (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 и 0.8) использован метод угольной дуги Кратсшмера – Хоффмана. Полые графитовые стержни упаковывали смесями порошков Fe и Co и помещали в индукционную печь для нагрева. Композитная часть стержня номинально состояла из 28 % Co и 72 % металла по массе. Кристаллическая структура наночастиц была подтверждена порошковой рентгеновской дифракцией на дифрактометре Rigaku  $\theta$ - $\theta$  с Cu  $K_{\alpha}$  излучением.

Исследование сферических частиц на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 4000EX показало, что большинство частиц, как правило, покрыто углеродом. Один или два монослоя углерода могли быть не обнаружены в ПЭМ анализе. Магнитные измерения выполнены на Quantum Design SQUID магнитометре в диапазоне температур 5–300 К. Образцы порошков смешивали с эпоксидной смолой. Диамагнитный вклад эпоксидной смолы был незначителен по сравнению с большим моментом наночастиц. Высокотемпературный вибромагнитометр был использован для определения магнитного отклика наночастиц Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub> ниже 1300 К. Температура Кюри  $\alpha$  фазы не была достигнута до  $\alpha \rightarrow \gamma$  фазовой трансформации.

Рентгеновская дифракция установила наличие ГЦК ( $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Co) и неупорядоченное ОЦК ( $\alpha$ -Fe) структуры без наблюдения фазы карбидов. На рисунке 6.7.3 показаны результаты рентгеновской дифракции наночастиц Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>. Отражения (110) и (200) разупорядоченной ОЦК фазы наблюдались вместе с пиками С-графита в материалах, полученных методом угольной дуги. Для ОЦК фазы была определена постоянная решетка 0,287 нм. Средний диаметр частиц  $d\sim 50$  нм согласуется с размерами частиц, полученных на просвечивающем электронном микроскопе.



Рис. 6.7.3. Рентгенограмма наночастиц композита Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>/C

На рисунке 6.7.4 представлены петли магнитного гистерезиса нанокомпозита FeCo/C M(H) при 500 °C при нагреве и охлаждении от 850 °C. В форме этих петлей примечательно отсутствие насыщения M(H), которое может быть объяснено суперпарамагнетизмом мелких частиц. Усеченный и значительно округленный характер петель M(H)при 5 К может быть отнесен к эффекту размагничивания для номинально скругленных частиц (усечение) и вращательных барьеров для насыщения (скругление). Коэрцитивная сила 160 Э при нагреве уменьшилась до 60 Э при охлаждении. Величина коэрцитивной силы отражает тот факт, что неспаренные монодоменные наночастицы должны переключаться посредством (когерентного) вращательного процесса, а не с помощью движения стенок доменов. Большее приближение к насыщению наблюдается после того, как материал нагревается до 850 °C. Это приводит к увеличению в низкополевой намагниченности.



Рис. 6.7.4. Петли магнитных гистерезисов М(Н) при 500 °С:

*а* – при нагреве; *b* – охлаждении от 850 °С

Рисунок 6.7.5 представляет намагниченность насыщения сплава FeCo (на 1 г ультрадисперсного порошка) при H=10 кЭ как функцию температуры при нагреве и охлаждении (T<sub>max</sub>=850 °C). Примечателен в

ветви нагрева пик M(T), начинающийся при ~600 °C и заканчивающийся при ~750 °C (который на рисунке 6.7.5*a* соответствует температуре фазовой трансформации упорядочивание-разупорядочивание). Результаты рентгеновской дифракции подтверждают, что начальным состоянием для данных нанокристаллов FeCo является разупорядоченная ОЦК структура. Изменения в намагниченности во время нагрева могут быть представлены как показывающие упорядочение материала, которое сохраняется до достижения упорядоченной-разупорядоченной границы раздела фаз.



Рис. 6.7.5. *а* – намагниченность при H = 10 кЭ как функция температуры при нагреве и охлаждении (T<sub>max</sub>=850 °C); *b* – изменение коэрцитивности с температурой

Рисунок 6.7.5*b* показывает изменение намагниченности насыщения при H = 10 кЭ и коэрцитивной силы при нагреве и охлаждении. Можно заключить, что упорядочение материала при нагреве метастабильной разупорядоченной фазы приводит к заметному уменьшению величины коэрцитивной силы. На рисунке 6.7.6 показана зависимость намагниченности насыщения от температуры при H = 500 Э, измеренная при нагреве первоначального синтезированного материала и на втором цикле нагрева после начального нагрева до 920 °C. Снова влияние упорядоченности хорошо заметно на начальном цикле нагрева. Увеличение в низкополевой намагниченности соответствует более крутому приближению к насыщению, замеченному в гистерезисном отклике (см. рис. 6.7.4). После охлаждения образец был нагрет второй раз до 995 °C. Эти данные показывают признаки, которые очень похожи на термомагнитные наблюдения для объемных сплавов Fe<sub>49</sub>Co<sub>49</sub>V<sub>2</sub>. Эти признаки реализуются как неоднородность в M(T) при ~600 °C и возвращаются к экстраполированной низкотемпературной ветви кривой при температуре разупорядочения ~750 °C.



Рис. 6.7.6. М(Т) при 500 Э, измеренное:

*a* – при нагреве чистого материала, после синтеза угольной дугой; *b* – при втором цикле нагрева до 995 °C после нагрева до 920 °C, и ДТА данные, показывающие фазовые переходы; *c* – α→γ; *d* – упорядочение-разупорядочение

На рисунке 6.7.6*b* при ~950 °С наблюдали падение намагниченности сплава FeCo, что соответствует  $\alpha \rightarrow \gamma$  фазовой трансформации. Из характера изменения M(T) можно сделать вывод, что Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub> имеет температуру Кюри, которая превышает температуру  $\alpha \rightarrow \gamma$  фазовой трансформации. Это подтверждается данными дифференциального термического анализа на рисунке 6.7.6*c* и 6.7.6*d* соответственно, где фазовые трансформации упорядочение-разупорядочение и  $\alpha \rightarrow \gamma$  хорошо наблюдаются.

Наблюдения упорядоченности рентгеновской дифракцией осложняются тем, что пики упорядочения имеют незначительную интенсивность вследствие схожих факторов атомного рассеяния для Fe и Co и существенного уширения при наличии мелких частиц.

Таким образом, метод электродуговой плавки используется для получения наночастиц магнитных металлов и сплавов с конца XX века. Метод интересен для технологов реализацией возможности защиты синтезированных наночастиц от окисления в процессе дуговой плавки. Метод требует специальной подготовки и аппаратуры для реализации.

## 6.8. Электропрядение

Метод электропрядения используется для получения нановолокон и лент металлов. Раствор, подготовленный по определенной методике, содержащий соли металлов и полимер, подвергается электропрядению с использованием высокого напряжения источника питания постоянного тока для получения матриц нановолокон сплава (см. рис. 6.8.1). Сформированные матрицы нановолокон сплава сушат при 80 °C в вакууме с последующим прокаливанием в атмосфере аргона при температуре более 700 °C.

Типичное приготовление нанолент сплава FeCo можно представить следующими этапами. *Первое* – соли металлов 0,78 г Fe(NO)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 0,26 г Co(NO)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и 0,8 г поливинилпирролидона (PVP) добавляются вместе в перемешанный раствор деионизованной воды и этанола с объемным отношением 1:1,6. Последующее длительное перемешивание позволяет получить однородный и густой тягучий раствор для прядения нановолокон. *Второе* – раствор для прядения набирается в шприц, снабженный стальной фильерой. Затем однородное волокнистое полотно собирается посредством электроспиннинга проведенного при высоком напряжении в 15 кВ, расстоянии от наконечника (вершины) фильеры до коллектора 20 см.

*Третье* – полученные волокна отжигались на воздухе при 550 °C в течение 2 часов в муфельной печи и затем восстанавливались при 400, 500 и 600 °C в токе  $H_2$  и Ar в течение 1 часа. Окончательно нановолокна были приготовлены и отмечены как S1, S2 и S3 [38].



Рис. 6.8.1. Схема процесса электропрядения:

SEM, TEM и HRTEM изображения образцов S1, S2 и S3, восстановленных при 400, 500 и 600 °С, представлены на рисунке 6.8.2. Все образцы имеют удлиненную форму длиной несколько мкм. Рисунки 6.8.2(*b*, *c*), (*f*, *g*), (*j*, *k*) показывают многочисленные морфологические детели индивидуальных нанолент S1–S3. Нановолокна получены самосборкой наночастиц FeCo, но каждый образец имеет собственные отличительные характеристики. Для S1 множество бороздок (канавок) на гранях нановолокон, которые похожи на рыбный позвоночный столб. Для S2 наноленты становятся более целыми (неповрежденными) и плоскими, несмотря на несколько маленьких пор. Действительно, бороздки на образце 1 и маленькие поры образца S2 обнаружены как трещины между наночастицами FeCo и они в основном образованы деградацией

а – общая схема; б – область формования волокна в приближении

нановолокон в течение отжига на воздухе. Для S3 наночастицы FeCo растут с большой скоростью, перекрывая и растворяясь друг в друге и все нановолокна твердые и изгибающиеся. Средняя ширина волокон S1, S2 и S3  $364\pm23$ ,  $361\pm26$  и  $302\pm22$  нм соответственно. Установлено, что с увеличением температуры нановолокна FeCo соединяются более компактно в наноленту и нанолента становится целой (неповрежденной), подобной образцу S2.



Рис. 6.8.2. Типовые СЭМ, ПЭМ и ПЭМВР изображения восстановленных нанолент сплава FeCo:

(a-d) - S1; (e-h) - S2; (i-l) - S3

С дальнейшим увеличением температуры наночастицы FeCo увеличиваются в размерах и перекрываются, а затем нановолокна становятся похожими на образец S3. Перед восстановлением водородом, если нити для прядения были шероховатыми (неровными) в течение отжига на воздухе, морфология получаемых образцов S1–S2 может быть неровной, хотя они происходят из одной партии продукции. Рисунок 6.8.2 (d), (h) и (l) представляют HRTEM изображения наночастиц FeCo соответственно выбранных из нановолокон, показанных на рисунке 6.8.2 (*c*), (*g*) и (*k*). Параметры решеток 0,208; 0,197 и 0,201 нм для S1, S2 и S3 идентифицируют кристаллографические плоскости (110) сплава FeCo с постоянной решеткой 0,202 нм.



Рис. 6.8.3. Рентгенограмма восстановленных нанолент сплава FeCo: S1 – черный; S2 – красный; S3 – синий

Рентгенограммы образцов S1–S3 представлены на рисунке 6.8.3. Хотя атомное отношение Fe:Co находится около 2:1, пики дифракции 44,9 °, 65,3 ° и 82,6 ° S1–S3 могут быть отнесены k (110), (200) и (211) кристаллографическим плоскостям Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> сплавов с объемноцентрированной (bcc) решеткой соответственно. Используя уравнение Шерера, определены средние размеры наночастиц S1, S2 и S3 соответственно равные  $32\pm 2$ ,  $37\pm 3$ ,1 и 41 $\pm 2$ ,7 нм.

Сплавы FeCo в образцах S1–S3 сертифицированы [39, 40]. Поверхности образцов S1–S3 окисляются и образуют оболочку из оксидов. Окисленные оболочки очень тонкие и не подтверждены пиками добавочных оксидов, наблюдаемых в дифрактограммах образцов.

Исследованы магнитные свойства восстановленных нановолокон (S1–S3) (см. рис. 6.8.4). Вставки, вверху слева и внизу в правом углу, показывают магнитные параметры (M<sub>s</sub> и H<sub>c</sub>) и увеличенные в масштабе

части петель с приложенным полем между -400 и 400 Э соответственно. Все образцы ведут себя как типичные магнитомягкие материалы с  $H_c$  менее, чем 300 Э, их магнитные параметры которых прямо зависят от температуры восстановления.  $H_c$  уменьшается от 296 Э для S1до 173 Э для S3 с увеличением температуры восстановления от 400 до 600 °C. Тем не менее эти значения  $H_c$  значительно больше, чем значения для объемного материала (2 Э), и главным образом описываются влиянием конечного размера и уникальным коэффициентом анизотропии формы для нановолокон [41, 42].



Рис. 6.8.4. Петли гистерезиса для нанолент сплава FeCo (S1-S3)

Мѕ увеличивается от 122 А·м<sup>2</sup>/кг для S1 до 210 А·м<sup>2</sup>/кг для S3. Это можно объяснить увеличением размеров наночастиц FeCo и совершенством структуры, вследствие увеличения температуры восстановления от 400 до 600 °C [43, 44].

Сравнивая со значением для объемного материала Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> (232 A·m<sup>2</sup>/кг) [41], можно констатировать, что Ms этих нановолокон сплавов FeCo ниже, что обусловлено присутствием тонких оксидных оболочек на их поверхности, в которой магнитные спины разориентированы и наличием пор [45, 46]. Кроме того, низкое атомное отношение Fe:Co является другой причиной. Значение M<sub>s</sub> (210 A·m<sup>2</sup>/кг) для S3 может быть сравнимо с ранее сообщавшимися значениями для наноструктур [41, 45, 47] или превосходящими их [42–44, 46].

Нановолокна сплава FeCo успешно синтезированы электропрядением с последующим отжигом на воздухе и восстановлением в токе газов (H<sub>2</sub> и Ar). Полученные нановолокна сплава получены самосборкой наночастиц FeCo. С увеличением температуры восстановления значение M<sub>s</sub> увеличилось от 122 до 210 А·м<sup>2</sup>/кг, и соответственно H<sub>c</sub> уменьшилось от 296 до 173 Э.

Изучены магнитные, электрические и оптические свойства нановолокон FeCo, заключенных в графитовую оболочку, полученных электропрядением [48].

Раствор, содержащий ацетат железа, ацетат тетрагидрат кобальта и поливиниловый спирт, был подвержен электропрядению при напряжении 20 кВ с использованием высокого напряжения источника питания постоянного тока. Водные растворы  $Fe_{au}$  (массовая доля 25 %) и  $Co_{au}$  смешивались с поливиниловым спиртом с образованием смеси, содержащей полимер с 80 % массовой доли. Раствор перемешивался при 50 °C в течение 5 часов, а затем были приготовлены два раствора с мольным соотношением Co:Fe=2,7:1 и Fe:Co=1:1. Сформированные матрицы нановолокон сначала сушили в течение 24 ч при 80 °C в вакууме, а затем прокаливали при 750 °C в течение 5 ч в атмосфере аргона.

Равноатомный сплав FeCo (Fe:Co=1:1) имеет кристаллическую структуру ОЦК до температуры 983 °C и гранецентрированную кубическую структуру при более высоких температурах. Получение сильных и острых пиков дифракции при углах дифракции 44,8; 65,2 и 82,5 °, соответствующих кристаллическим плоскостям (110), (200), (211), подтвердило формирование ОЦК решетки сплава FeCo. Широкий пик на  $2\theta \sim 26,3$  °, указывает на присутствие графитоподобного углерода (d(002), JCPDS 41-1487) (см. рис. 6.8.3). Оболочка графитоподобного углерода образовалась на наночастицах FeCo за счет разложения используемого полимера.

Вес нановолокон составлял 5,75 и 15,19 мг для FeCo и FeCo<sub>2,7</sub> соответственно.

Магнитные параметры синтезированных инкапсулированных в графитовую оболочку нановолокон FeCo по сравнению с инкапсулированными в графитовую оболочку нановолокнами кобальта, чистого кобальта, чистого железа и объемных материалов Fe и Co при 5 и 300 К представлены в таблице 6.8.1.

# Магнитные параметры синтезированных инкапсулированных в графитовую оболочку нановолокон FeCo, нановолокон инкапсулированного в графитовую оболочку кобальта, чистого кобальта, чистого железа и объемных материалов Fe и Co при 5 и 300 К

Параметр	5 К					300 K						
	Капсу	улирова	анные	Без		Капсулирован-		Без оболочки		Объемный		
	в графитовую			оболочки		ные в графито-					материал	
	оболочку					вую оболочку						
	FeCo	FeCo <sub>2.7</sub>	Co	Fe	Co	FeCo	Fe-	Co	Fe	Со	Fe	Co
							Co <sub>2.7</sub>					
Коэрцитивность												
$H_{\rm C}({\rm Oe})$	336	648	392,7	702	907	206	220	261,3	427	651	1	10
Намагниченность												
насыщения												
M <sub>s</sub> (emu/g)	108,2	72,45	78,45	12453	81,97	107,4	70,14	77,52	91,74	69,22	221,7	162,5
Остаточная намаг-												
ниченность												
Mr (emu/g)	8,25	16,31	9,26	45	50,4	6,26	7,56	7,97	44,9	51,05	—	_
Поле насыщение												
Hs	9 000	14 000	8 500	10 000	10 000	6 0 0 0	3 000	8 500	5 000	2 500	—	—

Синтезированные нановолокна FeCo обладают высокой коэрцитивной силой при комнатной температуре и в обоих составах Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub> и Fe-Со<sub>2.7</sub> полученная коэрцитивность значительно выше, чем величины Н<sub>с</sub> объемных материалов. Средняя коэрцитивность при комнатной температуре составляет 206 и 220 Э для FeCo и FeCo<sub>2,7</sub> при этом 1 и 10 Э для объемных Fe и Co соответственно. При 5 К коэрцитивная сила сильно менялась, особенно в нановолокнах с избыточным содержанием кобальта; она достигла 648 Э, в то время как значение для нановолокон FeCo составляет 336 Э. Изменение величины коэрцитивной силы в полученных составах может быть связано с разницей в химическом составе и / или магнитной анизотропии за счет взаимодействия между чистым кобальтом и FeCo в случае соединения с избыточным кобальтом. Нановолокна Fe и Co без оболочки имеют также высокую коэрцитивность при комнатной температуре, которая увеличивается при 5 К. Большую коэрцитивность для форм нановолокон при низкой температуре можно объяснить снижением влияния тепловых колебаний на вращение магнитных диполей.

Намагниченность насыщения M<sub>s</sub> капсулированных нановолокон FeCo и FeCo<sub>2,7</sub> при комнатной температуре составила 107,4 и 70,14 А·м<sup>2</sup>/кг, что выше, чем соответствующие величины нановолокон Со и Fe без оболочки, но ниже, чем соответствующие значения объемных металлов (162,55 и 221,7 А·м<sup>2</sup>/кг Со и Fe соответственно). Разницу в значениях M<sub>s</sub> объясняют тем, что в случае нановолокон без оболочек, поверхность нановолокон окисляется с образованием оксидов [48]. В случае графитовых инкапсулированных наноструктур  $\pi$ -оболочка атомов углерода защищает поверхность нановолокон от окисления. Кроме того, большая удельная площадь и несовершенство кристаллической структуры поверхности нановолокон также может привести к значительному снижению намагниченности насыщения нановолокна. При 5 К, как показано в таблице 6.8.1, снижение температуры почти не влияет на намагниченность насыщения полученных нановолокон, однако существует наблюдаемая разница в случае нановолокон кобальта и железа без оболочек графита из-за появления оксидов металлов на их поверхности.

Сравнение остаточной намагниченности (М<sub>г</sub>) нановолокон без оболочки графита и с ней показывает, что оболочка графита приводит к заметному уменьшению остаточной намагниченности обоих нановолокон экранированного кобальта и кобальта без оболочки. Для поля насыщения температура имеет сильное влияние, снижение температуры приводит к увеличению поля насыщения.

Метод электропрядения является простым и высокопроизводительным. Характерной особенностью метода является низкая стоимость изготовления нановолокон сплавов и металлов.

## 6.9. Интенсивная пластическая деформация

Для получения компактных сверхмелкозернистых материалов со средним размером зерен ≤ 100 нм или субмикрокристаллических материалов используется интенсивная пластическая деформация (ИПД). В основе метода получения субмикрокристаллических материалов лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные приемы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование (РКУ-прессование), интенсивное трение скольжением, прокатка, всесторонняя ковка [2].

Для того, чтобы стало возможным получение наноструктур в объемных материалах к методам интенсивной пластической деформации (ИПД) предъявляются следующие требования:

• наноструктуры должны быть сформированы преимущественно большеугловыми границами зерен;

• метод ИПД должен формировать наноструктуры, однородные по всему объему материала;

• изделие после ИПД не должно иметь механических повреждений или разрушений [49].



Рис. 6.9.1. Схемы интенсивной пластической деформации: *а* – кручение под высоким давлением; *б* – равноканальное угловое прессование

На рисунке 6.9.1 показаны две схемы интенсивной пластической деформации – кручение под высоким давлением и равноканальное прессование. Для осуществления деформации кручением под высоким давлением исходный образец в виде диска помещается между пуансо-

нами и сжимается давлением в несколько ГПа (см. рис. 6.9.1*а*). Вращается только верхний пуансон. Силы трения заставляют основной объем материала деформироваться. Гидростатическое сжатие и приложенное давление приводят к тому, что образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается. Процесс проводится при комнатной температуре или при температурах до 0.4 Т<sub>плавл</sub>. Полученные ИПД методом образцы имеют форму дисков размером 10–20 мм и толщиной 0.2–0.5 мм. Для создания однородной наноструктуры требуется деформация в несколько оборотов пуансона [49]. В образцах, полученных этим методом, размеры зерен зависят от природы прекурсора, исходного состояния деформируемых материалов и температуры проведения процесса. Квазигидростатическая деформация при высоких давлениях и деформация сдвигом приводят к формированию неравновесных наноструктур с большеугловыми межзеренными границами.

Исходными заготовками в методике РКУ-прессования служат образцы с круглым или квадратным поперечным сечением, диаметр или диагональ которых 20–150 мм, а длина заготовки 70–100 мм. Для достижения необходимого уровня деформации образец неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися под углом в 90° или больше (см. рис. 6.9.1б). Число проходов зависит от деформируемого материала (медь выдерживает 16 проходов). Скорость перемещения образца ходе прессования зависит от температуры (средняя скорость В 60 мм/мин). Время одного прохода 10 сек. Нанокристаллические структуры в Fe<sub>2</sub>Cu, Al формируются при комнатной температуре, а для труднодеформированных материалов при температурах до 0.4 Т<sub>плавл</sub>. Формирование структуры материалов в этом методе определяется направлением и числом проходов заготовки через каналы. Методом РКУпрессования проводят измельчение структуры металлов и сплавов. Однако удается достигать размера зерен в интервале от 100 нм только в отдельных частях заготовки. Обычно размер зерен на 100-150 нм больше, чем получается при деформации кручением [49].

Использованы обе схемы ИПД для получения наноматериалов и детально исследованы закономерности получения в связи с особенностями структуры и свойств. При кручении под высоким давлением степень деформации обычно регулируется числом оборотов. Так, для меди, подвергнутой 2, 3 и 4 оборотам, средний размер зерен составил ( $162 \pm 19$ ) нм, ( $149 \pm 12$ ) нм, ( $85 \pm 8$ ) нм, соответственно. При проведении деформирования кручением и равноканальным угловым прессованием размер зерен наноматериалов составляет около 100 нм. Достоинством метода интенсивной пластической деформации является возможность получения беспористых наноматериалов, причем последние могут быть довольно значительных размеров, имея в виду возможности равноканального углового прессования.

Схемы интенсивной пластической деформации могут быть использованы также для прессования металлических порошков. Металлические многослойные нанокомпозиты типа CuNb и CuAg изготавливаются многоступенчатой обработкой давлением (холодное волочение с экструзией, горячая прокатка или экструзия с последующими операциями холодной прокатки и др.). Толщина волокон или слоев в нанокомпозитах CuNb может составлять 10–100 нм [50, 51].

Метод интенсивной пластической деформации применяется для получения субмикрокристаллической структуры таких металлов, как Fe и Co [52].

Для объяснения структуры и свойств субмикрокристаллических материалов весьма важен учет фазовых и структурных превращений, протекающих в этих материалах при нагреве и охлаждении, прежде всего таких, как рекристаллизация, растворение и выделение второй фазы и т. д. Порог температурной стабильности субмикрокристаллической структуры зависит от состояния межзеренных границ, определяемых условиями получения структуры. Заметное влияние на структуру субмикрокристаллических материалов и их рекристаллизацию оказывают состав сплава и тип кристаллической решетки.

Источниками напряжений в структуре субмикрокристаллических материалов, полученных деформационными методами, являются неравновесные границы зерен.

Преимуществами методов интенсивной пластической деформации является возможность создания непрерывного процесса на базе РКУ-прессования и получения беспористых массивных материалов, в том числе сложных профилей с наноструктурой, в одну стадию. К недостаткам методов ИПД можно отнести небольшие размеры продукта, неоднородную микроструктуру конечного материала, сложное и дорогостоящее технологическое оборудование, а также узкий круг материалов, в которых можно сформировать наноструктурное состояние.

#### 6.10. Механосинтез

Измельчаемый материал в процессе механосинтеза испытывает большое ударное и истирующее механическое воздействие, которое является импульсным и локальным. Возникновение поля напряжений происходит только в момент соударения частиц и в короткое время после него и определяет область механического воздействия на обрабатываемый материал. Благодаря импульсности и локальности, в небольших областях измельчаемого материала в течение короткого времени возникают большие нагрузки, приводящие к возникновению в частицах дефектов, напряжений, полос сдвига, деформаций, трещин. В результате происходит измельчение вещества, ускоряется массоперенос и перемешивание компонентов, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов, что приводит к высокой взаимной растворимости исходных материалов в твердом состоянии по сравнению с состоянием равновесия [49].

Высокоэнергетическое измельчение проводится в мельницах, дезинтеграторах, аттриторах и других диспергирующих установках за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий. На рисунке 6.10.1 показана схема аттритора, в котором за счет вращения измельчаемой шихты и шаров совмещены ударное и истирающее воздействия, и схема вибрационной мельницы, конструкция которой обеспечивает высокую скорость движения шаров и частоту ударов [3].

На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно выбирается в интервале от 5:1 до 40:1.

Глава 6



Рис. 6.10.1. Схема установок для измельчения:

а – аттритор (1 – корпус, 2 – шары, 3 – вращающаяся крыльчатка);
б – вибрационная мельница (1 – двигатель, 2 – вибратор, 3 – пружины,
4 – барабаны с шарами и измельчаемой шихтой)

Процессы высокоэнергетического измельчения включают в себя дробление массивных материалов. Принципом дробления является применение к массивным материалам физических сил таким образом, что происходит их разлом на более мелкие частицы. Силы, требуемые для разлома, обычно представляют собой сочетание удара и поперечных сил. Материал вводится в камеру для измельчения, в которой содержится специальная среда. Измельчение происходит как при перемешивании этой среды (используя ротор), так и при встряхивании (вибрации) камеры, при которых к массивному материалу прикладываются поперечные силы и силы удара, величина которых зависит от параметров измельчения. В основе дробления материала лежит множество механизмов, которые в общем случае описываются как трение, истирание, фрагментация, разделение пластины на кристаллы, происходящие как на макро-, так и на микроскопическом уровнях (см. рис. 6.10.2 и рис. 6.10.3) [53].


Рис. 6.10.2. Механизмы разлома:

а – трение; б – истирание; в – фрагментация; г – разделение материала на пластины





Скорость дробления зависит от размера и частоты приложения сил. На разлом влияют как внешние, так и внутренние факторы. Внутренними факторами являются свойства материала (прочность, плотность, размер). Внешние факторы определяются количеством энергии системы и эффективностью, с которой эта энергия реализуется в процесс измельчения. Внешние факторы определяются следующими переменными: частота вибрации (при безроторном измельчении), скорость вращения (при роторном измельчении), конструкция системы измельчения, размер и состав среды измельчения, содержание материала и способ измельчения (сухое или мокрое). Эти переменные определяют, какой силовой режим доминирует (ударный или поперечный), что, в свою очередь, определяет скорость и эффективность [54]. В настоящее время существует множество способов измельчения наночастиц, начиная от «опрокидывания», встряхивания, вибрации и заканчивая круговым и сферическим размешиванием. Использование этой технологии в производстве наночастиц зачастую ограничивается необходимостью увеличения количества сеансов измельчения, свойствами материалов и необходимостью устранения посторонних примесей. С помощью технологии измельчения истиранием в основном производят сплавы или порошки.

Механохимический синтез наноматериалов, в котором высокоэнергетическое диспергирование сочетается с образованием сплавов и соединений в результате химических реакций, проводится в оборудовании, изображенном на рисунке 6.10.1. Химические реакции протекают либо за счет взаимодействия исходных порошков, либо в результате насыщения из газовой фазы, а также при различных смешанных вариантах. Образование соединений и сплавов в условиях механохимического синтеза связывают как с интенсивной генерацией новых поверхностей и глубоким перемешиванием (что обеспечивает интенсификацию диффузионных процессов), так и с разупорядочением кристаллической структуры реагентов (что является также весьма важным фактором при осуществлении процессов образования сплавов и соединений при температурах более низких, чем это необходимо для обычного синтеза). Экзотермический характер многих реакций обусловливает самопроизвольное развитие процессов, что также может оказывать влияние на протекание механохимического синтеза.

Методом механохимического синтеза получены ультрадисперсные порошки многих тугоплавких соединений (TiN, TiC, TiB2, ZrN, NbC и др.) и композиционных материалов типа Al2O3+Fe(Ni, Cr), зафиксировано также образование пересыщенных твердых растворов в системах FeCu, FeNi, FeTi, FeAl, WCu, NiAl и др. [3].

Размол и механохимический синтез применяют с использованием планетарных, шаровых и вибрационных мельниц для получения наноматериалов, рассмотренных в работах [55–59].

Предложен способ получения металлоуглеродных нанокомпозитов в поливиниловом спирте (ПВС), который включает две основные стадии: механохимическое смешение смеси реагентов и термохимическую стадию [59]. Образование металлоуглеродных нанокомпозитов происходит за счет каталитических реакций дегидратации и дегидрирования, сопровождаемых одновременным восстановлением ионов металла до низших степеней окисления или до металла. В этих условиях при относительно низких температурах происходит восстановление металла и образование на его кластерах защитных углеродных или углерод-полимерных оболочек.

Метод механического сплавления (МС) является одним из широко используемых для получения магнитных нанокристаллических наночастиц оксидов металлов, металлов и сплавов [60–63]. Сплавы FeCo синтезируют методом МС из порошков Fe и Co в атмосфере аргона, чтобы предотвратить окисление. Наночастицы FeCo успешно изготавливаются МС на воздухе [64]. Высокая и стабильная на воздухе намагниченность насыщения наночастиц FeCo получена в работах [65–67].

О существовании оксидных фаз в порошках FeCo, полученных методом MC, не упоминается.

Показано, что коэрцитивность (HC) для наночастиц FeCo, приготовленных мотодом MC, сильно увеличивается, что обусловлено внутренней деформацией в течение процесса измельчения, но резко уменьшается после процесса термической обработки [61, 63]. Относительно высокое значение HC порошков FeCo после отжига обусловлено магнитным взаимодействием между индивидуальными частицами, морфологией и размером наночастиц [63].

Время измельчения и термическая обработка влияют на намагниченность насыщения наночастиц Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub> синтезированных методом MC на воздухе [65, 67]. Полученную высокую намагниченность насыщения в образцах, устойчивую на воздухе, объясняют образованием определенного слоя оксида на поверхности наночастицы, защищающего от дальнейшего окисления. Изучены структура и магнитные свойства порошков Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, приготовленных методом MC, с последующим отжигом [68].

Порошки Fe и Co, с размером частиц менее 100 мкм, были использованы для синтеза наноструктурированных FeCo сплавов. Номинальный состав начальной смеси порошков был Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>. МС процесс проводился на воздухе с использованием планетарной шаровой мельницы с весовым отношением шары – порошок 15:1, время измельчения 10 часов [65, 68]. Зависимость намагниченности насыщения от времени измельчения порошков FeCo установлена и представлена в таблице 6.10.1.

Таблица 6.10.1

#### Зависимость намагниченности насыщения от времени измельчения для порошков FeCo [68]

Т (час)	1	4	8	10	16	24	32
$M_{S} (A' M^{2} / \kappa \Gamma)$	175	181	195	200	187	163	160

Показано, что намагниченность насыщения образца, измельченного в течение 10 часов, достигает максимального значения M<sub>s</sub>=200 A·m<sup>2</sup>/кг и значительно уменьшается для образцов со временем измельчения больше 10 часов. Авторы предполагают, что реакция сплавления между Fe и Co в порошке заканчивается после 10 часов измельчения. [68] Порошки после 10 часов измельчения подвергались термической обработке. Образцы отжигались в течение 1 часа в потоке  $H_2$  (5 %) +Ar при различных температурах. Образцы обозначались S1 и S2, S3, S4 и отжигались при 773, 873 и 973 К соответственно. [65]. После 10 часов измельчения три характеристических пика индексировались на дифрактограмме при значениях 20 равных 44°, 65,2° и 82,66°, которые соответствуют кристаллическим плоскостям (100), (200) и (211) FeCo. Пики оксидов Fe и Co не обнаружены в этих образцах. Наивысшее значение M<sub>s</sub> (200 A·м<sup>2</sup>/кг), достигнутое за 10 часов измельчения, быстро уменьшалось для более длительного измельчения, хотя другие авторы [60, 61, 63] сообщали для случаев механического сплавления с использованием аргона, что установлены незначительные отличия в значении M<sub>s</sub> образцов, приготовленных с различным временем измельчения. Тем не менее оксидные фазы Fe и/или Co могут, по-видимому, образовываться при проведенеии измельчения на воздухе. Данные рентгенофазового анализа образцов FeCo (рис. 6.10.4) показывают присутствие второй фазы для сплавов, измельченных на воздухе. Кроме интенсивных и острых пиков дифракции от объемно-центрированной кубической (bcc) фазы, наблюдались дифракционные пики со слабой интенсивностью гранецентрированной кубической фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PDF 65-3107) [70], но не было доказано наличия следов оксида Со (вставка внутри рис. 6.10.4а). Вторая фаза была зафиксирована благодаря очень медленной скорости сканирования, использованной для записи дифрактограмм, установленной 0,001 о/сек, вместо использованной в работе [65] скорости 0,03 о/сек. Рисунок 6.10.4b представляет XRD образцов для исходного образца S1, отожженного при различных температурах, то есть образцов S2, S3, и S4. Ширина характеристических дифференциальных пиков фазы FeCo уменьшается постепенно, хотя интенсивность пиков увеличивается с температурой отжига, что можно объяснить ростом размеров кристаллитов с температурой и рельефом внутренних напряжений [61, 63]. Количество фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> уменьшается в атмосфере водорода, характеристические пики фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и исчезают при температуре отжига 973 К (внутренняя вставка на рис. 6.10.4*b*).



Рис. 6.10.4. Рентгенограммы порошков после механического сплавления: *а* – измельчение втечение 10 час; *б* – последующего отжига при различных температурах. Внутри рисунка показаны пики фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Рисунок 6.10.5 иллюстрирует изменение среднего размера кристаллита и внутренних напряжений для всех образцов с различными температурами отжига. Сравнение с образцом S1 средних размеров кристаллитов отожженных образцов показало их увеличение, хотя внутренние напряжения уменьшались с температурой отжига. Этот результат совпадает с ранее опубликованными результатами в статьях [61, 63, 67].



Рис. 6.10.5. Зависимость среднего размера кристаллита d<sub>XRD</sub> и напряжений для порошков FeCo. Время отжига 1 час

SEM-изображения наночастиц FeCo (S1 и S2) показывают интенсивную агломерацию наноразмерных зерен в большие гранулы (см. рис. 6.10.6). Элементный анализ образцов S1 и S2 показал, что весовые % Fe и Co являются преобладающими, в то время как кислорода становится меньше (2,16 % для S1 и 0,3 % для S4) и присутствие 0,3 % кислорода в образце S4 недостаточно для идентификации дополнительной оксидной фазы методом РФА (см. рис. 6.10.6*b*).

На рисунке 6.10.7 представлены изменения  $M_s$  и  $H_c$  для порошков, измельченных в мельнице в течение 10 часов (S1) и впоследствии отожженных при различных температурах (S2, S3 и S4). Значение  $M_s$  для всех отожженных порошков увеличивается с температурой отжига и достигает 200 А·м<sup>2</sup>/кг для образцов, отожженных при 973 °C, но меньше чем предельное значение для объемного материала. Авторы работы [63] полагают, что разница обусловлена эффектом анизотропии поверхность/граница раздела.



Рис. 6.10.6. SEM изображения и УВЫ образцов:

*a* – S1 и *b* – S4, показывающий присутствие Fe и Co и уменьшение кислорода в образцах



Рис. 6.10.7. Зависимость M<sub>s</sub> (*a*) и Hc (*b*) от температуры отжига для образцов S1–S4. Время отжига 1 час

Изменение M<sub>s</sub> с температурой отжига зависит не только от температуры отжига, но также времени измельчения или степени окисления измельченных образцов перед отжигом. Значения коэрцитивной силы

H<sub>c</sub> образцов после отжига было меньше, чем для неотожженного образца (см. рис. 6.10.7*b*). Тенденцию увеличения Hc с ростом температуры отжига или размером зерна.

Среди нанокристаллических мягких ферромагнитных сплавов на основе железа широко известен сплав FeSi [70–73]. Добавление надлежащего количества Si в Fe не только приводит к уменьшению магнитной анизотропии и коэрцитивной силы, а также к увеличению электрического сопротивления и тем самым уменьшению потерь на вихревые токи [72, 74]. Сплав 6,5 % масс. SiFe хорошо известен из-за его превосходных магнитно-мягких свойств, таких как, высокая намагниченность насыщения, близкая к нулю магнитострикция и высокое удельное сопротивление [70, 75, 76]. Так как намагниченность насыщения определяется как число магнитных моментов, параллельных приложенному полю на единицу объема материалов, то увеличение содержания Si в сплавах приводит к уменьшению содержания Fe в качестве ферромагнитного компонента, так как Si является диамагнитным элементом и тем самым может уменьшать намагниченность насыщения [72].

FeCo является магнитно-мягким сплавом, обладающим наилучшими магнитными свойствами. Сплавы FeCo имеют самую высокую намагниченность насыщения среди всех известных магнитных сплавов [77]. Хотя максимальная намагниченность насыщения (M<sub>s</sub>) происходит при концентрации 35 ат. % Со, структуры с одинаковыми атомами предлагают значительно большую проницаемость для аналогичных M<sub>s</sub> сплавов [77–79].

По сравнению с поликристаллическими, наноструктурированные материалы обладают повышенными магнитными свойствами, благодаря структуре с одним доменом [81]. Нанокристаллические магнитные материалы, образованные сборкой частиц (зерен), имеющих средний размер порядка нанометров и демонстрирующих магнитный порядок, могут быть встроены в магнитную или немагнитную матрицу. Матрица может быть аморфной или нанокристаллической [81].

Представляет интерес исследовать эффекты добавления Si в порошки Fe и Co в процессе механического сплавления на структурные и магнитные свойства сплава FeCo [82].

Исходные материалы, используемые в этом исследовании, включали порошки высокой чистоты Fe, Co и порошок Si с размерами частиц < 100, < 3 и < 10 мкм соответственно. Механическое легирование Si началось измельчением порошков Fe и Co смешанного состава (Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>) в течение 10 ч, затем добавляли Si до состава [Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>)]-6,5 масс. % Si и измельчали в течение 1, 4, 8, 10, 20, 35 и 45 часов. Процесс измельчения проводили в атмосфере аргона (99,9 % чистоты) с помощью планетарной шаровой мельницы Fritsch, которую загружали стальными шарами (m<sub>1</sub> = 4 г и m<sub>2</sub> = 30,9 г) и вращали со скоростью 400 оборотов в минуту. Массовое соотношение шаров и порошка составляло около 20:1, и измельчение проводили по следующей методике: после 30 мин измельчения следовал перерыв 15 минут. Образцы порошка анализировали с помощью рентгеновского дифрактометра с использованием излучения Cu Ка ( $\lambda$ =0,15405 нм) в диапазоне 20 равном 20–140. Размер кристаллитов и параметры решетки, а также микроизмерения измельченного порошка проводили методом Уильямсона – Холла и определяли как полную ширину на половине высоты пика (FWHM) с использованием программного обеспечения Xfit и Sigmaplot.

При механическом легировании частицы порошка подвергаются механической деформации и многократно деформируются, сплавляются вхолодную, ломаются и переплавляются [83]. На рисунке 6.10.8 приведены СЭМ-микрофотографии порошковых смесей при различных условиях. Исходные порошки (см. рис. 6.10.8*a*) имеют как сферическую, так и форму слоев железа с крошечными частицами кобальта. Через 10 часов помола форма частиц порошка имеет неправильную форму и различные размеры (см. рис. 6.10.8b). Морфология предыдущего образца после введения порошка Si без дальнейшего измельчения представлено на рисунке 6.10.8с. Нагромождение частиц можно наблюдать через 1 ч дополнительного измельчения (см. рис. 6.10.8*d*), а после 4 ч размер частиц уменьшается и нет никаких свидетельств скопления частиц (см. рис. 6.10.8е). Измельчение до 20 часов привело к более равномерному распределению частиц по размерам, но все же некоторые крупные частицы были обнаружены в окружении мелких частиц (см. рис. 6.10.8е). Избыток измельчения (до 35 ч) приводил к более равномерному распределению частиц по размерам (см. рис. 6.10.8g), а длительное измельчение (до 45 ч) не особенно влияло на распределение по размерам (рис. 6.10.8*h*). Сравнение рисунка 6.10.8*g* с рисунком 6.10.8h показывает, что устойчивое состояние для распределения частиц было достигнуто после 35 ч измельчения за счет баланса между холодным сплавлением и процессами разрыва. Высокоэнергетические процессы в шаровой мельнице достигают устойчивого состояния [71].





*a* – полученная смесь Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>; *b* – Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, измельченная в течение 10 ч; *c* – смесь Fe<sub>5</sub>oCo<sub>5</sub>o (помолка 10 ч) – 6,5 масс. % Si; *d*–*h* – Fe<sub>5</sub>0Co<sub>50</sub> (помолка 10 ч) – 6,5 масс. % Si, измельченная в течение 1, 4, 20, 35 и 45 ч соответственно Дифрактограмма порошка  $Fe_{50}Co_{50}$  (рис. 6.10.9) показывает наличие ОЦК-Fe и Co с двумя структурами ГЦК и ГПУ. После измельчения в течение 10 ч (см. рис. 6.10.10*a*) диффузия Co в структуру ОЦК-Fe привела к образованию неупорядоченного твердого раствора ОЦК-Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>) [78]. Фаза ГЦК-Co является метастабильной фазой и при комнатной температуре переходит в фазу ГПУ-Co [78, 84]. С введением Si в твердый раствор ОЦК-Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>) и без дальнейшего измельчения получаются характеристические пики Si в твердом растворе ОЦК-Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>) (см. рис. 6.10.10*b*). С помощью измельчения прекурсора (ОЦК-Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>) – 6,5 масс. % Si) в течение 4 ч пики Si на дифрактограмме исчезли, что может быть связано с растворением Si в твердом растворе ОЦК-Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>) и формированием нового твердого раствора ОЦК-Fe(Co, Si) (рис. 6.10.10*d*).



Рис. 6.10.9. Рентгенограмма измельченного порошка Fe<sub>50</sub>-Co<sub>50</sub>

На рисунке 6.10.11 показано влияние времени измельчения на размер кристаллитов. Размер кристаллитов и эволюцию внутренней микродеформации измельченного порошка определяли методом Уильямсона – Холла [78]. Размер кристаллита чистого железа до процесса измельчения составил около 130 нм, с добавлением кобальта и измельчением в течение 10 ч наблюдалось быстрое уменьшение размера кристаллитов (менее 20 нм). С введением Si и продолжением измельчения в течение 8 часов, происходит медленное дальнейшее уменьшение размера до 12 нм, а в течение длительного времени измельчения (45 ч) размер кристаллитов увеличивается до 16 нм, что может быть связано с

повышением температуры порошка. Объяснение уменьшения размера кристаллитов после измельчения рассмотрено в работе [85].



Рис. 6.10.10. Рентгенограммы различных состояний:

*a* – Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> (10 ч измельчения); *b*–*i* – Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> (10 ч измельчения) – 6,5 масс. % Si, измельченного в течение 0, 1, 4, 8, 10, 20, 35 и 45 ч соответственно



Рис. 6.10.11. Зависимость изменения размеров кристаллитов от длительности измельчения

Нанокристаллизация в шаровой мельнице включает в себя следующие этапы. На ранней стадии размола в шаровой мельнице происходит упрочнение материала, плотность дислокации увеличивается и развивается объемная структура. В средней стадии измельчения в шаровой мельнице происходит резкий переход от упрочненных к слоистым наноструктурам вблизи поверхности порошка. Слоистые наноструктуры имеют хорошо развитую зернистую структуру с толщиной менее 100 нм и почти без дислокаций. Четкая граница появляется между слоистыми наноструктурами и упрочненными областями. Было высказано предположение, что, если размер дислокации ячейки достигает небольшого критического значения, как следствие резкой и высокоскоростной деформации, происходит непрерывная рекристаллизация, что приводит к слоистой нанокристаллической структуре. При дальнейшем измельчении толщина стоистой наноструктуры уменьшается и слои разделяются за счет вращения равноосных областей. В заключительной стадии размола в шаровой мельнице создаются случайно ориентированные равноосные области, содержащие зерна около 10 нм в диаметре [72, 85, 86]. Конечный размер кристаллитов в два раза больше, чем нижнее равновесное расстояние между дислокациями (L<sub>C</sub>). Данное расстояние определяется по формуле:

$$L_{\rm C}=3{\rm Gb}/\pi(1-\nu),$$
 (6.10.1)

где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, v – коэффициент Пуансона и h – твердость материал [87].

Стоит отметить, что хотя размеры наночастиц были сокращены до нанометрового масштаба, размер частиц порошка находится попрежнему в масштабе микрометров. Изменение параметра решетки синтезированного сплава представлено на рис. 6.10.12. Параметр решетки чистого ОЦК-Fe составляет 0,2866 нм [72]. Этот параметр для порошковых смесей ОЦК-Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>) уменьшается с 0,2866 нм до 0,2862 нм после измельчения на протяжении 10 ч из-за легирования железа кобальтом и, возможно, аллотропных преобразований кобальта (ГЦК-ГПУ). С ходом процесса измельчения без Si [78, 84],

параметр решетки немного уменьшается, но когда добавляют Si в твердый раствор ОЦК-Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>) и измельчают в течение 8 ч, параметр решетки уменьшается значительно до минимального значения 0,2852 нм и после этого внезапно возрастает в течение 10 ч измельчения. Эволюция увеличения параметра решетки продолжается в течение длительного времени измельчения, что можно объяснить двумя факторами. Во-первых, так как Si имеет меньший атомный радиус, чем Fe и Co, растворение Si в твердом растворе ОЦК-Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>) вызывает резкое уменьшение параметра решетки, а измельчение в течение более длительного времени (до 8 ч) приводит к растворению большего количества Si в твердом растворе и, возможно, формированию пересыщенного твердого раствора ОЦК-Fe(Co, Si). В то же время размер кристаллитов уменьшается от 16 нм до минимального размера 12 нм, и дефекты решетки типа дислокаций и границ зерен могут увеличить энергию системы. Поэтому существование пересыщенного твердого раствора с высокой объемной долей границ зерен, дислокаций и очень мелких зерен совместно обеспечивают условия выхода атомов Si из зерен в направлении границ зерен, что приводит к снижению энергии системы и, следовательно, увеличению параметра решетки. Во-вторых, с уменьшением размера зерна объемная доля границ зерен увеличивается. На основе когерентной поликристаллической модели объемная доля границ зерен fgb была оценена по формуле:

$$f_{gb} = l - f_{g}, \tag{6.10.2}$$

где  $f_g$  обозначает объемную долю зерна, которая определяется по формуле:

$$F_{gb} = (D-d)^3 / D^3, \qquad (6.10.3)$$

где D – это размер кристаллитов, d – эффективная толщина границ зерен.

В большинстве наноструктурных сплавов оцениваемая толщина границы раздела была найдена равной примерно 2–3 атомным слоям, что физически соответствует толщине поверхностного слоя, встречающегося в невзаимодействующих системах наночастиц [88].

Глава 6



Рис. 6.10.12. Зависимость параметра решетки от длительности измельчения



Рис. 6.10.13. Зависимость внутренних микродеформаций от длительности измельчения

- 339 -

Рисунок 6.10.13 показывает изменение внутренней микродеформации со временем измельчения. Измельчение порошков Fe и Co в течение 18 ч (образование твердого раствора ОЦК-Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>) – 6,5 масс. % Si, приводит к значительному увеличению внутренних микродеформаций. Такое поведение обусловлено наличием Si, атомы которого вызывают искажения в решетке. Однако дальнейшее измельчение после 18 ч приводит к уменьшению напряжения. Это уменьшение может происходить за счет диффузии атомов растворенного Si. На самом деле деформация зависит от двух разных факторов: первый – миграция атомов Si, которая уменьшает величину деформации, а второй – интенсивная пластичная доформация в процессе измельчения, которая индуцирует дефекты.

Небольшое снижение величины деформации может быть связано с повышением температуры. Как правило, температура порошков при измельчении может быть высокой из-за двух причин. Во-первых, это связано с увеличением кинетической энергии измельчаемых сред. Вовторых, возможно, что экзотермические процессы, происходящие во время процесса измельчения, генерируют тепло [89].

Некоторые магнитные свойства материалов могут быть улучшены с уменьшением размеров кристаллитов до наноразмерного уровня, в то время как наличие напряжений и дефектов, введенных механическим легированием, ухудшает магнитные свойства. Итоговое значение магнитного свойства зависит от выбора между уменьшением размера кристаллитов и увеличением деформации [71, 78, 90]. В соответствии с моделью случайной анизотропии: когда размер зерна меньше, чем магнитная длина обмена, состояние магнито-мягких свойств в нанокристаллических материалах приписывается усреднению магнитокристаллической анизотропии из-за случайного распределения наноразмерных зерен [91].

Изменение намагниченности насыщения ( $M_s$ ) от времени измельчения показано на рисунке 6.10.14. Измеренная  $M_s$  для чистого железа составляет около 186  $A \cdot m^2/\kappa r$ , после добавления Со и измельчения в течение 10 ч  $M_s$  значительно увеличивается и достигает максимального значения 225  $A \cdot m^2/\kappa r$ . Резкий прирост  $M_s$  предполагает, что произошел процесс легирования. Увеличение  $M_s$  при измельчении может быть отнесено к завершению сплавления и уменьшению магнитокристалличе-

ской анизотропии за счет измельчения зерна, которое приводит к более легкому вращению магнитного вектора. Измельчение зерна уменьшает магнитокристаллическую анизотропию из-за усреднения влияния намагниченности наноразмерного зерна, ориентированного случайным образом [78, 83, 90].



Рис. 6.10.14. Зависимость намагниченности насыщения от длительности измельчения

Внедрение Si и продолжение процесса измельчения приводит к уменьшению  $M_s$ , так что через 8 ч измельчения оно достигает минимального значения, а затем увеличивается и почти устанавливается на уровне 188 А·м<sup>2</sup>/кг. Уменьшение  $M_s$  предполагает значительные изменения магнитного момента во время легирующего процесса за счет модификации ближайших соседних конфигураций магнитных элементов Fe и Co. Это согласуется с существованием диамагнитных атомов Si в непосредственной близости с Fe, что снижает магнитный момент [92]. Плавное увеличение  $M_s$  при длительном времени измельчения может быть связано с увеличением параметра решетки [90] и/или завершением процесса сплавления. Намагниченность насыщения, достигнутая в этой работе (около 188 А·м<sup>2</sup>/кг), реальна по сравнению с величинами  $M_s$ , сообщенными другими работами (от 150 до 175 А·м<sup>2</sup>/кг) для систем FeSi [72, 74, 92].



Рис. 6.10.15. Зависимость коэрцитивной силы от длительности измельчения

Рисунок 6.10.15 иллюстрирует изменение коэрцитивной силы с течением времени измельчения. Коэрцитивность в целом пострадала от большинства дефектов, таких как дислокации, границы зерен и включения Si [77]. Коэрцитивность кристаллических сплавов сильно зависит от размера зерна, поскольку магнитные домены взаимодействуют с границами зерен. Так как зерна приближаются к обменной длине, усредненная магнитокристаллическая анизотропия случайно ориентированных кристаллитов не оказывает никакого сопротивления [81]. Рисунок 6.10.15 показывает, что добавление Со и измельчение в течение 10 ч приводит к повышению коэрцитивной силы. На ранних стадиях размер зерна превышает толщину доменной стенки, и в результате границы зерен действуют как препятствия для движения доменной стенки. Еще одной причиной для увеличения коэрцитивности является введе-

ние микродеформации в материал [78, 88]. Также аллотропные преобразования Со на этом этапе могут оказывать влияние на коэрцитивную силу, так как ГПУ структуры имеют большую анизотропию, чем ГЦК [92]. При введении Si и продолжении процесса измельчения (до 1 ч) коэрцитивная сила значительно увеличивается. Такое поведение обусловлено увеличением внутренней микродеформации, которая была введена при измельчении, а также атомами нерастворимого Si, действующими в качестве включений и препятствующих движению доменных стенок. С ростом времени измельчения до 10 ч коэрцитивность снижается. Растворение атомов Si (в связи с измельчением в течение 10 ч) уменьшает влияние нерастворенных атомов Si [90]. Увеличение коэрцитивной силы за 8 ч может быть связано с высокими значениями микродеформации на данном этапе.

После добавления Si и продолжения измельчения от 10 до 45 ч (в действительности общее время измельчения 20–55 ч) концентрация атомов Si в границах зерен увеличивается, и, так как Si является диамагнитным элементом, это приводит к снижению обменного взаимодействия между зернами и последующему повышению коэрцитивности.

С другой стороны, было высказано предположение о том, что коэрцитивная сила очень зависит от размера частиц. Как правило, меньший размер частиц может привести к более высокой коэрцитивности [93]. Поскольку размер частиц также уменьшается с течением времени измельчения, можно ожидать, что коэрцитивная сила возрастает.

В магнитно-мягкой системе случайной анизотропии с высокой плотностью дислокаций (остаточные напряжения) эффективная константа анизотропии имеет вид [94]:

$$k_{\rm eff} \approx \frac{\sqrt{k_{\sigma}^2 + (k_{\sigma,mi})^2 + (k_1)^2}}{\sqrt{d^2}}, \qquad (6.10.4)$$

где  $k_1$  – анизотропия материала,  $k_{\sigma,ma}$  и  $k_{\sigma,mi}$  – усредненные дальние и ближние магнитоупругие анизотропии, соответственно, d – средний размер частиц. Это уравнение показывает, что с уменьшением размера частиц эффективная константа анизотропии возрастает и увеличивает коэрцитивность.

Высокие значения коэрцитивности были зарегистрированы другими исследователями [72, 74].

- 343 -

Исследование влияния Si на магнитные свойства частиц FeCo показало, что на ранней стадии измельчения в шаровой мельнице размер частиц Fe (Co, Si) увеличивается (в связи с холодным сплавлением), но дальнейшее измельчение сокращает размеры частиц (разлом доминирует над холодным сплавлением), а длительное измельчение приводит к устойчивому состоянию (за счет равновесия между скоростью холодного сплавления и разломом). Микродеформация резко возрастает в связи с введением кристаллических дефектов, индуцированных процессом измельчения, но миграция атомов Si из зерен на границы зерен уменьшает искажение кристалла, что приводит к снижению внутренних микронапряжений. Добавление Si приводит к уменьшению M<sub>s</sub> (так как Si является диамагнитным элементом). Однако измеренная величина M<sub>s</sub> для  $[Fe_{50}(Co_{50})] - 6,5$  масс. % Si согласуется с другими системами FeSi. Прирост коэрцитивности при более длительном измельчении может быть связан с сегрегацией атомов Si на границах зерен и уменьшением обменного взаимодействия между зернами.

Высокоэнергетический шаровой помол является универсальным методом синтеза наноструктурированных порошков с помощью реакций в твердом состоянии при комнатной температуре [83, 95]. Формирование микроструктуры во время помола регулируется конкуренцией между холодной сваркой и разрывами пластов частиц порошка под повторяющимся воздействием [83, 95, 96]. Ранее с помощью шаровой мельницы были синтезированы различные нанокристаллические магнитные сплавы. Высокие магнитные свойства таких нанокристаллических магнитных сплавов создаются благодаря равномерному распределению и однодоменной конфигурации магнитной фазы [97, 98]. Однако магнитные свойства измельченных наноструктурных материалов сложным образом зависят от их микроструктурных особенностей, таких как: кристаллическая структура, размер кристаллитов, деформации решетки и дефектов [7, 99, 100, 102]. Таким образом, исследования магнитного поведения измельченных в шаровой мельнице смесей порошков полезно для понимания корреляции между микроструктурой и магнитными свойствами материалов.

Формирование нанокристаллической фазы на основе Ni-, Co- и Fe в немагнитной Cu-матрице выполнено в шаровой мельнице с последующим отжигом [102].

Порошки были смешаны с учетом выбранных номинальных состаэлементарных металлов BOB содержания В сплавах (macc. %) 35Cu25Ni20Co20Fe, 50Cu20Ni15Co15Fe и 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (чистота металлов > 99,9 %, размер частиц ~50 мкм) в шаровой мельнице Fritsch P6 с одной мельницей (скорость диска = 300 оборотов/мин), объем (250 мл) и шары (10 мм в диаметре), отношение массы шаров к массе порошка было принято 10:1. Для минимизации окисления, агломерации и холодной сварки исходных порошков в качестве среды для измельчения был использован толуол. Термическая активация фазовых превращений в сплавах, полученных шаровой мельницей, исследована с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Mettler TA-4000 в среде аргона при величине потока 80 см<sup>3</sup>/мин и скорости нагрева 10°С/мин. Принимая во внимание результаты экспериментов ДСК, измельченный порошок после загрузки в кварцевую трубу под вакуумом (10<sup>-5</sup> торр) отжигался в диапазоне температур от 350 до 650 °C в течение часа с последующим охлаждением в печи.

Микроструктурный анализ измельченных и отожженных сплавов был сделан с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Philips PW 1830.

Морфология сплавов наблюдалась на полевом эмиссионном сканирующем электронном микроскопе (ПЭ-СЭМ) фирмы JEOL, JSM-6700F, работающем с ускоряющим напряжением в 5 кВ. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) и соответствующий дифракционный анализ (ДА) выбранной области с целью изучения микроструктурных особенностей фаз продуктов измельчения были выполнены на установке JEM-2011, работающем на ускоряющем напряжении в 200 кВ.

На рисунке 6.10.16*а* представлены рентгенограммы 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %) сплавов, полученных при разной продолжительности измельчения. После 1 часа измельчения элементная составляющая еще присутствовала в порошке. После 20 часов измельчения интенсивность пика Cu (111) значительно снизилась по сравнению с пиками других элементов. После 30 часов измельчения Cu и Ni растворились друг в друге с сопутствующим растворением Fe и Co в твердом растворе. Средний размер зерен твердого раствора с избытком Cu после 30 часов измельчения равнялся 9,28 нм.

На рисунке 6.10.16b видно, что рентгеновский снимок сплава 50Cu20Ni15Co15Fe (масс. %), сделанный после 20 часов измельчения, практически не отличается от того, что был сделан после 1 часа измельчения, за исключением заметного уширения пиков. После 30 часов измельчения порошок представлял собой практически однофазный твердый раствор с избытком Cu. Размер зерен твердого раствора после 30 часов измельчения составил 11,7 нм.

Рисунок 6.10.16*с* показывает, что сплав 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %), полученный после 20 часов измельчения, формирует твердый раствор с избытком Cu со следами Fe и Co-пиков. Однако пики, относящиеся к Ni, Co и Fe, полностью исчезли после 30 часов измельчения. Средний размер зерен твердого раствора Cu поле 30 часов измельчения был равен 10,5 нм.





```
a – 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %); b – 50Cu20Ni15Co15Fe (масс. %)
c – 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %)
```

- 346 -

Глава 6

Таблица 6.10.2 суммирует результаты рентгеновских линейных профилей для порошков, измельченных в течение 30 часов и отожженных при 550 °C в течение часа. Очевидно, что для измельченных на шаровой мельнице сплавов увеличение количества Си влияет на увеличение параметра решетки. Более ранние исследования изучили вероятность дефектов упаковки и двойниковых дефектов в измельченном Со [103, 104] и Си [105].

Таблица 6.10.2

Состав	Температура (°С)	Раз-	Деформа-	Пара-	Вероят-	Вероят-
сплава		мер	ция решет-	метр ре-	ность де-	ность
(масс.		зерен	ки (x10 <sup>-3</sup> )	шетки	фекта де-	двойнико-
%)		(нм)		(нм)	формации	вого дефек-
					(×10 <sup>-4</sup> )	та (×10 <sup>-4</sup> )
35Cu-	Свежеизмельчен-					
25Ni-	ные (30 °С)	9,28	14,5	0,35843	4,89	7,82483
20Co-	Тотж. = 550 °С	56,3	2,62	0,36114	0,7962	0,876
20Fe						
50Cu-	Свежеизмельчен-					
20Ni-	ные (30 °С)	11,7	12,34	0,359645	2,18	2,1117
15Co-	Тотж. = 550 °С	52,5	2,253	0,3610	1,626	1,73
15Fe						
60Cu-	Свежеизмельчен-					
15Ni-	ные (30 °С)	10,5	11,395	0,360593	1,3	1,238
12,5Co-	Тотж. = 550 °С	46,8	2,822	0,36048	0,37224	1,1
12,5Fe						

### Обобщенная информация по микроструктурным параметрам свежеизмельченных и отожженных сплавов

На рисунках 6.10.17*а* и *b* показаны ПЭ-СЭМ изображения сплавов 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %) полученных после 1 часа и 30 часов измельчения соответственно. Как видно из рисунка 6.10.17*а*, измельчение привело к агломерации в широком диапазоне размеров и морфологии. Более мелкие частицы показали тенденцию к формированию самоорганизующейся стержнеобразной морфологии с наноструктурными особенностями наряду с более крупными комками. Однако после 30 часов измельчения частицы, имеющие аналогичные размеры и распределение, сформировали агломераты с одинаковыми морфологическими особенностями.



Рис. 6.10.17. ПЭ-СЭМ изображения 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %) сплавов полученных после:



*a* – 1 ч; *b* – 30 ч измельчения

Рис. 6.10.18. Кривая ДСК свежеизмельченных сплавов:

*a* – 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %); *b* – 50Cu20Ni15Co15Fe (масс. %); *c* – 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %)

На рисунках 6.10.18*а*–*с* показаны ДСК-термограммы различных сплавов, полученных поле 30 часов измельчения методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Видны экзотермические пики, появляющиеся в температурном диапазоне между 200–300 и 450–600 °C. С целью понять трансформации внутри наблюдаемых температурных диапазонов измельченные продукты были изотермически обработаны при 300 и 500 °C в течение 1 часа.

На рисунках 6.10.19а-с показаны рентгенограммы измельченных продуктов, полученных изотермическим отжигом при различных температурах. Рентгеновские снимки финальных продуктов измельчения также приложены к картинкам для сравнения. Несмотря на то что измельченные продукты сплавов 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %) и 50Cu20Ni15Co15Fe (масс. %) содержат значительное количество нерастворившихся элементов, их изотермическая обработка при 350°С повлияла на формирование полностью твердого раствора, о чем свидетельствуют рисунки 6.10.19*а и b*. В случае сплавов 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %) изотермическая обработка при 350 °С измельченных продуктов не привела к видимым изменениям рентгеновского снимка. Следовательно, пики, сформированные на ДСК-снимке между 200 и 350 °С, появились благодаря термически активированным процессам, таким как растворение нерастворенных веществ с сопутствующей релаксацией решеточных дефектов. Также можно отметить, что интенсивность ДСК-пиков, сформированных между 200 и 350 °С, повышается с увеличением содержания Си, что указывает на то, что релаксация решеточных дефектов измельченной Cu – это доминирующий экзотермический процесс на данном температурном интервале.

Рентгенограммы, полученные после отжига образцов при 550 °С, указывают на формирование фаз с избытком растворимых веществ. Можно отметить, что параметры решетки Сu (0,361 нм) и FeNi (0,360 нм) фаз сопоставимы, как и соответствующие пики, появляющиеся на перекрывающихся значениях 20 в рентгеновских снимках [107]. Такое перекрытие также затрудняет разделение рефлексов ГЦК Со (0,3554 нм) и Ni (0,354 нм). Интенсивность ДСК-пиков при режимах с высокой температурой выше в случае сплавов с 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %) и 50Cu20Ni15Co15Fe (масс. %) чем у сплава 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %).



Рис. 6.10.19. Рентгенограмма сплавов, полученных после отжига при различных температурах:

*a* – 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %); *b* – 50Cu20Ni15Co15Fe (масс. %) *c* – 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %)

На рисунке 6.10.20*а*–*с* представлены результаты измерения магнитных свойств различных измельченных продуктов в зависимости от температуры изотермического отжига. Установлено, что магнитное насыщение сплавов увеличивается с уменьшением содержания Cu (см. рис. 6.10.20*a*). Магнитное насыщение сплавов в первую очередь определяется концентрацией магнитного составляющего в сплаве. Рисунок 6.10.20*b* показывает значительное уменьшение остаточной намагниченности в случае сплава 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %) с увеличением температуры отжига. Однако не было замечено значительных изменений в остаточной намагниченности при изотермическом отжиге сплавов 50Cu20Ni15Co15Fe (масс. %) и 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %). Изменение коэрцитивной силы сплавов в зависимости от температуры отжига показано на рисунке 6.10.20*с*. Доказано, что коэрцитивная сила сплава 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %) резко падает с увеличением температуры. В случае сплавов 50Cu20Ni15Co15Fe (масс. %) и 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %) коэрцитивная сила увеличивается до 350 и 450 °C, а затем уменьшается.





a – намагниченности насыщения; b – остаточной намагниченности; c – коэрцитивности свежеизмельченных 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %) (C<sub>35</sub>NCF), 50Cu20Ni15Co15Fe (масс. %) (C<sub>50</sub>NCF) и 60Cu15Ni12,5Co12,5Fe (масс. %) (C<sub>60</sub>NCF) сплавов с увеличением температуры Измельчение в шаровой мельнице с дальнейшей изотермической температурной обработкой при 350 °C дало однофазный твердый раствор с избытком Cu (35–60 масс. %) четырехкомпонентного сплава CuNiFeCo. Изотермический отжиг при температурах между 350 и 450 °C привел к осаждению Со в матрице Cu. Лучшее сочетание магнитных свойств было получено в случае сплава 35Cu25Ni20Co20Fe (масс. %) после изотермического отжига при 450 °C в течение часа.

Метод механохимического сплавления является весьма перспективным из-за относительно недорогого оборудования и воспроизводимых параметров наноматериалов, возможности расширения масштабов производства, а также возможности синтеза различных неравновесных материалов, таких как пересыщенный твердый раствор, метастабильные кристаллические квазифазы, наноструктуры и аморфные материалы.

При механохимических методах диспергирования компактных материалов с целью получения порошков возможно нарушение их фазового состава, в частности, у ферритов не сохраняется кислородная стехиометрия.

В методе механохимического диспергирования компактного материала в мельницах разного типа существует предел механического измельчения твердых тел, обусловленный достижением равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией. Высокие энергетические нагрузки на измельчаемый материал могут приводить к интенсивному взаимодействию образующихся наночастиц со средой диспергирования.

Данный метод является достаточно технологичным, но требует большой продолжительности процесса измельчения исходной смеси.

Высокоэнергетическое измельчение и механохимический синтез могут обеспечить получение ультрадисперсных порошков различного состава в широких масштабах, но чистота получаемых продуктов не всегда бывает высокой вследствие возможности загрязнения порошков материалами шаров и футеровок мельницы. Минимальный размер частиц (кристаллитов) также ограничен.

Явления агрегации частиц при измельчении и химические реакции часто осложняют диспергирование и делают его неоднозначным для прогнозирования. Даже при измельчении хрупких материалов размер получаемых частиц обычно не ниже примерно 100 нм; частицы состоят из кристаллитов размером не менее 10–20 нм.

### 6.11. Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния

Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния является способом получения массивных наноматериалов. Метод заключается в получении аморфного материала закалкой из жидкого состояния с последующей его кристаллизацией в условиях контролируемого нагрева. Данным методом можно получать наноматериалы, склонные к аморфизации, например, сплавы переходных металлов с неметаллами: FeB; FeSi; FeSiB; FeCrB; FeMoSiB; FeCuNbB; FeZr и другие. Размеры кристаллитов сплавов зависят от природы материалов и вида термообработки. Размер зерна в сплаве FeMoSiB в зависимости от температуры отжига имеет величину от 15 до 200 нм [49]. Хрупкость нанокристаллических аморфных сплавов на основе железа является проблемной.

В развитии новых магнитомягких материалов большое внимание уделяется утилизации трех типов неравновесных фаз – аморфной, нанокристаллической и объемной стекловидной фазы на основе систем сплавов Fe и FeCo [107]. Частичная замена Fe на Co влечет за собой заметные улучшения способности формирования стекловидной фазы и магнитомягких свойств, таких как низкая коэрцитивность и низкая магнитострикция [108], которые ведут к успешному синтезу CoFeSiB аморфных и FeCoNbB нанокристаллических сплавов, которые коммерциализированы. Проведены общирные исследования синтеза новых магнитомягких стекловидных сплавов на основе FeCo, таких как Fe-Co(Si, B)Nb и FeCo(PCBSi)-(Mo) и т. д. [109–112]. Для FeCoBSiP аморфных сплавов изучены морфология осаждения наноразмерных ОЦК-Fe(Co) + боридная фаза [113].

Разработаны новые аморфные магнитомягкие сплавы на основе Fe с хорошей пластичностью при изгибе после отжига, а также высоким значением намагниченности насыщения (1,63 Тл), превышающим зна-

чения коммерческих аморфных сплавов на основе Fe [114, 115]. Этот результат доказывает, что пластичность магнитомягких аморфных сплавов на основе Fe может сохраняться после отжига за счет оптимизации состава сплава.

Технология производства тонких лент аморфных металлических сплавов включает получение из расплава быстрозакаленной ленты с аморфной структурой толщиной до 30 мкм и последующую нанокристаллизацию аморфного прекурсора в результате термической обработки (TO).

Нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Получение тонких лент аморфных металлических сплавов реализуется с помощью быстрого (со скоростью  $\geq 10^6$  K c<sup>-1</sup>) охлаждения расплава на поверхности вращающегося колеса или барабана. Далее аморфная лента отжигается при контролируемой температуре с целью кристаллизации. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз.

Для высокотемпературного применения нанокристаллических сплавов важно, чтобы они имели хорошие магнитомягкие свойства во всем интервале температур от комнатной до 500–600 °C. Также важна стабильность магнитных свойств и нанокристаллической структуры при этих температурах в течение длительного времени (времени эксплуатации материала). Возможность использования сплавов при высоких температурах (термическая стабильность сплавов) оценивается по изменениям коэрцитивной силы  $H_c$  и максимальной индукции  $B_m$  образцов сплавов в процессе нагрева в диапазоне температур от 20 до 700 °C, а также по изменению магнитных свойств (в основном  $H_c$ ) в результате выдержки в течение длительного времени при высоких температурах [116, 117].

Магнитные характеристики аморфных сплавов в значительной степени определяются уровнем внутренних упругих напряжений, их структурными особенностями и магнитной доменной структурой [119]. Для улучшения статических и динамических свойств аморфных сплавов применяется термомагнитная обработка. При термообработке в

магнитном поле в аморфных сплавах возникает индуцированная магнитная одноосная анизотропия. Ось легкого намагничивания лежит в плоскости ленты и совпадает с направлением магнитного поля при термомагнитной обработке. Наличие индуцированной одноосной магнитной анизотропии приводит к перестройке доменной структуры и изменению степени стабилизации доменных границ сплава и, как следствие, изменению магнитных свойств [119–121].

Изучено влияние магнитной анизотропии, возникающей при различных условиях термомагнитных обработок, на магнитные потери и гистерезисные характеристики аморфных сплавов на основе Fe и Co [122].

В аморфных сплавах на основе Fe и Co, отличающихся величиной магнитострикции, обнаружено изменение магнитных свойств под действием термических и термомагнитных обработок, обусловленное соотношением индуцированной магнитной анизотропии и магнитоупругой анизотропии, а также структурными особенностями сплавов. Исследованы магнитные свойства нанокристаллических магнитомягких сплавов на основе Fe и Co, модифицированных добавками Hf, Mo, Zr. Исследуемые сплавы в виде лент толщиной 20 мкм и шириной 1 мм были получены в аморфном состоянии методом закалки из расплава на вращающийся барабан [123]. Нанокристаллизация сплавов осуществлялась в процессе термических и термомеханических обработок на воздухе в диапазоне температур 520–620 °C. Исследовались следующие сплавы на основе Fe и Co:  $\mathbb{N} = 1 - (\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$  и  $\mathbb{N} \geq 2 - (\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ .

Термомеханическая обработка (TMexO) заключалась в нагреве, выдержке и охлаждении образцов сплавов в присутствии приложенных к ним растягивающих напряжений в процессе термомеханической обработки. Величина растягивающих напряжений (σ) в процессе термомеханических обработок составляла 250 МПа.

Изучено влияние состава сплава и условий нанокристаллизации в процессе термических и термомеханических обработок, проводимых на воздухе: температуры, продолжительности обработки, наличия и отсутствия внешних растягивающих напряжений (σ) на магнитные свойства сплавов, их термическую стабильность и структуру.

Магнитное состояние полосовых образцов длиной 100 мм контролировалось по петлям гистерезиса, измеренным в открытой магнитной цепи с помощью гальванометрического компенсационного микровеберметра. Из предельных петель гистерезиса, измеренных в магнитных полях 4000 А/м и приложенных вдоль оси ленты, определялись: коэрцитивная сила  $H_c$ , максимальная индукция  $B_m$ , остаточная индукция  $B_r$ и отношение  $B_r/B_m$ . Погрешности измерения магнитных свойств составляли: для  $H_c - 3$  %, для  $B_r/B_m - 5$  % и для  $B_m - 7-10$  %.

Магнитные свойства ( $B_r/B_T$  и  $H_c$ ) сплавов, прошедших обработки, представлены в таблицах 6.11.1 и 6.11.2. Там же приведены отношения величин  $B_r/B_T$  и Hc после TMexO к их величинам после TO (соответственно:  $B_r/B_m(TMexO)/B_r/B_T(TO)$  и  $H_c(TMexO)/H_c(TO)$ ). На рисунке 6.11.1 приведены петли гистерезиса исследованных сплавов после TO и TMexO при 620 °C в течение 20 мин. Из данных таблиц 6.11.1–6.11.2 и рисунка 6.11.1 следует, что термомеханическая обработка эффективна в обоих сплавах в рассмотренном интервале температур.

ТМехО приводит к возникновению в образцах исследованных сплавов продольной наведенной магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания вдоль длинной стороны ленты. Об эффективности ТМехО судили по увеличению отношения  $B_r/B_m$ . Возрастание отношения  $B_r/B_m$  происходило за счет увеличения остаточной индукции и составило в сплавах № 1 и № 2 20 и 30 % (см. рис. 6.11.1 и табл. 6.11.1–6.11.2).





*а* – сплав № 1; *б* – сплав № 2

- 356 -



Рис. 6.11.2. Сплав № 1:

*a* – значения H<sub>c</sub>, B<sub>r</sub>/B<sub>m</sub> и B<sub>т</sub> в зависимости от температуры отжига без внешних воздействий в течение 1 ч для образцов, прошедших предварительно TMexO в течение 20 мин при 520 °C (кривая *1*) и 620 °C (кривая *2*); *б* и *в* – петли гистерезиса образцов после TMexO при 520 °C и при 620 °C соответственно. Кривые *1* – петли сразу после TMexO; кривые *2*– петли после последующего суммарного отжига: 520 °C, 1 ч + + 550 °C, 1 ч +570 °C, 1 ч + 600 °C, 1 ч

Исследованные сплавы имеют примерно одинаковую величину коэрцитивной силы. Так, после ТО  $H_c \sim 20-30$  А/м. Наименьшая  $H_c = 20$  А/м в сплавах № 1 и 2 получается после отжига при 600–620 °C в течение 20 мин (см. табл. 6.11.1 и 6.11.2). В нанокристаллических сплавах (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>86</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> с  $x \le 0,5$  величина  $H_c$  определяется магнитострикцией и средним размером зерна [124].

#### Таблица 6.11.1

## Магнитные свойства образцов сплава № 1 (Fe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>)<sub>86</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> после ТО и TMexO

Температура	TO (	$(\sigma = 0)$	TMexO ( $\sigma = 250$ MIIa)				
и время отжига	B <sub>r</sub> /B <sub>m</sub>	Нс, А/м	$B_r/B_T$	$B_r/B_T$ (TMexO)	Нс, А/м	H <sub>c</sub> (TMexO)	
				$B_r B_T(TO)$		H <sub>c</sub> (TO)	
520 °С, 20 мин			0,92		36		
520 °С, 2 ч	0,76	34	0,95	1,25	43	1,26	
570 °С, 20 мин			0,95		38		
600 °С, 20 мин	0,78	18	0,94	1,21	49	2,7	
620 °С, 20 мин	0,8	30	0,92	1,15	77	2,6	

Таблица 6.11.2

# Магнитные свойства образцов сплава № 2 (Fe<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>)<sub>88</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> после ТО и ТМехО

Температура	TO (	$(\sigma = 0)$	TMexO ( $\sigma = 250$ MIIa)				
и время отжига	$B_r/B_m$	H <sub>c</sub> , А/м	$B_r/B_T$	$B_r/B_T(TMexO)$	H <sub>c</sub> , А/м	H <sub>c</sub> (TMexO)	
				$B_r B_T(TO)$		H <sub>c</sub> (TO)	
520 °С, 2 ч			0,92		43		
600 °С, 20 мин	0,70	30	0,91	1,3	55	1,83	
620 °С, 20 мин	0,74	21	0,86	1,16	43	2,0	
			0,92	1,24	77	3,7	
640 °С, 20 мин	0,75	34					

Как видно из таблиц 6.11.1 и 6.11.2, в сплавах № 1 и 2 после ТМехО коэрцитивная сила  $H_c$  больше, чем после термообработки, причем с ростом температуры обработки это различие возрастает. Нанокристаллизация классического сплава файнмет в присутствии растягивающих напряжений приводит к более полному прохождению процессов фазового расслоения [125]. Полное прохождение процессов первой стадии кристаллизации делает нанокристаллическую структуру сплава более стабильной к последующему нагреву. Образцы сплавов № 1 и 2 после ТМехО подвергались отжигам без внешних воздействий ( $\sigma = 0$ ), проводимым в течение часа при возрастающих температурах или при определенной температуре с изменением продолжительности отжига. Отжиг в течение часа при температурах, возрастающих со скоростью 20– 30 °C в диапазоне 520–620 °C, позволяет найти температуру, при которой наблюдается существенная нестабильность хотя бы одной магнитной характеристики, определенной из петли гистерезиса. Следует подчеркнуть, что после отжига при каждой температуре образцы охлаждались до комнатной температуры и измерялись их петли гистерезиса. Изменение магнитных свойств в результате этих отжигов происходит в основном за счет дальнейшего развития процессов кристаллизации (увеличение размера зерна, формирование новых фаз), приводящих, например, к росту  $H_c$  и к увеличению дисперсии магнитокристаллической анизотропии, снижающей  $B_r/B_m$  в сплавах.

Образцы сплава № 1 после ТМехО при температурах 520–620 °С (см. табл. 6.11.1) отжигались в течение 1 ч ( $\sigma = 0$ ) последовательно при температурах 520, 550, 570 и 600 °С. После отжига при каждой температуре образцы охлаждались до комнатной температуры и измерялись их петли гистерезиса, из которых определялись H<sub>c</sub>, B<sub>r</sub>/B<sub>m</sub> и B<sub>т</sub>. На рисунке 6.11.2a представлены значения указанных характеристик в зависимости от температуры отжига для двух образцов сплава № 1, прошедших ТМехО при 520 и 620 °С за 20 минут, а на рисунке 6.11.2б и в представлены петли гистерезиса: кривые 1 – сразу после ТМехО, а кривые 2 – после суммарного отжига: 520 °С, 1 ч + 550 °С, 1 ч + 570 °С, 1 ч + 600 °С, 1 ч.

Для всех образцов с ростом температуры отжига (см. рис. 6.11.2*a*) наблюдается уменьшение величины В<sub>т</sub>. Для образцов после ТМехО при 520 °С оно составляет 25 %, а для образцов после ТМехО при 620 °С -12 %. Примерно на такие же значения происходит уменьшение остаточной индукции B<sub>r</sub> этих образцов с ростом температуры отжига (см. рис. 6.11.26, в). Отношения B<sub>r</sub>/B<sub>m</sub>, после указанного отжига практически не меняются: изменения в пределах погрешности измерения – на 5 % (см. рис. 6.11.2*a*). Обсуждение изменения величины В<sub>т</sub> будет дано ниже. Из рисунка 6.11.2 видно, что H<sub>c</sub> для всех образцов после указанного отжига уменьшается. Коэрцитивная сила у образцов, прошедших ТМехО при 520 °C, уменьшается на 13 %, в то время как у образцов, прошедших ТМехО при 620 °C, на 40 %. Наблюдаемое изменение Н<sub>с</sub> скорее всего связано со снятием магнитоупругих напряжений, возникающих в процессе ТМехО и приводящих к росту H<sub>c</sub>. Одни и те же растягивающие напряжения (250 МПа) при более высоких температурах ТМехО (620 °C) создают большие внутренние напряжения в сплаве, приводящие к большей H<sub>c</sub>.

Далее образцы сплава № 1, подвергнутые ТМехО при 520 °С и 620 °С за 20 минут и прошедшие затем суммарный отжиг: 520 °С, 1 ч + 550 °С, 1 ч + 570 °С, 1 ч + 600 °С, 1 ч (рассмотренные выше), отжигали при 620 °С в течение разного времени. На рисунке 6.11.3*a* и *б* представлены их магнитные свойства в зависимости от времени отжига при 620 °С. Образцы сплава № 2, прошедшие ТМехО при 620 °С за 20 минут, также подвергали отжигу в течение разного времени при 620 °С с без внешних воздействий. Изменения магнитных свойств образцов сплава № 2 в зависимости от времени отжига при 620 °С без внешних воздействий. Изменения магнитных свойств образцов сплава № 2 в зависимости от времени отжига при 620 °С приведены на рисунке 6.11.3*в*. Как видно из рисунка 6.11.3, для образцов сплавов № 1 и 2 наблюдается резкое возрастание величины H<sub>c</sub> при увеличении времени отжига при 620 °С более часа. Это делает непригодным их использование при температуре 620 °С и выше. Увеличение H<sub>c</sub> может происходить за счет дальнейшего развития процессов кристаллизации, ведущих, в частности, к росту зерна нанофазы или к формированию новых фаз.



Рис. 6.11.3. Значения H<sub>c</sub>, B,J B<sub>m</sub> и B<sub>т</sub> в зависимости от продолжительности отжига без внешних воздействий при 620 °С образцов сплава № 1, прошедших предварительно TMexO (250 MПа) при:

*a* – 520 °C; *б* – 620 °C, 20 мин; *в* – образцов сплава № 2, прошедших предварительно ТМехО при 620 °C, 20 мин
В нанокристаллических сплавах (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>86</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 0-0,6) после отжига при 550 °C в течение часа наблюдаются ОЦК-Fe(Co) кристаллиты, пограничный слой и остаточная аморфная фаза [126]. При продолжительных отжигах (550 °C – 1000 ч) появляется боридная фаза, которая ухудшает магнитомягкие свойства сплава.

Структура образцов сплава № 1 и 2 в закаленном состоянии исследовалась методом рентгеновской дифракции. На рисунке 6.11.4 для сплава № 1 представлены участки дифрактограмм быстрозакаленных лент после закалки на колесо с разной скоростью. Основной фазой в лентах этого состава является аморфная фаза с широким гало вблизи  $2\theta = 66^{\circ}$ . Кроме аморфной, в ленте обнаруживаются кристаллические ОЦК-фазы на основе α-Fe. Сразу после закалки можно выделить 2 фазы этого типа, фазу fl с параметрами решетки 2,877 (2,876) Å и f2 – с параметрами 2,852 (2,855) Å. Первое значение параметра решетки соответствует закаленной ленте, полученной при скорости вращения колеса V = 30 м/с, второе значение в скобках соответствует V = 60 м/с. Значения параметров решетки и соотношение объемных долей фаз f1 и f2 приведены на рисунке 6.11.4, из которого наглядно видно, что с увеличением скорости закалки количество кристаллической *f*1-фазы с параметром решетки 2,877 Å увеличивается за счет фазы f2. Объем кристаллических фаз в быстрозакаленных лентах сплавов № 1 и 2 порядка 3-5 %. Как известно, ОЦК-фаза на основе α-Fe имеет параметр 2,866 Å. Добавки Со уменьшают параметр решетки. Для эквиатомного состава (FeCo) параметр решетки приобретает значение 2,855 Å. Небольшие добавки Hf увеличивают параметр ОЦК-решетки.

Из дифрактограмм для образца сплава № 1 после отжига при 500 °С в течение 2 ч получено, что отжиг приводит к кристаллизации мелкодисперсной кубической ОЦК-фазы с параметром решетки 2,867 Å и величиной блоков когерентного рассеяния ~10–15 нанометров. Кроме кристаллической фазы в образцах еще остается аморфная матрица. Центр гало аморфной фазы смещается в область малых углов, что свидетельствует об изменении ее состава и увеличении расстояний между ближайшими атомами.





Рис. 6.11.4. Участки рентгенограмм быстрозакаленных лент сплава № 1 после закалки на колесо с разной скоростью: 30 и 60 м/с (соответственно, кривые *1* и *2*)

Для образцов сплава № 2, прошедших ТМехО при 570 °С в течение 16 минут, методом рентгеновской дифракции (см. рис. 6.11.5) показано, что кроме основной ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe появляются другие кристаллические фазы. Это небольшое количество немагнитного оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит) и фаза, определить которую не удалось. Немагнитный оксид железа также был обнаружен методом просвечивающей электронной микроскопии в образцах сплава № 2, прошедших ТО и ТМехО при 620 °С. Частичный уход железа из аморфной матрицы с ростом температуры ТО и ТМехО и с увеличением температуры последующих отжигов при исследовании термической стабильности сплавов может приводить к снижению В<sub>т</sub> при комнатной температуре (см. рис. 6.11.2 и 6.11.3) [127].

Таким образом установлено, что нанокристаллизация в сплавах  $(Fe_{1-x}Co_x)_{86}Hf_7B_6Cu_1$  и  $(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{88}Hf_7B_4Cu_1$  в процессе термомеханической обработки в диапазоне температур 520–620 °C на воздухе в присутствии приложенных к ним растягивающих напряжений ( $\sigma = 250$  МПа)

приводит к возникновению продольной наведенной магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания вдоль длинной стороны ленты.



Рис. 6.11.5. Участок рентгенограммы образца сплава № 2 после ТМехО при 570 °С в течение 16 мин

В сплавах (Fe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>)<sub>86</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> и (Fe<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>)<sub>88</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> наименьшая коэрцитивная сила  $H_c = 20$  А/м достигается после отжига при 600– 620 °C в течение 20 минут.

Сплавы (Fe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>)<sub>86</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> и (Fe<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>)<sub>88</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub>, прошедшие нанокристаллизацию в процессе TMexO при 620 °C в течение 20 мин, являются термически нестабильными при температурах выше 500 °C. Отжиги при температурах выше 500 °C приводят к ухудшению магнитных свойств сплава.

Нанокристаллические мягкие магнитные материалы на основе Fe, полученные методом контролируемой кристаллизации из аморфного состояния, демонстрируют привлекательные магнитные свойства и востребованы в промышленности [128]. В последнее время усилия исследователей направлены на улучшение термической стабильности магнитных свойств таких известных материалов, как файнмет, и на создание новых магнитомягких материалов на основе Fe и Co с термической стабильностью магнитных свойств при повышенных температурах вплоть до 500–600 °C [116, 117].

Обнаружено, что нанокристаллические магнитные сплавы Fe-CoB, полученные отжигом аморфной фазы или закалкой расплавов с определенным составом сплава, показывают хорошую пластичность при изгибе [129]. Установлено, что пластичный нанокристаллический сплав на основе Fe показывает феномен размягчения в нанокристаллическом состоянии. Изучены формирование, микроструктура, термическая стабильность, механические и магнитные свойства пластичного нанокристаллического сплава на основе Fe, содержащего встроенную в аморфную матрицу наноразмерную фазу ОЦК-Fe(Co), а также причины хорошей пластичности при изгибе и размягчении нанокристаллического магнитного сплава FeCoB с высокой намагниченностью насыщения.

В настоящее время получение нанокристаллических сплавов методом кристаллизации закаленного аморфного состояния развивается, а число сплавов с нанокристаллической структурой, полученных этим методом, быстро увеличивается.

Тройной сплав FeCoB с составом  $Fe_{80-x}Co_{20}B_x$  (x = 12, 13, 14 и 15) был выбран для изучения [129]. Составы сплавов представлены в номинальных атомных процентах. Слитки тройного сплава FeCoB получены с помощью дуговой плавки смеси чистого Fe (99,99 масс. %), Co (99,99 масс. %) и B (99,99 %) в атмосфере аргона. Быстроотверждаемые ленты получены быстрым охлаждением из расплава при попадании на медное колесо диаметром 250 мм. Скорость внешней поверхности колеса 40 м/с. Получены ленты сплавов толщиной 20 мкм и шириной 0,8– 1,0 мм. Структура лент сплавов была исследована рентгеновской дифракцией (РД) с Cu-Ка излучением и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ).

Магнитные свойства (B<sub>г</sub>/B<sub>m</sub> и H<sub>c</sub>) сплавов, прошедших обработки различного вида, претерпевают ряд изменений. Термическая обработка сплавов приводит к увеличению коэффициента прямоугольности петли гистерезиса за счет роста остаточной намагниченности (увеличение составило 20–30 %), при этом наблюдаются незначительные колебания H<sub>c</sub> в диапазоне 18–34 А/м. Термомеханическая обработка показала отсутствие увеличения намагниченности насыщения, но существенное увеличение остаточной намагниченности (М<sub>г</sub>/M<sub>s</sub> составило 0,95) и увели-

чение значения H<sub>c</sub> до величин 77 А/м. Термомеханическая обработка приводит к возникновению наноструктуры в сплавах и росту магнитных свойств. Результаты хорошо согласуются с представлениями об увеличении коэрцитивной силы с уменьшением размеров магнитных областей (доменов).

Замена Fe на Co продемонстрировала улучшение магнитомягких свойств сплава FeCo, и поэтому представляет интерес оценить влияние на магнитные свойства бора, редкоземельных элементов и других добавок.



Рис. 6.11.6. Рентгенограмма свежесформованных лент сплава  $Fe_{80-x}Co_{20}B_x (x = 12-15)$ 

На рисунке 6.11.6 показаны рентгенограммы вытянутых из расплава лент сплава  $Fe_{80-x}Co_{20}B_x$  (x = 12, 13, 14 и 15 ат. %). Дифрактограммы состоят из кристаллической ОЦК-фазы для 12 % В-сплава, аморфной + ОЦК-фазы для 13 % В-сплава и аморфной фазы для 14 % В- и 15 % В-сплавов. Дифракционные пики ОЦК-фазы намного шире для 13 % В-сплава чем для 12 % В-сплава, что указывает на то, что размер зерна ОЦК-фазы намного меньше для сплава 13 % В. Таким образом, структура ленты сплава меняется от преобладающей одной ОЦК-фазы до аморфной фазы, проходя через аморфную + ОЦК-фазу с уве-

личением содержания В от 12 до 14 ат. %. Минимальное содержание В, равное 14 ат. % для формирования аморфной фазы согласуется с данными для FeB сплавов [130], но противоречит недавно полученным результатам, судя по которым частичное замещение Fe на Co ведет к значительному увеличению способности к формированию стекловидной фазы. В качестве примеров стекловидных приведены следующие сплавы: FeCoTaB [131], FeCoBSiNb [132] и FeCoCrMoCBTm [133]. Третий переходный металл (M = Ta, Nb или Mo), который необходим для формирования объемных стекловидных сплавов, играет доминирующую роль благодаря генерации Fe-M, Co-M и M-B атомных пар с большой отрицательной теплотой смешения [134].



Рис. 6.11.7:

а – ДСК-кривая свежесформованных лент сплава Fe<sub>80-x</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>x</sub>(x = 12–15);
*b* – график Киссинджера, полученный из первого экзотермического пика
из измеренных данных ДСК при скоростях нагрева в 0,33 К/с, 0,67 К/с и 1 К/с

Кривые ДСК 12–15 % В-ленты показаны на рисунке 6.11.7*а*. С целью показать экзотермические пики, соответствующие кристаллизации, рассмотрена область температур от 600 до 900 К. Для сплавов 13~15 % В были отмечены два экзотермических пика. Первый широкий пик в области низких температур появился благодаря осаждению ОЦК-Fe(Co) фазы, тогда как второй, острый, в области высоких температур соответствует осаждению смеси ОЦК-Fe(Co) и (Fe, Co)-В фаз из оставшейся аморфной фазы. Начальные температуры первого и второго экзотермических пиков ( $T_{x1}$  и  $T_{x2}$ ) и температура Кюри ( $T_c$ ), полученные методом ДСК, представлены в таблице 6.11.3 наряду с температурой плавления ( $T_L$ ). Температура  $T_{x1}$  отчетливо растет с увеличением содержания В в соответствии с уменьшением высвобождаемой теплоты первого экзотермического пика, тогда как  $T_{x2}$  не зависит от содержания В. Кроме того, для сплава 12 % В не видно никаких экзотермических пиков, что согласуется с результатами рентгеновской дифракции, где сформирована только ОЦК-фаза.

Таблица 6.11.3

### Начальные температуры (T<sub>x1</sub> и T<sub>x2</sub>) экзотермических пиков кристаллизации, температуры Кюри (T<sub>c</sub>), температуры плавления (T<sub>L</sub>) и кажущаяся энергия активации (E<sub>a</sub>) для первого кристаллического пика лент сплава Fe<sub>80-x</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>x</sub>(x = 13, 14 и 15)

	$T_{x1}(K)$	$T_{x2}(K)$	T <sub>c</sub> (K)	$T_{L}(K)$	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
Fe <sub>67</sub> Co <sub>20</sub> B <sub>13</sub>	641	774	497	1442	249
$Fe_{66}Co_{20}B_{14}$	660	774	516	1441	283
$Fe_{65}Co_{20}B_{15}$	685	773	520	1439	287

На основе данных ДСК FeCoB лент с различными скоростями нагрева (0,33–1 К/сек) был построен график Киссинджера [135] первого экзотермического пика, соответствующего осаждению ОЦК-Fe(Co) фазы (см. рис. 6.11.7*b*). Установлена линейная зависимость между  $\ln(\beta/T_p)$ и 1/T<sub>p</sub>. Здесь T<sub>p</sub> и  $\beta$  – это, соответственно, максимальная температура первого экзотермического пика на кривой ДСК и соответствующая скорость нагрева. Кажущаяся энергия активации (E<sub>a</sub>), вычисленная из угла наклона линейной зависимости, равна 249 кДж/моль для сплава 13 % В, 283 кДж/моль для сплава 14 % В и 287 кДж/моль для сплава 15 % В, что указывает на то, что тенденция к осаждению ОЦК-Fe(Co) фазы уменьшается с увеличением содержания В.

Все свежесформованные ленты, кроме сплава 12 % В, показали хорошую пластичность при изгибе. На рисунке 6.11.8 показаны обобщенные результаты отношения между температурой отжига и содержанием В для создания пластичности при изгибе лент сплавов 13 % В, 14 % В и 15 % В, отожженных при различных температурах ниже  $T_{x1}$ . Здесь видна тенденция к уменьшению пластичности при изгибе с увеличением температуры отжига. Сплав 15 % В показал самую высокую температуру перехода, при которой перелом при изгибе начинает происходить во время отжига. Дифрактограммы и кривые ДСК сплава 14 % В в зависимости от условий отжига и объемной доли ОЦК-Fe(Co) фазы, вычисленной из выделенного тепла на соответствующей ДСК-кривой, показаны на рисунке 6.11.9. На рисунке 6.11.8 отмечено, что частично кристаллизованные сплавы, содержащие ОЦК-Fe(Co) фазу, встроенную в аморфную фазу, создают хорошую пластичность при изгибе, и эта пластичность не зависит от содержания В в диапазоне до 15 % В. Хорошая пластичность при изгибе в смешанном состоянии фаз считается доказательством наличия нанокристаллических сплавов на основе Fe. Высокая термическая стабильность кристаллизации для сплава 15 % В согласуется с данными энергии активации, полученными из графиков Киссинджера.



Рис. 6.11.8. Температура отжига и диапазон содержания В, где были получены пластичные ленты сплава Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>x</sub> (x = 13, 14 и 15), состоящего из ОЦК-Fe(Co)+(Fe, Co)<sub>2</sub>B, нано ОЦК-Fe(Co) + аморфная или аморфной фаз. Отжиг протекал в течение 600 с при температурах на 100–50 К ниже, чем начальная температура первого экзотермического пика (T<sub>x1</sub>)

Представляет интерес измерение критической объемной доли ОЦК-Fe(Co) фазы, при которой во время отжига происходит переход от пластичного к хрупкому состоянию. Основываясь на определении выделенного тепла (по кривым ДСК), можно рассчитать долю кристаллической фазы (V<sub>f</sub>) по уравнению:

$$V_f = (\Delta H_{T,Am} - \Delta H_{T,PAm}) / \Delta H_{T,Am}, \qquad (6.11.1)$$

где  $\Delta H_{T,Am}$  – это суммарная энтальпия, высвобожденная при кристаллизации полностью аморфного образца, а  $\Delta H_{T,PAm}$  – это суммарная энтальпия, высвобожденная при кристаллизации частично аморфного образца [136].

Как показано на рисунке 6.11.8b, доля кристаллической фазы сплава 14 % В после отжига в течение 600 с вычислена как 3 % при 560 К, 15 % при 585 К и 24 % при 610 К. Отмечено, что отожженные ленты показывают хорошую пластичность при изгибе при значениях объемной доли бора до 15 %. Переход от пластичного к хрупкому состоянию, по-видимому, происходит вблизи значения объемной доли ОЦК-Fe(Co) фазы в 24 %.

Чтобы прояснить структурные детали наноструктуры, на рисунке 6.11.9с и d показаны микрофотографии ПЭМ высокого разрешения для лент с 14 % B, отожженных в течение 600 с при 585 К и 610 К.



Рис. 6.11.9. *а* – Рентгенограмма и *b* – ДСК кривые сплава  $Fe_{66}Co_{20}B_{14}$ , отожженного в течение 600 с при 560 К ( $T_{x1}$ -100К), 585 К ( $T_{x1}$ -75К) и 610 К ( $T_{x1}$ -50К); ПЭМ-изображения и ЭДвО-картины сплава  $Fe_{66}Co_{20}B_{14}$ , отожженного в течение 600 с при *c* – 585 К и *d* – 610 К

Нанокристаллическая фаза встроена в аморфную матрицу. Измеренный размер кристаллических областей равняется 5 нм при 585 К и 10 нм при 610 К, что совпадает со значениями для типичных нанокристаллических магнитомягких сплавов на основе Fe [137–140].

Рисунок 6.11.10 обобщает изменения в твердости по Виккерсу (H<sub>v</sub>), пластичности при изгибе и трещиностойкости (K<sub>c</sub>) с объемной долей (V<sub>f</sub>) ОЦК-Fe(Co) фазы для сплава Fe<sub>66</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>14</sub>, отожженного при 585 К с различной длительностью, вместе с данными следов индентора твердости по Виккерсу при различных значениях V<sub>f</sub>. Значения К<sub>с</sub> были рассчитаны на основании отношения между К<sub>с</sub> и длиной трещины [141]. В расчетах предполагали, что отношения  $E = \sigma/0.02$  и  $\sigma_f = H_v/3$ . Твердость  $H_v$ уменьшается с увеличением V<sub>f</sub> и показывает минимальное значение твердости 760  $H_V$  при 15 %  $V_f$ , а затем резко увеличивается с дальнейшим ростом V<sub>f</sub> с сопутствующим изменением до хрупкого состояния. Принимая во внимание то, что трещины, появляющиеся из-за индентора Виккерса, всегда наблюдаются для отожженных лент с уменьшенными значениями H<sub>v</sub>, уменьшение H<sub>v</sub> предположительно происходит из-за размягчения ввиду появления трещин. Это предположение также подтверждается результатами, что трещины, возникающие из-за индентора Виккерса, не наблюдаются для лент со значениями V<sub>f</sub> выше 20 %. Также важно отметить, что К<sub>с</sub> уменьшается с уменьшением Н<sub>v</sub> и увеличением V<sub>f</sub> для нанокристаллического сплава Fe<sub>66</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>14</sub>. Уменьшение К<sub>с</sub> с уменьшением H<sub>v</sub> не согласуется с предыдущей общей тенденцией, где К<sub>с</sub> уменьшается с увеличением H<sub>v</sub>. Несоответствие предположительно возникает из-за того, что уменьшение H<sub>v</sub> влечет за собой увеличение области следа вдавливания Виккерса, что в свою очередь влияет на увеличение длины трещины, которое связано с уменьшением К<sub>с</sub>. Такое поведение также поддерживает то, что образование трещин происходит из-за вдавливания, производимого индентором твердости Виккерса.

На рисунке 6.11.11 показаны В-Н петли гистерезиса лент сплава Fe-CoB, отожженных в течение 600 с при температуре 566–619 К. Все петли гистерезиса показывают характерный для магнитомягких материалов вид. Магнитные свойства, такие как магнитная индукция ( $B_s$ ) и коэрцитивность ( $H_c$ ), обобщены в таблице 6.11.4. В свежесформованном виде сплав 13 % В показывает самую высокую намагниченность насыщения ( $B_s$ ) в 1,62 Тл, и его структура содержит наноразмерную ОЦК-Fe(Co) фазу, встроенную в аморфную матрицу. Остальные сплавы FeCoB также показывают относительно высокую  $B_s$  в 1,5 Тл. После отжига в течение 30 с при  $T_{X1-75}$ К значения их  $B_s$  увеличиваются до значений выше 1,7 Тл из-за улучшения нанокристаллической структуры. В частности,  $B_s$  отожженного сплава 15 % В достигает значения 1,76 Тл, что превышает то же значение (1,6 Тл) [142] для отожженного сплава без Со Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub>, в силу эффекта частичной замены Fe на Co в аморфной матрице и присутствия наноразмерной ОЦК-Fe(Co) фазы с высоким магнитным моментом.

Посредством нанокристаллизации коэрцитивность Fe<sub>66</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>14</sub> заметно снижается до 22 А/м. С целью прояснить наноразмерную структуру были сделаны изображения ПЭМ высокого разрешения сплава с 14 % В, отожженного в течение 30 с при 585 К (см. рис. 6.11.12). Связь между размером наночастиц и коэрцитивностью обычно интерпретируют с помощью модели случайной анизотропии (МСА) [143–145]. В соответствии с результатами работ [143-145], коэрцитивность пропорциональна шестой степени размера зерна. Размер наночастиц ОЦК-Fe(Co) фазы около 5 нм, что должно показать низкое значение коэрцитивности в диапазоне от 5 до 30 А/м. С другой стороны, по сравнению со сплавом с 14 % В, отожженным в течение 600 с, и свежесформованным сплавом с 13 % В, ПЭМ-изображение сплава с 14 % В, отожженного в течение 30 с, показывает осаждения со схожим размером частиц и гомогенным дисперсионным распорядением. Гомогенность вносит свой вклад в усреднение магнитокристаллической анизотропии, что также ведет к улучшению магнитомягких свойств [146]. В результате коэрцитивность отожженного 14 % В сплава была значительно снижена от значения сплава, полученного в свежесформованном виде. Важно отметить, что данный нанокристаллический сплав показывает более низкое значение коэрцитивности, чем используемый в промышленности Fe-3,5 % масс. % Si сплав (41 A/м) [147].

Методом контролируемой кристаллизации из аморфного состояния получена нанокристаллическая структура сплава Fe<sub>80-x</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>x</sub>, состоящая из наноразмерных ОЦК-Fe(Co) частиц, встроенных в аморфную матрицу. Эти сплавы из нанокристаллических смешанных фаз показали хорошую комбинацию пластичности при изгибе и хорошие магнитомягкие свойства с высокой B<sub>s</sub>, выше 1,7 Тл, и низкой H<sub>c</sub> – около 20 А/м. Установлено, что

уменьшение твердости сплавов FeCoB (феномен размягчения) происходит благодаря осаждению нанокристаллической фазы ОЦК-Fe(Co).

Таблица 6.11.4

# Плотность магнитного потока насыщения ( $B_s$ ) и коэрцитивности ( $H_c$ ) лент сплава $Fe_{80-x}Co_{20}B_x$ (x = 13, 14 и 15) в свежесформованных и отожженных при ( $T_{x1}$ -75) К в течение 30 с

	В <sub>s</sub> (Т) свеже-	H <sub>c</sub> (A/m) свеже-	$B_{s}(T)$ ото-	$H_{c}$ (A/m) ото-
	приготовленного	приготовленного	жженного	жженного
Fe <sub>67</sub> Co <sub>20</sub> B <sub>13</sub>	1,62	69	1,76	35
Fe <sub>66</sub> Co <sub>20</sub> B <sub>14</sub>	1,48	44	1,71	22
$Fe_{65}Co_{20}B_{15}$	1,45	46	1,69	24



Рис. 6.11.10. *а* – Изменения в структуре и твердости по Виккерсу с течением времени отжига для лент сплава Fe<sub>66</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>14</sub> при 585 К. Оптические микрофотографии следов индентаций сделанных индентером Виккерса для лент сплава Fe<sub>66</sub>Co<sub>20</sub>B<sub>14</sub> со временем отжига: *b* – 180 с; *c* – 300 с; *d* – 420 с

– 372 –



Рис. 6.11.11. Петля гистерезиса В-Н лент сплава  $Fe_{80-x}Co_{20}B_x$  (x = 13, 14 и 15), отожженных в течение 30 с при 566–619 К



Рис. 6.11.12.

a – ПЭМ светлого пятна; b – ПЭМВР для ленты сплава  $Fe_{66}Co_{20}B_{14}$ , отожженного при 585 К в течение 30 с

Успех в синтезе магнитомягкого нанокристаллического сплава на основе FeCo с хорошей пластичностью при изгибе и нахождение фено-

мена размягчения нанокристаллического сплава является многообещающим для увеличения потенциального применения сплавов из смеси наноразмерных фаз.

Метод контролируемой кристаллизации из аморфного состояния реализует возможность получения пленочных и объемных нано- и аморфно-кристаллических материалов, а также изготовления беспористых материалов. Однако этот способ имеет весьма существенные недостатки, связанные с ограничениями по размерам получаемой продукции и по составам, которые доступны аморфизации.

#### 6.12. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) – технологический процесс эпитаксиального выращивания слоев, кристаллическая решетка которых соответствует решетке подложки. С помощью МЛЭ выращивают гетероструктуры заданной толщины с моноатомногладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. Эпитаксия – один из важнейших технологических процессов при создании микро- и наноструктур.

Метод МЛЭ обладает очень широкими возможностями. Он позволяет использовать при выращивании различные способы маскирования, получать эпитаксиальные слои элементарных полупроводников, полупроводниковых соединений, металлов и диэлектриков, гетероструктуры с высоким качеством границ между слоями. При этом могут выращиваться гетеропереходы с сопряженными решетками и с постепенно изменяющимся периодом кристаллической решетки.

МЛЭ – один из распространенных методов для получения сверхтонких (атомных) слоев различных материалов, позволяющий синтезировать и наноразмерные частицы [148].

Метод позволяет размещать в оборудовании для МЛЭ приборы, дающие возможность анализировать параметры слоев непосредственно в процессе выращивания. Использование чистых напыляемых материалов, сверхвысокий вакуум, различные методы диагностики растущего слоя в сочетании с компьютерной системой управления параметрами процесса – все это привело к созданию качественно новой технологии. Установка молекулярно-лучевой эпитаксии состоит из камеры роста и камеры анализа (см. рис. 6.12.1). В обеих камерах создается безмасляный сверхвысокий вакуум (~7,8<sup>·</sup>10<sup>-11</sup> мм.рт.ст.). В камере роста происходит формирование эпитаксиальных пленок. Испарительные ячейки представляют собой эффузионные ячейки Кнудсена, которые обеспечивают истечение испаряемых молекул через малое отверстие. Из таких ячеек целесообразно испарять материалы, возгоняющиеся из твердой фазы и имеющие плохую теплопроводность, так как при их испарении из открытых источников может происходить откалывание мельчайших частиц испаряемого вещества и выброс этих частиц в сторону подложки. Основное достоинство эффузионных ячеек Кнудсена – постоянство скорости истечения из нее пара испаряемого вещества во время процесса напыления.



Рис. 6.12.1. Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии:

1 – камера роста; 2 – камера анализа; 3 – вакуумный клапан;
4 – держатель подложки; 5 – испаритель; 6 – охлаждаемые экраны; 7 – заслонка;
8 – квадрупольный масс-спектрометр; 9 – ионная пушка; 10 – дифрактометр медленных электронов и оже-спектрометр; 11 – окно; 12 – компьютер

С целью уменьшения теплового взаимодействия и предотвращения загрязнения источников испарительные ячейки разделяются экранами, охлаждаемыми жидким азотом. В каждой испарительной ячейке содержится один из элементов выращиваемого слоя. Температура этих ячеек выбирается так, чтобы обеспечить выход из нее молекулярного пучка необходимой интенсивности. Для некоторых материалов с низким давлением паров температуры, необходимые для обеспечения адекватной интенсивности пучка, столь высоки, что приходится использовать не испарение из ячеек с резистивным нагревом, а непосредственное испарение электронным пучком. Выбирая соответствующие температуры испарителей и подложки, можно получить эпитаксиальные слои требуемой стехиометрии состава. Интенсивность молекулярного пучка у подложки может резко возрастать или падать благодаря использованию индивидуальных заслонок, помещенных между каждой из испарительных ячеек и подложкой, которые позволяют очень быстро перекрывать пучки. Это дает возможность изменять состав или уровень легирования выращиваемых структур буквально на межатомном расстоянии [149].

Контроль процесса осаждения может осуществляться рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, дифракцией низко- и высокоэнергетических электронов и другими методами, совместимыми с условиями сверхвысокого вакуума. Аналитические приборы размещаются в камере анализа (см. поз. 2, рис. 6.12.1).

Метод может быть использован для установления собственных магнитных свойств наночастиц магнитных материалов, не искаженных влиянием внешней среды.

Путем поочередного напыления полупроводниковых слоев толщиной в несколько нанометров можно создавать так называемые полупроводниковые сверхрешетки, обладающие уникальной электронной структурой в результате эффектов размерного квантования. В настоящее время полупроводниковые сверхрешетки находят все более широкое применение в электронике. Одним из примеров является создание высокочастотных устройств на основе полупроводников класса  $A^{III}B^V$ . Так, на основе соединений GaAs, GaP,  $Al_{1x}Ga_xAs$ ,  $GaAs_xSb_{1-x}$  были созданы высокочастотные транзисторы и оптические устройства, позволяющие работать на терагерцовых частотах при размерах всего в несколько нанометров [4].



Рис. 6.12.2:

а – квантовые нити Fe/Ir (111); б – квантовые точки InAs на GaAs

Метод МЛЭ применим для формирования двумерных массивов квантовых нитей и квантовых точек на основе металлических или полупроводниковых материалов (см. рис.6.12.2). Использование подходов самоорганизации и ростовых поверхностей позволяет преодолеть фундаментальные ограничения литографии по уменьшению размеров элементов ниже 50 нм.

В частности, двумерные массивы квантовых нитей можно получить нанесением долей атомного слоя полупроводника на профилированную поверхность монокристалла. Так как профилированная поверхность (с малым отклонением от кристаллографической плоскости с низкими индексами) обладает высокой энергией, она может самопроизвольно перестраиваться в систему пространственно упорядоченных ступеней с параметром периодичности от единиц до десятков нанометров. Например, поверхность кристалла арсенида галлия с отклонением на 2° от плоскости (100) к плоскости (110) состоит из ступеней, ориентированных вдоль направления [110] со средним расстоянием между ними ~8 нм. Осаждение атомов полупроводника на такую поверхность методом МЛЭ позволяет сформировать изолированные квантовые нити на краях ступеней.

Упорядоченные двумерные и квазитрехмерные массивы квантовых точек могут образовываться в результате релаксации упругих напряжений, возникающих при больших рассогласованиях параметров элементарных ячеек пленки и подложки. Например, при нанесении слоя InAs на поверхность GaAs наблюдается образование упорядоченных пирамид InAs, что отвечает минимуму свободной энергии системы.

Кроме того, в ряде случаев при релаксации упругих напряжений в подобных структурах могут возникать системы впадин – так называемых антиточек [4].

Для метода МЛЭ характерна высокая стоимость и сложность оборудования.

К достоинствам МЛЭ следует отнести:

• получение монокристаллических слоев высокой чистоты, так как их рост осуществляется в сверхвысоком вакууме при высокой чистоте исходных веществ;

• высокую точность задания концентрации легирующих примесей и толщины эпитаксиальных слоев, которая может составлять несколько нанометров;

• обеспечение воспроизводства предельно высокого качества слоев с заданным химическим составом, в том числе совершенство структуры и однородность толщины слоя;

• возможности выращивания эпитаксиальных слоев элементарных полупроводников, полупроводниковых соединений, металлов и диэлектриков, гетероструктур с высоким качеством границ между слоями и использования различных способов маскирования;

• создание полупроводниковых сверхрешеток, обладающих уникальной электронной структурой;

• выращивание гетероструктур с сопряженными решетками и с постоянно изменяющимся периодом кристаллической решетки;

• возможность размещения в оборудовании для МЛЭ приборов, позволяющих анализировать параметры слоев непосредственно в процессе выращивания;

• компьютерная система управления параметрами процесса;

• получение безлигандных наночастиц, сплошных наноразмерных плено, квантовых шнуров и квантовых точек [150].

## 6.13. Электрохимическое диспергирование металлического анода

При диспергировании металлов и сплавов электроэрозией металла процесс диспергирования проводится внутри диэлектрической жидкости, продукты разложения которой покрывают поверхность образующихся наночастиц. В зависимости от условий проведения процесса, природы металла и среды диспергирования, диаметр получаемых наночастиц металла обычно лежит в интервале 2,5–20 нм, но отдельные частицы могут иметь размеры до 100 нм. Полагают, что мелкие частицы образуются при закалке паров металла, а крупные – из расплавленных капель. С помощью метода электроэрозии были получены наночастицы сплавов металлов со сложным составом [151]. Особенностью метода является значительное взаимодействие образующихся наночастиц со средой диспергирования. Например, при использовании органических растворителей в качестве диэлектрической среды происходит науглероживание продукта, а при использовании расплавленной серы – образование сульфидов.

Для синтеза значительных количеств небольших по размерам (1– 2 нм) наночастиц с узкой дисперсией применяют электрохимическое диспергирование [152]. Так, для получения *частиц кобальта* использовали стандартную электрохимическую ячейку, содержащую раствор галогенида тетраалкиламмония в спирте. При пропускании тока происходило растворение кобальтового анода и образование наночастиц Со в приэлектродном слое катода (стеклоуглерод). На ряде примеров исследовано влияние параметров электролиза на магнитные характеристики образующихся наночастиц металлов.

Электрохимическим диспергированием были получены наночастицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3–8 нм), стабильные в органических растворителях за счет адсорбции катионных ПАВ [153]. В рассмотренных работах использование электрохимических методов получения наночастиц магнитных материалов требует значительных усилий по предотвращению агломерации наночастиц магнитных материалов и сохранению их в обычных условиях. Рассмотрим достоинства и недостатки физических методов. Физические методы получения наночастиц металлов и сплавов позволяют: получать чистые металлические частицы, имеющие хорошую адгезию напыляемого материала на подложку; создавать углеродную пленку на наночастицах в процессе получения, защищающую от окисления на воздухе; получать сверхтонкие пленки с малыми дефектами; обеспечить воспроизводимость заданного химического состава.

В этой главе было представлено множество примеров, демонстрирующих, что физические, химические и электронные свойства наночастиц сильно зависят от количества и типа атомов, составляющих наночастицу. Например, цвет, реакционная способность, стабильность и магнитные свойства зависят от размера кластеров. В некоторых случаях наночастицы демонстрируют новые свойства, отсутствующие у того же материала в объеме, например, магнетизм кластеров, состоящих из немагнитных атомов. Помимо постановки перед учеными новых задач, связанных с объяснением природы нового поведения, эти результаты имеют огромный потенциал использования на практике, позволяя выбирать свойства материала путем варьирования размеров частиц. Очевидно, что наноразмерные материалы могут быть основой для целого нового класса атомарно сконструированных материалов.

#### Список литературы к главе 6

1. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологий : учеб. пособие. 2-е изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 431 с.

2. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. 1998. Т. 168, № 1. С. 55–83.

3. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы : учеб. пособие. М. : Академия, 2005. 192 с.

4. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы : под ред. Ю. Д. Третьякова. М. : Физматлит, 2010. 456 с.

5. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение / В. Петров, Г. Николайчук, С. Яковлев, Л. Луцев // Компоненты и технологии. 2008. № 10. С. 69–74. 6. Turgut Z., Huang M. Q., Gallagher K., McHenry M. E., Majetich S. A. Appl. J. Phys. 1997. Vol. 81. P. 4039.

7. Turgut Z., Scott J. H., Huang M. Q., Majetich S. A., McHenry M. E. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 6468.

8. Annealing effect on the soft magnetic properties of high moment FeCo-O thin films / S. Ohnuma, N. Kobayashi, H.Fujimori, T.Masumoto, X.Y.Xiong, K.Hono // Scripta mater. 2003. Vol. 48. P. 903–908.

9. McHenry M. E., Subramoney S. In Fullerenes // Chemistry, Physics and Technology. Wiley-Interscience. 2000. № 6. P. 839.

10. Thermal stability, oxidation behavior and magnetic properties of Fe–Co ultrafine particles prepared by hydrogen plasma–metal reaction / X. G. Li, T. Murai, T. Saito, S. Takahashi ; J. Magn. Mater. 1998. № 190. P. 277–288.

11. Superparamagnetic FeCo and FeNi Nanocomposites Dispersed in Submicrometer-Sized C Spheres / E. M. M. Ibrahim, Silke Hampel, A. U. B. Wolter, M. Kath, A. A. El-Gendy, R. Klingeler, Christine Taschner, Vyacheslav O. Khavrus, Thomas Gemming, Albrecht Leonhardt, Bernd Buchner // J. Phys. Chem. 2012. Vol. 116. P. 22509–22517.

12. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferriteparticles synthesized by hydrolysis in a polyol medium / S. Ammar , A. Helfen, N. Jouini , F. Fievet , I. Rosenman , F. Villain , P. Molinie , M. Danot // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 186-192.

13. Morphology, Structural Control, and Magnetic Properties of Carbon-Coated Nanoscaled NiRu Alloys / A. A. El-Gendy, V. O. Khavrus, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler // J. Phys. Chem. 2010. Vol. 114. P. 10745.

14. Choi C. J., Tolochko O., Kim B. K. Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation // Materials Letters. 2002. Vol. 56. P. 289–294.

15. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / О. В. Толочко, Д.-В. Ли, Ч.-Дж. Чой, Д. Ким, М. Ариф // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, вып.18. С. 30–36.

16. Characterization and magnetic properties of Fe-Co ultrafine particles / X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin and B. K. Kim // J. Magn. Magn. Mater. 2000. Vol. 210. P. 143.

17. McGuire T. R., Bardos D. I. Mean Magnetic Moments in bcc Fe-Co Alloys // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40. P. 1371.

18. Surface segregation and surface composition in binary Fe-Mo nanoclusters / S. H. Huh, H. K. Kim, J. W. Park and G. H. Lee // J. Korean Phys. Soc. 2001. Vol. 38. P. 791. 19. The X-ray Diffraction Patterns of Bimetallic  $Fe_xM_{100-x}$  (M = Mo and W) Nanoclusters / G. H. Lee, S. H. Huh, J. W. Park, H. K. Kim // J. Phys. Chem. 2001. Vol. 105. P. 5856.

20. Petit C., Taleb A., Pileni M. P. Self-Organization of Magnetic Nanosized Cobalt Particles. Adv. Mater. 1998. Vol. 10. P. 259.

21. Petit C., Taleb A., M. P. Pileni. Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 1805.

22. Structure and magnetism of hcp-Co fine particles / H. Sato. O. Kitakami, T. Sakurai, Y. Shimada // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 1858.

23. Bozorth R. M. Ferromagnetism. New York : D. Van Nostrand Company, Inc., 1951. P. 15.

24. Equilibrium phase diagrams of isolated nano-phases / W. A. Jesser, G. J. Shiflet, G. L. Allen, J. L. Crawford // Mater. Res. Innovat. 1999. Vol. 2. P. 211.

25. Couchman P. R., Jesser W. A. Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals // Nature. 1977. Vol. 269. P. 481.

26. Saidani M., Gijs M. A. High-quality radio-frequency inductors on silicon using a hybrid ferrite technology // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 4496.

27. Magnetic, dielectric, and microwave absorbing properties of iron particles dispersed in rubber matrix in gigahertz frequencies / S.-S. Kim, S.-T. Kim, Y.-C. Yoon, K.-S. Lee // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. 10F905.

28. A thin film spiral microstrip transmission-line using CoZrNb soft magnetic thin film for a quarter wavelength transformer / H. Suzuki, N. Sugiyama, T. Sato, K. Yamasawa, Y. Miura, Y. Miyake, M. Akie, Y. Uehara // IEEE Trans. Magn. 2005. Vol. 41. P. 3574.

29. Chikazumi S. Kyojiseitai no Butsuri (2) // Physics of Ferromagnetism. Vol. 2. Syokabo, Tokyo, 1984. (in Japanese).

30. Chikazumi S. Kyojiseitai no Butsuri (1) // Physics of Ferromagnetism. Vol. 1. Syokabo, Tokyo, 1978. (in Japanese).

31. Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic polymer – Application of superparamagnetism / D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa, M. Takahashi // J. Magn. Magn. Mater. 2009. Vol. 321. P. 746.

32. Dynamic Magnetic Properties of  $Fe_3O_4$  Nanoparticle Assembly in High-frequency Range / D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Yamaguchi, M. Takahashi // J. Magn. Soc. Jpn. 2006. Vol. 30. P. 528.

33. Fabrication of nanocomposite using self-forming core/shell nanoparticles and its magnetic properties at up to gigahertz bands for high-frequency applications / T. Suetsuna, S. Suenaga, K. Harada, M. Tomimatsu // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. 084321.

34. Size effect of Fe nanoparticles on the high-frequency dynamics of highly dense self-organized assemblies / H. Kura, T. Ogawa, R. Tate, K. Hata, M. Takahashi // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. 07B517.

34. Size effect of Fe nanoparticles on the high-frequency dynamics of highly dense self-organized assemblies / H. Kura, T. Ogawa, R. Tate, K. Hata, M. Takahashi // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. 07B517.

35. Effect of induced uniaxial magnetic anisotropy on ferromagnetic resonance frequency of Fe–Co alloy nanoparticle/polystyrene nanocomposite / Hiroaki Kura, Kotaro Hata, Tadaaki Oikawa et al. // Scripta Materialia. 2014. Vol. 76. P. 65–68.

36. Synthesis of Fe–Co nanoparticles with high saturation magnetization by low-temperature post-annealing / T. Ogawa, H. Takano, H. Kura, M. Takahashi // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. 07B533.

37. Jiao J., Separhin S., Wang X.. Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co, and Ni nanoparticles // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. 103 p.

38. Synthesis, microstructure and magnetic performance of FeCo alloy nanoribbons / Panpan Jing, Jinlu Du, Jianbo Wang, Zentai Zhu, Hongmei Feng, Zhenlin Liu, Qingfang Liu // Material Letters. 2016. Vol. 162. P. 176–179.

39. Synthesis and magnetic behavior of ultra-small bimetallic FeCo/graphite nanoparticles / M. Castrillon, A. Mayoral, A. Urtizberea, C. Marquina, S. Irusta, J.G. Meier, et.al. // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. P. 505702–505712.

40. Controlled chemical synthesis and enhanced performance of micron-sized FeCo particles / B. Yang, Y. Cao, L. Zhang, R. F. Li, X. Y. Yang, R. H. J. Yu // Alloy. Compd. 2014. Vol. 615. P. 322–326.

41. Ultrasonic-assisted surfactant-free synthesis of highly magnetized FeCo alloy nanocrystallite from ferric and cobalt salt / X. W. Wei, K. L. Wu, G. X. Zhu, Y. J. Liu, W. Shi, X. Z. Li, et al. // J. Alloy. Compd. 2012. Vol. 539. P. 21–25.

42. Q. Yan, S. Li, E. Pang, Y. Wang. Fabrication of hollow spheres FeCo alloy through a hydrothermal reduction method. Mater. Lett. 120 (2014) 185–188.

43. Shokuhfar A., Afghahi S. S. S. Size Controlled Synthesis of FeCo Alloy Nanoparticles and Study of the Particle Size and Distribution Effects on Magnetic Properties // Adv. Mater. Sci. Eng. (2014) 1–10.

44. Synthesis of monodisperse FeCo nanoparticles by reductive salt-matrix annealing / N. Poudyal, G. S. Chaubey, C. B. Rong, J. Cui, J. P. Liu // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. P. 345605–345610.

45. Characterization of as-synthesized FeCo magnetic nanoparticles by coprecipitation method / J. Kim, J. Kim, J. Kim, K. Kim Hyeon // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113 (17A). P. 313–315.

46. Synthesis and characterization of FeCo nanowires with high coercivity / K. Gandha, P. Tsai, G. Chaubey, N. Poudyal, K. Elkins, J. Cui, et al. // Nano-technology. 2015. Vol. 26. P. 075601–075606.

47. 3-D flower like FeCo alloy nanostructures assembled with nanotriangular prism: Facile synthesis, magnetic properties, and effect of NaOH on its formation / M.Y. Rafique, L. Pan, M. Zubair Iqbal, Q-u-a Javed, H. Qiu, Ud. D. Rafi, et al. // J. Alloy. Compd. 2013. Vol. 550. P. 423–430.

48. Synthesis and film formation of iron–cobalt nanofibers encapsulated in graphite shell: magnetic, electric and optical properties study / Nasser A. M., M. F. Abadir, Ki Taek Nam, Ammar M. Hamza, Salem S. Al-Deyab, Woo-il Beak and Hak Yong Kim // J. Of Materials Chemistry. 2011. Vol. 21. P. 10957–10964.

49. Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзинзигури Э. Л. Наноматериалы : учеб. пособие. 2-е изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. 365 с.

50. Валиев Р. З., Александров И. А. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М. : Логос, 200. 272 с.

51. Банных О. А., Шефтель Е. Н., Зубов В. Е. Тонкопленочные магнитомягкие сплавы Fe-Zr-N с высокой индукцией насыщения. Письма в журнал технической физики. 2001. Т. 27, № 5. С. 8–16.

52. Валиев Р. З., Исламгалиев Р. К. Структура и механическое поведение ультрамелкозернистых металлов и сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации // ФММ. 1998. Т. 85, № 3. С. 161–177.

53. Прочность зерна как функция от влажности / Д. Веркоэджен, Г. Мистерс, П. Веркулен, Б. Скарлетт // Powder Technology. Т. 124, изд. 3, апрель, 2002. С. 195–200.

54. Наноструктурированные материалы / под редю Р. Ханника, А. Хилл. М. : Техносфера, 2009. 488 с.

55. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов : учеб. пособие / Ю. Р. Колобов и др. Новосибирск : Наука, 2001. 232 с

56. Ягодкин Ю. Д., Любина Ю. В. Структура и свойства сплавов, содержащих оксиды // Магнитотвердые Наноматериалы. Ч. 2. МиТОМ. 2009. № 2. С. 3–9. 57. Магнитотвердые нанокристаллические сплавы системы железокислород / Ю. Д. Ягодкин, А. С. Лилеев, А. И. Салимон и др. // Перспективные материалы. 2002. № 4. С. 70–73.

58. Шандровская Е. С., Ягодкин Ю. Д. Структура и магнитные свойства нанокристаллических сплавов на основе (Fe, Co)3O4 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 5. С. 3–6.

59. Тринеева В. В. Разработка и исследование механохимического способа получения углеродных металлсодержащих наноструктур : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.06. Пермь, 2009. 149 с.

60. Self-nanoscaling in FeCo alloys prepared via severe plastic deformation / N. Poudyal, C. Rong, Y, Zhang, D. Wang, M. J. Kramer, R. J. Hebert, J. P. Liu // J. Alloys Comp. 2012. Vol. 521. P. 55–59.

61. Formation of nanocrystalline Fe-Co powders produced by mechanical alloying / Y. D. Kim, J. Y. Chung, J. Kim, H. Jeon // Mater. Scl. Eng. A 291 (2000). P. 17–21.

62. Perovskite nanoparticles synthesised by reactive milling combined with thermal processing: preparation, morphology and structure characterization / D. H. Manh, T. D. Thanh, N. X. Phuc, L. V. Hong, P. T. Phong, L. T. Hung // Int. J. Nanotechnol. 2011. Vol. 8. P. 241–254.

63. Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders / Q. Zeng. i. Baker, V.M. Creary. Z. Yan // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 318. P. 28–38.

64. Sorescu M., Grabias A. Structural and magnetic properties of  $Fe_{50}Co_{50}$  system // Intermetailics. 2002. Vol. 10. P. 317–321.

65. Facile synthesis of high magnetization air-stable Fe65Co35 nanoparticles by mechanical alloying / Do Hung Manh, Do Khanh Tung, L. T. H. Phong, P. T. Thanh, Nguyen Xuan Phuc // IPS Conf. Proc. 1 012010 (2014).

66. Effective high-energy ball milling in air of Fe65Co35 alloys / P. Sirvent, E. Berganza, A.M. Aragon, A. Bollero, A. Moure, M. Garcia-Hernandez. P. Marin, J.F. Fernandez, A. Quesada // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 115. 17B505.

67. Magnetic properties of annealed  $Fe_{65}Co_{35}$  powders prepared by mechanical alloying / Do Hung Manh, Do Khanh Tung, Dao Nguyen Hoai Nam, Le Van Hong, Pham Thanh Phong, Nguyen Xuan Phuc // IEEE Trans. Magn. 2014. Vol. 50. 2005104.

68. Structural and magnetic properties of mechanically alloyed  $Fe_{50}Co_{50}$  nanoparticles / Do Khanh Tung, Do Hung Manh, P. T. Phong, L. T. H. Phong,

N. V. Dai, D. N. H. Nam, N. X. Phuc // J. Of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 640. P. 34–38.

69. Fleet M. E. The structure of magnetite // Acta Cryst. B37 (1981). P. 917-920.

70. Shokrollahi H. The magnetic and structural properties of most important alloys of iron produced by mechanical alloying // J. Mater. Des. 30 (2009). P. 3374–3387.

71. Characteristics of nanostructured Fe–33 at.%Si alloy powders produced by high-energy ball milling / S. H. Kim, Y. J. Lee, B. H. Lee, K. H. Lee, K. Narasimhan, Y. D. Kim // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 424. P. 204–208.

72. Characterization of mechanically alloyed  $Fe_{100-x}$  Si<sub>x</sub> and Fe 83.5 Si 13.5 Nb 3 nanocrystalline powders / S. Miraghaei, P. Abachi, H. R. Madaah-Hosseini, A. Bahrami // J. Mater. Process. Technol. 2008. Vol. 203. P. 554–560.

73. Abdellaoui M., Barradi T., Gaffet E. Mechanism of mechanical alloying phase formation and related magnetic and mechanical properties in the FeSi system // J. Alloys Compd. 1993. Vol. 198. P. 155–164.

74. Microstructure and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe–Si powders / J. Ding, Y. Li, L. F. Chen, C. R. Deng, Y. Shi, Y. S. Chow, T. B. Gang // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 314. P. 262–267.

75. Shokrollahi H., Janghorban K. Soft magnetic composite materials (SMCs) // Mater. Process. Technol. 2007. Vol. 189, 1–12.

76. Tian G., Bi X. Fabrication and magnetic properties of Fe–6.5% Si alloys by magnetron sputtering method // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 502, 1–4.

77. Sourmail T. Near equiatomic FeCo alloys: constitution, mechanical and magnetic properties // J. Prog. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 816–880.

78. Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and  $Fe_{50}Co_{50}$  powders prepared by mechanical alloying / M. Delshad Chermahini, S. Sharafi, H. Shokrollahi, M. Zandrahimi // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 474, 18–22.

79. Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and  $Fe_{50}Co_{50}$  powders prepared by mechanical alloying / M. Delshad Chermahini, S. Sharafi, H. Shokrollahi, M. Zandrahimi, A. Shafyei // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 484. P. 18–22.

80. Microstructure and magnetic properties of nanosized Fe–Co alloy powders synthesized by mechanochemical and mechanical alloying process / B. H. Lee, B. S. Ahn, D. G. Kim, S. T. Oh, H. Jeon, J. Ahn, Y. D. Kim // J. Mater. Lett. 2003. Vol. 57. P. 1103–1107.

81. Hernando A., Gonzalez J. M. Soft and hard nanostructured magnetic materials // J. Hyperfine Interact. 2000. Vol. 130. P. 221–240.

82. Khajepour M., Sharafi S. Structural and magnetic properties of nanostructured  $Fe_{50}(Co_{50})$ - 6,5 wt % Si powder prepared by high energy ball milling // J. Of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509. P. 7729–7737.

83. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. Vol. 46, 1–184.

84. Stacking faults and structure analysis of ball-milled Fe-50%Co powders / H. Moumeni, A. Nemamcha, S. Alleg, J. M. Greneche // J. Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 122. P. 439–443.

85. Cantor B. Novel Nanocrystalline Alloys and Magnetic Nanomaterials, 10P, Oxford, UK, 2005.

86. Bensebaa Z., Bouzabata B., Otmani A. Study of nanocrystalline FeSi alloys prepared by mechanical alloying // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 469, 24–27.

87. Zandrahimi M., Chermahini M. D., Mirbeik M. H. The effect of multistep milling and annealing treatments on microstructure and magnetic properties of nanostructured Fe–Si powders // J. Magn. Magn. Mater. 2011. Vol. 323. P. 669–674.

88. Chermahini M. D., Shokrollahi H. Milling and subsequent thermal annealing effects on the microstructural and magnetic properties of nanostructured  $Fe_{90}Co_{10}$  and  $Fe_{65}Co_{35}$  powders // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 480. P. 161–166.

89. The effect of milling time and composition on microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe–Co alloys / M. D. Chermahini, M. Zandrahimi, H. Shokrollahi, S. Sharafi // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 477, 45–50.

90. Preparation of nanocrystalline Fe-Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites / R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi, K.Janghorban // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P. 1089–1094.

91. Fenineche N. E., Hamzaoui R., Kedim O. El. Structure and magnetic properties of nanocrystalline Co–Ni and Co–Fe mechanically alloyed // J. Mater. Lett. 2003. Vol. 57. P. 4165–4169.

92. Magnetic and structural studies of mechanically alloyed  $(Fe_{50}Co_{50})_{62}Nb_8B_{30}$  powder mixtures / S. Alleg, S. Azzaza, R. Bensalem, J.J. Sunol, S. Khene, G. Fillion // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 482. P. 86–89.

93. A structural, magnetic and microwave study on mechanically milled Febased alloy powders / J. Ding, Y. Shi. L.F. Chen, C.R. Deng, S.H. Fuh, Y. Li // J. Magn. Magn. Mater. 2002. Vol. 247. P. 249–256.

94. Kalita M. P. C., Perumal A., Srinivasan A. Structure and magnetic properties of nanocrystalline  $Fe_{75}Si_{25}$  powders prepared by mechanical alloying // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P. 2780–2783.

95. Fecht H. J. Nanostructure formation by mechanical attrition // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6. P. 33-42.

96. Turnbull D. Metastable structures in metallurgy // Metall. Trans. 12A (1981). P. 695–708.

97. Lesile-Pelecky D. L., Rieke R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials // Chem. Mater. 1996. Vol. 8 (8). P. 1770–1783.

98. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic materials // J. Magn. Magn. Mater. 1996. Vol. 157/158. P. 133–136.

99. H. Gleiter. Nanostructured materials: state of the art and perspectives // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6. P. 3–14.

100. Magnetic domains and coercivity in FeCo soft magnetic alloys / R. H. Yu, S. Basu, Y. Zhang, J. Q. Xiao // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. P. 6034–6036.

101. Mondal B. N., Basumallick A., Chattopadhyay P. P. Magnetic properties of binary Cu 50–(Ni, Fe and Co) 50 alloys prepared by ball milling and isothermal annealing // J. Mater. Chem. Phys. 2008. Vol. 110. P. 490–493.

102. Phase evolution and magnetic behavior of Cu-Ni-Co-Fe quaternary alloys synthesized by ball milling / B. N. Mondal, A. Basumallick, D. N. Nath, P. P. Chattopadhyay // Material chemistry and Physics. 2009. Vol. 116. P. 358–362.

103. Microstructural aspects of the hcp-fcc allotropic phase transformation induced in cobalt by ball milling / J. Sort, J. Nogues, S. Surinach, M. D. Baro // Philos. Mag. 2003. Vol. 83. P. 439–455.

104. Role of stacking faults in the structural and magnetic properties of ballmilled cobalt / J. Sort, S. Surinach, J. S. Munoz, M. D. Baro, M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolski, N. Sheludko // J. Nogues, Phys. Rev. B 68 (2003).

105. Correlation between milling parameters and microstructure characteristics of nanocrystalline copper powder prepared via a high energy planetary ball mill / O. Boytsov, A. I. Ustinov, E. Gaffet, F. Bernard // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 432. P. 103–110.

106. Mondal B. N., Basumallick A., Chattopadhyay P. P. Effect of isothermal treatments on the magnetic behavior of nanocrystalline Cu–Ni–Fe alloy prepared by mechanical alloying // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 309. P. 290–294.

107. Development and applications of Fe- and Co-based bulk glassy alloys and their prospects / A. Inoue, F.L. Kong, Q.K. Man, B.L. Shen, R.W. Li, F. Al-Marzouki // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 615. S2–S8

108. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses, CRC Press, New York, 2011. P. 460–462.

109. Soft magnetic properties of bulk FeCoMoPCBSi glassy core prepared by copper mold casting / M. Zhang, F. Kong, A. Wang, C. Chang, B. Shen // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. 07A312.

110. High strength CoFe-based glassy alloy with high thermal stability / J. Qiang, D. Estevez, C. Chang, Q. Man, R. Li, X. Wang, A. Inoue // J. Mater. Lett. 2014. Vol. 114. P. 126–128.

111. The effect of P on the glass forming ability and soft magnetic properties of Co–Fe–P–Si–B–C–Mo bulk glassy alloys / H. Sun, L. Li, Y. Fang, L. Wang, X. Fan, B. Shen // J. Mater. Lett. 2015. Vol. 140. P. 140–143.

112. Crystallization behavior of Fe – and Co-based bulk metallic glasses and their glass-forming ability / D. V. Louzguin-Luzgin, A. I. Bazlov, S. V. Ketov, A. Inoue // J. Mater. Chem. Phys. 2015. Vol. 162. P. 197–206

113. Analysis of phase transformations in Fe–(Co)–B–Si–(P) / I. Janotova, J. Zigo, P. Svec, I. Matko, D. Janickovic, P. Svec Sr. // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 643. S265–S269.

114. Fe-based amorphous soft magnetic alloys with high saturation magnetization and good bending ductility / F. Kong, C. Chang, A. Inoue, E. Shalaan, F. Al-Marzouki // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 615. P. 163–166.

115. Syntheses and corrosion behaviors of Fe-based amorphous soft magnetic alloys with high-saturation magnetization near 1.7 T. / Y. Han, F. Kong, C. Chang, S. Zhu, A. Inoue, E. Shalaan, F. Al-Marzouki // J. Mater. Res. 2015. Vol. 30. P. 547–555.

116. Magnetically soft nanomaterials for high-temperature application / Kulik T., Ferenc J., Kolano-Burian A., Liang X.B., Kowalczyk M. // Journal of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 434–435. P. 623–627.

117. Gercsi Zc., Mazaleyrat F., Varga L. K. High-temperature soft magnetic properties of Co-doped nanocrystalline alloys // JMMM. 2006. Vol. 302. P. 454–458.

118. Шулика В. В., Носкова Н. И., Потапов А. П. Аморфные и нанокристаллические сплавы со специальными магнитными свойствами // Нанотехника. 2010. № 1 (21). С. 74–77.

119. Усиление магнитной текстуры и функциональные характеристики магнитомягких сплавов на основе железа / Драгошанский Ю. Н., Шулика В. В., Потапов А. П., Денисов О. Ф. //ФММ. 2006. Т. 101, № 6. С. 570–574.

120. Шулика В. В., Потапов А. П., Носкова Н. И. Магнитные свойства, температурно-временная стабильность свойств аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа и кобальта //ФММ. 2007. Т. 104, № 3. С. 241–244.

121. Filippov B. N., Potapov A. P., Shulika V. V. Magnetic properties of modified amorphous and nanockystalline alloys based on Fe and Co // Functional Materials. 2012. Vol. 19, № 1. P. 27–31.

122. Шулика В. В., Потапов А. П. Влияние индуцированной магнитной анизотропии на магнитные потери аморфных сплавов на основе Fe и Co // Нанотехника. 2012. № 4. С. 66–69.

123. Нанокристаллические магнитомягкие сплавы на основе Fe и Co, модифицированные добавками Hf, Mo и Zr: магнитные свойства, их термическая стабильность и структура. Сплавы (Fe<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>)86 Hf7B6Cu1 и (Fe<sub>0,7</sub> Co<sub>0,3</sub>)88 Hf7B4Cu1 / H. B. Дмитриева, B. A. Лукшина, E. Г. Волкова, А. П. Потапов, B. С. Гавико, Б. Н. Филиппов // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114, № 2. С. 144–152.

124. Liang X. B., Kulik T., Ferenc J., Kowalcyk M., Vlasik G., Sun W. S., Xu B. S. Influence of structure on coercivity in nanocrystalline (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>86</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> alloys // Physica B. Condensed Matter. 2005. Vol. 370, № 1–4. P. 151–157.

125. Нанокристаллический сплав Fe<sub>73,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si13,5B<sub>9</sub> структура и магнитные свойства. Ч. І. Исследование процесса кристаллизации из аморфного состояния в присутствии различных внешних воздействий / Н. М. Клейнерман, В. М. Сериков, В. А. Лукшина, Н. В. Дмитриева, А. П. Потапов // ФММ. 2001. Т. 91, № 6. С. 46–50.

126. Mössbauer study on amorphous and nanocrystalline (Fe<sub>1</sub>.  $_xCo_x)_{86}Hf_7B_6Cu_1$  alloys / X. B. Liang, T. Kulik, J. Ferenc, T. Erenc-Stdziak, B. S. Xu, A. Grabias, M. Kopcewicvz // Materials Characterization. 2007. Vol. 58, No 2. P. 143–147.

127. Thermal stability of the nanocrystalline Fe-Co-Hf- B-Cu alloy / H. Iwanabe, Bin Lu, M. E. McHenry, D. E. Laughlin // Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 85, № 8. P. 4424–4426.

128. Magnetically soft nanomaterials for hightemperature applications // Materials Science and Engineering A. 2007. Vol. 449–451. P. 397–400.

129. Softening and good ductility for nanocrystal-dispersed amorphous Fe-Co-B alloys with high saturation magnetization above 1.7 T / Y. Han, A. Inoue, F. L. Kong, C. T. Chang, S.L. Shu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki / Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 657. P. 237–245.

130. Mössbauer study of the crystallization of  $Fe_{100-x}B_x$  amorphous alloys  $(14 \le x \le 25)$  / F. H. Sanchez, Y. Zhang, J. I. Budnick, R. Hasegawa // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. P. 1671–1675.

131. Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties / A. Inoue, B. Shen, H. Koshiba, H. Kato, A. R. Yavari // Nat. Mater. 2003. Vol. 2. P. 661–663.

132. Inoue A., Shen B., Chang C. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in  $[(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$  system // Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 4093–4099.

133. Amiya K., Inoue A. Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Tm Bulk Metallic Glasses with High Strength and High Glass-Forming Ability. Mater. Trans. 2006. Vol. 47. P. 1615.

134. Takeuchi A., Inoue A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element // Mater. Trans. 2005. Vol. 46. P. 2817–2829.

135. Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. 1957. Vol. 29. P. 1702–1706.

136. Fan C., Takeuchi A., Inoue A. Preparation and Mechanical Properties of Zr-based Bulk Nanocrystalline Alloys Containing Compound and Amorphous Phases // Mater. Trans. 1999. Vol. 40. P. 42–51.

137. Low core losses of nanocrystalline Fe–M–B (M= Zr, Hf, or Nb) alloys / K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. P. 3316–3322.

138. New Excellent Soft Magnetic FeSiBPCu Nanocrystallized Alloys With High Bs of 1.9 T From Nanohetero-Amorphous Phase / A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue // IEEE Trans. Magn. 2009. Vol. 45. P. 4302–4305.

139. Effect of P to B concentration ratio on soft magnetic properties in Fe-SiBPCu nanocrystalline alloys / F. Kong, H. Men, T. Liu, B. Shen // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. 07A311.

140. Synthesis of FeSiBPNbCu nanocrystalline soft-magnetic alloys with high saturation magnetization / Z. Li, A. Wang, C. Chang, Y. Wang, B. Dong, S. Zhou // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 611. P. 197–201.

141. Niihara K., Morena R., Hasselman D. Evaluation of KIc of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios // J. Mater. Sci. Lett. 1982. Vol. 1. P. 13–16.

142. Ohta M., Yoshizawa Y. Recent progress in high Bs Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloys // J. Phys. D. Appl. Phys. 2011. Vol. 44. 064004. 143. Alben R., Becker J. J., Chi M. C. Random anisotropy in amorphous ferromagnets // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. P. 1653.

144. Herzer G. Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans. Magn. 1989. Vol. 25. P. 3327–3329.

145. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans. Magn. 1990. Vol. 26. P. 1397–1402.

146. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 718–734.

147. Low core loss of a BCC  $Fe_{86}Zr_7B_6Cu_1$  alloy with nanoscale grain size / A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue, T. Masumoto // Mater. Trans. 1991. Vol. 32. P. 551–556.

148. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии. М. : БИ-НОМ. Лаборатория знаний, 2008. 431 с.

149. Щука А. А. Наноэлектроника : учеб. пособие. 2-е изд. М. : БИ-НОМ. Лаборатория знаний, 2012. 342 с.

150. Борисенко В. Е., Воробьева А. И., Уткина Е. А. Наноэлектроника. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 223 с.

151. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Γ. Ю. Юрков // Успехи химии. 2005. № 74 (6). С. 539–574.

152. Magnetic Properties of Cobalt-Cluster Dispersions Generated in an Electrochemical Cell / J. A.Becker, W. R. Schafer, J. R. Festag, J. H. Wendorsff, F. Hensel // Rev. Lett. 1996. Vol. 1121, № 3.

153. Electrochemical Synthesis for the Control of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior / C. Pascal, J. L. Pascal, F. Favier, M. L. E. Moubtassim, C. Payen. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11 (1). P. 141–147.

## Глава 7

# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

#### 7.1. Золь-гель технология

Золь-гель технология – это один из способов получения наночастиц, основанный на синтезе коллоидных частиц неорганических и неоргано-органических гибридных материалов. Из таких коллоидных дисперсий можно получить нанопорошки, нанонити, тонкие пленки и неоргано-органические нанокомпозиты.

Золь-гель технология (sol-gel process) представляет собой процесс получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающими получение золя и перевод его в гель. Золь-гель технология базируется на свойстве золя и коллоидного раствора коагулировать и превращаться в гель, который представляет собой структурированную коллоидную систему с жидкой дисперсионной средой. Гели – студенистые тела, механические свойства которых подобны механическим свойствам твердого тела. В гелях частицы дисперсионной фазы соединены между собой в пространственную сетку, ячейки которой содержат дисперсионную среду. Гели лишены свойства текучести. Гели с водной дисперсионной средой называются гидрогелями, а с углеводородной – органогелями.

Золь-гель технология – удобный путь получения дисперсионных материалов, который позволяет исключить многочисленные стадии промывок. В качестве исходных веществ используют соединения, не вносящие примеси в состав конечного продукта.

В основе золь-гель технологии лежат реакции полимеризации неорганических соединений. Различают следующие стадии золь-гель технологии [1]: 1) приготовление раствора (в качестве растворителей служат спирты разной природы);

2) образование геля;

3) сушка;

4) термообработка.

Обычно исходными веществами служат алкоксилы металлов с общей формулой M(OR)<sub>n</sub>, где M – металлы (Fe, Co, Ni, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, Si, W, лантаниды и др.), OR – одновалентная атомная группа углеводородного радикала (алкила) и атома кислорода (отсюда и название – алкоксилы, например, CH<sub>3</sub>O – метоксил, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O – этоксил). Алкоксилы гидролизуются при добавлении воды. Обычно реакцию проводят в органических растоврителях. Последующая полимеризация (конденсация) приводит к формированию геля:

$$M(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow M(OH)_4 + 4 ROH, \qquad (7.1.1)$$

$$mM(OH)_4 \rightarrow (MO_2)_m + 2mH_2O.$$
 (7.1.2)

Реальный процесс достаточно сложный и определяется условиями протекания, а именно – использованием катализаторов, природой металлов и типом алкоксильной группы.

Золь-гель технология включает процессы гидролиза, полимеризацию (или химически контролируемую конденсацию) гель-прекурсора, нуклеацию (образование зародышей) и рост частиц с их последующей агломерацией.

Рассмотрим методику синтеза наночастиц FeCo золь-гель методом [2]. Стехиометрические количества нитратов металлов (1:1 для Co и Fe) были растворены в дистиллированной воде и лимонной кислоте с добавлением в раствор нескольких капель этилендиамина (4–5 мл). Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (403,845 г/моль) и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (291 г/моль), соответственно 1,0096 г и 0,7276 г (марки XЧ) были растворены в 150 мл дистиллированной воды с добавлением нескольких капель концентрированной азотной кислоты, чтобы предотвратить гидролиз. Затем 7 г HNO<sub>3</sub> были добавлены в раствор. Смесь растворов перемешивалась при 60 °C с использованием магнитной мешалки в течение 3 часов для прохождения реакции, а затем полученный раствор испарялся при 100 °C, чтобы сформировать гель. Гелевая смесь высушивалась при 150 °C в

течение 12 часов, и полученный порошок нагревался на воздухе при 250 °С в течение 2–3 часов. Образцы порошка были основательно измельчены с использованием агатовой ступки с пестиком и подвергнуты дальнейшей обработке. Полученный порошок нагревался при различных температурах в области от 300 до 400 °С в токе смеси аргона с 10 %  $H_2$  в электрической печи. Наилучший результат был получен при обработке при температуре 350 °С в течение 12 часов. Заслуживает упоминания, что горячая обработка порошка на воздухе приводит к окислению наночастиц FeCo.

На рисунке 7.1.1 представлена порошковая рентгенодифракционная картина эволюции образцов порошков наночастиц сплава FeCo, отожженных при различных температурах и времени отжига, при постоянной скорости потока смеси Ar+10%H<sub>2</sub>.



Рис. 7.1.1. Эволюция порошковой рентгенодифракционной картины для сплавов наночастиц FeCo, отожженных при различной температуре и длительности:

*а* – 300 °С и 8 ч; *b* – 350 °С и 8 ч; *c* – 350 °С и 12 ч

Образцы после обработки при 300 °C в течение 8 часов (см. рис. 7.1.1*a*) показывают наибольший (max) пик около  $2\theta=36^{\circ}$  с сопутствующими пиками по обе стороны, характеризующими оксиды шпинелей. При дальнейшем увеличении температуры до 350 °C в течение 8 часов большинство оксидов уменьшилось и пики относятся к появлению FeCo сплавов, при  $2\theta = 44^{\circ}$  (см. рис. 7.1.1*b*). Полностью чистая фаза FeCo может быть получена при термической обработке при 400 °C в течение 8 часов, так же как и при 350 °C в течение 12 часов, так как все пики на дифрактограмме (см. рис. 7.1.1*c*) идентифицируются, как фаза FeCo. Наночастицы сплава FeCo идентифицируются в кубической структуре Pm-3m группой. Кубическая решетка наночастиц FeCo характеризуется параметром решетки 2,857 Å и объемом ячейки 23,308 Å<sup>3</sup>.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) демонстрирует структурные и морфологические особенности наночастиц FeCo (см. рис. 7.1.2). Типичное светлое поле низкого увеличения ПЭМ изображает наночастицы FeCo. Большинство наночастиц FeCo имеют средний размер около 20 нм. Кольца электронной дифракции образцов (см. вставку в рис. 7.1.2а) могут быть полностью идентифицированы структурой FeCo в кубической Pm-3m группе, имеющей параметры ячейки a = 2,857 Å (ICSD#56273), которые находятся в согласии с данными, полученными РФА. Дополнительных колец, относящихся к какой-нибудь вторичной фазе либо к структуре оксида Fe или Со, обнаружено не было. HRTEM-изображение наночастиц FeCo вдоль [001] зоны оси структуры FeCo (см. вставку в рис. 7.1.2*a*) доказывает, что частицы высококристалличны и показывают низкие индексы грани вдоль {100}, {010} и {110} плоскостей. Наблюдаемые ортогональные плоскости решетки с параметром решетки 2,86 Å могут быть отнесены к плоскостям (100) и (010) FeCo.

Значительный пик кислорода не был обнаружен. Рисунок 7.1.2b показывает HRTEM-изображение наночастиц FeCo, подобное кубу с покрывающей ядра наночастиц пленкой углерода. Оболочка наночастиц состоит из углерода.


Рис. 7.1.2. *а* – ПЭМ-изображения светлого пятна маленького увеличения и соответствующая ED-картина наночастиц FeCO. HRTEM-картины выбранных наночастиц FeCo вдоль [001] зона оси FeCo дано во вставке; *b* – увеличенное изображение наночастиц FeCo, инкапсулированных в углеродно-графитовую оболочку. Оболочка/наночастицы – граница отмечена белыми стрелками. Увеличенное изображение области, выделенной белым квадратом, дано на вставке *b*, рядом с изображением слоев графитас типичным межслоевым расстоянием d<sub>111</sub> = 0.34 нм

На рисунке 7.1.3 представлены результаты исследований изотермической намагниченности наночастиц FeCo сплава при трех различных температурах (5, 300 и 400 K) [2].



Рис. 7.1.3. Полевая зависимость кривых изотермического магнитного гистерезиса, М(Н) при различных температурах для наночастиц сплава FeCo. Вставка показывает увеличенную область для определения H<sub>c</sub>

Наночастицы сплава FeCo проявляют свойства мягких магнитных сплавов с коэрцитивной силой 890 Э и 760 Э при 5 К и 300 К соответственно. Значения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения зависят от размеров наночастиц и вклада диамагнитного углерода, окружающего наночастицы [3, 4]. Меньшая величина коэрцитивной силы (см. вставку в рис. 7.1.3) может быть объяснена механизмом обратной намагниченности в случае с наночастицами. Реверс намагниченности в ферромагнитных наночастицах не происходит только движением доменных стенок с тех пор, как это является энергетически невыгодным для образования доменных стенок [3, 5]. Хорошо известно, что большие магнитные частицы расщепляются на магнитные домены в соответствии с уменьшением их магнитостатической энергии. Толщина стенок доменов (б) определяется соотношением

$$\delta = a (J/D)^{1/2},$$
 (7.1.3)

где а – параметр решетки, J и D – энергии обмена и анизотропии для участка решетки соответственно. Суммарная энергия анизотропии частицы складывается как значение константы анизотропии (К) и объема частицы (V), представляемого как d<sup>3</sup>. Когда размер частицы (d) меньше, чем толщина доменной стенки ( $\delta$ ), частица рассматривается как однодоменная [6]. Для очень маленьких размеров наночастиц барьер магнитокристаллической анизотропии очень мал [3], и поэтому коэрцитивная сила мала для FeCo частиц. Математически H<sub>c</sub>= $\alpha d^6$  для ультравысокого качества (однодоменных) частиц [7] существует прямая зависимость между размерами частиц и коэрцитивной силой; следовательно, как уменьшается размер HЧ, значение коэрцитивной силы также уменьшается, но еще более значительно.

Таким образом, низкое значение  $H_c$  в полученном образце (мягкий ферромагнитный материал) может быть объяснено этой теорией. Петли гистерезиса (см. рис. 7.1.3) показывают насыщение даже при 0,8 кЭ (5 К), которое может быть обусловлено низким значением магнитной анизотропии наночастиц. Важно упомянуть, что величина коэрцитивной силы увеличивается с уменьшением температуры, так как магнитные домены наночастиц блокируются и не достаточно термической энергии, чтобы преодолеть энергию доменных стенок.

Белковый золь-гель метод довольно интересен для приготовления оксидных материалов, содержащих наночастицы, как было описано ранее

[8–11], однако этот метод не применялся для синтеза магнитных сплавов. Белковый золь-гель метод был разработан недавно, в нем используются органический съедобный желатин из морской рыбы или крупного рогатого скота в качестве органической матрицы. Важно отметить то, что данный путь синтеза дает меньшие значения размеров частиц по сравнению с приведенными выше, включая общепринятый золь-гель, и использует органический прекурсор из возобновляемого источника, обеспечивающего экологическую чистоту метода [8–11]. С целью получения наночастиц FeCo, более стабильных против окисления, используя модифицированный метод, данная работа представляет первое изучение подготовки магнитного сплава FeCo с использованием белкового золь-гель направления, совмещенного с использованием вращающейся печи [12].

Образцы были подготовлены таким образом, чтобы получить 5 г сплава FeCo с молярным отношением между Fe и Co 1:1. Массовое соотношение между металлом и желатином было 1:0.5. Изначально они изготавливались в виде двух различных растворов, первый раствор состоял из 21,1 г нитрата нанагидрата {Fe(NO<sub>3</sub>)·9H<sub>2</sub>0} железа (III), растворенного в дистиллированной воде, который смешивали с 10,6 г желатина (GELITATM) при постоянном тепловом воздействии для получения равномерно распределенной смеси. Параллельно для приготовления второго раствора использовали 15,2 г нитрат гексагидрата {Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O} кобальта (II), растворенного в дистиллированной воде и смешанного с 7,6 г желатина при постоянном тепловом воздействии. Далее растворы, содержащие желатин и соединения нитратов, смешивали в одном сосуде и поддерживали при постоянном нагреве (100 °C) до тех пор, пока смесь не приобретала консистенцию однородного геля. Затем данная смесь помещалась в сушильную печь и оставлялась на 48 ч при 100 °С. Полученный ксерогель измельчался и прокаливался при различных температурах с помощью вращающейся печи в соответствии со схемой, представленной на рисунке 7.1.4 [13]. Иллюстрированная технологическая схема различных стадий синтеза показана на рисунке 7.1.5.

Для приготовления образцов был использован процесс окисления с последующей стадией восстановления, в то время как окисление было зафиксировано при 700 °C в воздушном потоке (40 мл/мин) в течение 2 часов. Однако две серии образцов были приготовлены восстановле-

нием: (i) фиксированная скорость потока  $H_2$  (30 мл/мин) и изменяющаяся температура восстановления (500, 600, 700 и 800 °C) в течение 1 часа; (ii) температура восстановления 500 °C и изменяющаяся скорость потока  $H_2$  (20, 30, 40 и 50 мл/мин) в течение 1 часа.



Рис. 7.1.4. Схема вращающейся печи:

 1 – контроллер скорости вращения; 2 – алюминиевая вращающаяся трубка (держатель образца); 3 – печь; 4 – образец; 5 – контроллер температуры;
 6 – алюминиевая тонкая трубка (вход для газа); 7 – кран для контроля скорости потока; 8 – баллоны с газом



Рис. 7.1.5. Блок-схема различных стадий синтеза с использованием белкового золь-гель метода

Образцы были названы FeCo-X-Y-Z, где X – температура окисления, Y – температура восстановления и Z – скорость потока H<sub>2</sub> (см. рис. 7.1.6). Чтобы изучить влияние вращения образца во время процессов окисления/восстановления на микроструктуру (размер кристаллитов и микродеформации), процессы окисления и восстановления образца FeCo-700-500-40 были проведены без вращения. Образец без вращения был обозначен FeCo-700-500-40-WR.

Для оценки химической стабильности сплава FeCo против окисления повторное окисление образца FeCo-700-700-30 было проведено при температурах 250, 400 и 450 °C с воздушным потоком (40 мл/мин). Полученные образцы были переименованы на FeCo-700-700-30-W, где W – это температура повторного окисления.

Синтезированные материалы были проанализированы рентгеновской дифракцией при помощи дифрактометра для поликристаллических образцов модели X-PertPROMPD-Panalytical. Идентификация кристаллических фаз программе X-PertHighScore выполнена ПО (Panalytical), и кристаллографические данные для всех фаз получены при помощи Базы данных неорганических кристаллических структур (БДНКС). Метод Ритвельда [14] был проведен при помощи кода DBWS 9807 через графический интерфейс DBWSTools [15]. Псевдофункция Фойгта использована для вычисления дифракционных пиков профилей. Полуширина пика использована для вычисления размеров кристаллитов уравнением Шеррера [16]. Размер кристаллитов, микродеформации и гомогенность кристаллитов были оценены через значение коэффициента корреляции и рассчитаны при помощи уравнения Вильямсона – Холла (BX) [17].

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) выполнен на ShimadzuDTA-60H. Измерения проведены на воздушном потоке (40 мл/мин) в температурном диапазоне 23–1000 °C, со скоростью нагрева 10 °C/мин.

Влияние температуры восстановления на формирование сплава FeCo было отмечено с помощью анализа температурно программируемого восстановления (ТПВ-H<sub>2</sub>) с 25 до 930 °C в кварцевом реакторе с использованием 8 %-ной H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> смеси (25 мл/мин) при скорости нагрева 10 °С/мин при восстановлении 20 г образца. Детектор теплопроводности (ДТ) был использован, чтобы следить за потреблением H<sub>2</sub>.

Морфологический анализ выполнен на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе (САЭМ) Tescan-MIRA3 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭРС) Oxford-PENTAFET.

Измерение магнитных свойств сплава FeCo проведено на магнитометре с вибрирующим образцом (McBO) при комнатной температуре с внешним магнитным полем от -12 до 12 кЭ.



Рис. 7.1.6. Схема для различных условий синтеза для получения разных образцов

Кривые ТГ и ДТА представлены для образца после этапа сушки на рисунке 7.1.7*a* и *b* соответственно. Были отмечены три температурных диапазона потери веса. Первый диапазон (40–140 °C) с потерей 8,7 % веса ассоциируется с поглощенной водой и по результатам ДТА является эндотермической реакцией. Второй температурный диапазон между 140 и 260 °C с потерей 22,6 % веса относится к разложению нитратов (NO<sub>x</sub> образование) и остаточных органических материалов (частичное окисление желатина), ДТА-профиль показывал эндотермическую реакцию с маленькой интенсивностью. Третий температурный диапазон между 267 и 333 °C с наибольшей концентрацией потери веса (30 %) относится к сгоранию остаточного органического материала (желатин) и удалению его в виде CO и  $CO_2$ , что согласуется с ДТА-профилем (экзотермическая реакция).



Рис. 7.1.7. Профиль термического анализа: ТГ (правая шкала, сплошная линия) и ДТА (левая шкала, пунктирная линия)

Дифрактограммы порошков, рассчитанные методом Ритвельда, показали, что интенсивности образцов, синтезированных в первой серии, различаются, как было объяснено ранее (см. рис. 7.1.6), и изображены на рисунке 7.1.8*a*, а график Вильямсона – Холла показан на 7.1.8*b*. Фазовая идентификация отметила формирование чистого сплава FeCo (ICSD56273) при температурах восстановления 700 и 800 °C, а для образцов с пониженной температурой 500 и 600 °C отмечено присутствие фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 84611), так же как и фазы сплава FeCo, с более низкой концентрацией оксида железа при температуре 600 °C (1 масс. %). Массовые концентрации сплавов FeCo, рассчитанные с помощью Ритвельдской обработки представлены в таблице 7.1.1.

Полуширина дифракционных пиков использована для расчета размеров кристаллитов (уравнение Шеррера), микродеформации и гомогенности (график Вильямсона – Холла). Установлено, что изменение температуры влияет на размеры кристаллитов, поскольку уменьшение температуры снижает размеры кристаллитов. Получен размер кристаллитов 27 нм для образцов, восстановленных при 500 °C и 77 нм, для образцов, восстановленных при 500 °C и 77 нм, для образцов, восстановленных при 800 °C. Микродеформации также вносят свой вклад в уширение линий дифракционных пиков, и значения, полученные по наклону прямой линии, представлены в таблице 7.1.1 [18, 19].



Рис. 7.1.8. Дифрактограммы:

а – график Вильямсона – Холла; b – для серий изменения температуры восстановления

#### Таблица 7.1.1

#### Образец FeCo (macc. %) **D-**S(нм) D–WH(нм) Микронапряжения (є) FeCo-700-500-30 94 % $27.0 \pm 0.7$ 74,6 0,00400 FeCo-700-600-30 99 % $47,3 \pm 1,0$ 0,00038 63,6 FeCo-700-700-30 100 % $66,1 \pm 2,0$ 0,00033 66,1 FeCo-700-800-30 0.00070 100 % $77.0 \pm 3.4$ 220,8

### Качественный анализ влияния температуры восстановления на фазовый состав, размер наночастиц и микронапряжения

*Примечание*. D-S: диаметр высчитан через формулу Шеррера. D-WH: диаметр высчитан с помощью формулы Вильямсона – Холла.

микродеформаций (табл. BX Значения 7.1.1) график И (см. рис. 7.1.8b) показывают, что увеличение температуры восстановления снижает микродеформации. Положительные значения ( $\varepsilon > 0$ ), полученные в таблице 7.1.1, показывают расширение кристаллической решетки, и данные значения уменьшаются с увеличением температуры восстановления таким образом, что высокие температуры восстановления ведут к формированию сплава FeCo с большей структурной организацией, но с большим размером кристаллитов. Более того, как было отмечено на рисунке 7.1.8b, повышение температуры восстановления ведет к большей анизотропии в размере кристаллитов и микродеформаций, что можно увидеть по распределению точек в графике ВХ. Влияние параметров синтеза на значение микродеформации при помощи анализа Вильямсона – Холла (ВХ) было прежде изучено [19-21].

Программируемое температурное восстановление – это полезный инструмент для оценки восстановительной способности оксидов металлов в восстановительной атмосфере. Поэтому был сделан ПТВ анализ окисленного при 700 °C образца в потоке воздуха с целью наблюдения процесса окисления оксидной фазы (феррит) с увеличением температуры, поскольку второй этап синтеза включает в себя восстановительный процесс, который играет существенную роль в формировании сплава. Кривая ПТВ была использована для подтверждения результатов, полученных на дифрактограммах, и для установления оптимальной температуры получения чистого сплава FeCo. ПТВпрофиль показан на рисунке 7.1.9. Наблюдалось два пика восстановления, первый восстановительный диапазон между 370 и 630 °C с максимумом близко к 600 °C, который относится к восстановлению присутствующего в феррите  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ , что приводит к формированию магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) помимо восстановления Co<sup>2+</sup> до Co<sup>0</sup>. Однако второй пик с диапазоном между 640 и 680 °C с максимумом при 650 °C соответствует восстановлению магнетита до металлического железа (Fe<sup>0</sup>) и получения формирования сплава FeCo. Следовательно, начало восстановления находится вблизи 420 °C, а полное восстановление образца происходит при 680 °C [22].



Рис. 7.1.9. Профиль программируемого температурного восстановления (ПТВ) для окисленного образца

ПТВ профиль соответствует результатам Ритвельдской обработки, так как для образца восстановленного при 500 °C, наблюдалась концентрация магнетита 6 масс. % (см. табл. 7.1.1), учитывая, что в данном температурном интервале в ПТВ кривой находится начало восстановление кобальта и феррита до магнетита (рис. 7.1.9). С другой стороны, объемный FeCo-700-600-30, который был восстановлен при 600 °C, показал очень маленькую концентрацию оксида (1 масс. %) и соответствует ПТВ результатам, так как в данном температурном интервале магнетит уже почти полностью восстановлен. Таким образом, ПТВ показало, что минимальная температура полного восстановления феррита для получения чистого сплава FeCo находится между 680 и 700 °C, что согласуется с дифрактограммами (см. рис. 7.1.8), где показано формирование чистого сплава из образцов, восстановленных при 700 и 800 °C.

Чтобы получить магнитные свойства сплава FeCo, был сделан анализ образцов FeCo-700-700-30, FeCo-700-500-30 и FeCo-700-500-40 при комнатной температуре на вибромагнитометре. Петля гистерезиса показана на рисунке 7.1.10, а значения намагниченности насыщения (M<sub>s</sub>) и коэрцитивной силы (H<sub>c</sub>) указаны в таблице 7.1.2.



Рис. 7.1.10. Гистерезисные профили, полученные на вибромагнитометре для различных образцов (FeCo-700-500-30, FeCo-700-700-30 и FeCo-700-500-40)

Таблица 7.1.2

## Магнитные свойства, относящиеся к гистерезисным кривым (вибромагнитометр)

Образец	М <sub>s</sub> (А·м²/кг)	$H_{c}(\Theta)$
FeCo-700-700-30	123,8	200
FeCo-700-500-30	179,6	400
FeCo-700-500-40	173,0	400

Из значений, приведенных в таблице 7.1.2, можно подтвердить то, что намагниченность насыщения твердых FeCo-700-500-30 и FeCo-700-500-40 больше, чем в FeCo-700-700-30, что указывает на то, что намаг-

ниченность насыщения прямо зависит от температуры восстановления и скорости потока водорода. Важно подчеркнуть, что есть еще и другие факторы кроме размера частиц, которые влияют на намагниченность насыщения (магнитные свойства), такие как элементный состав сплава FeCo, соответствующий кристаллической фазе, который хорошо представлен в литературе [23, 24]. Согласно таблице 7.1.1, размер кристаллитов, вычисленный через уравнение Шеррера, для материалов FeCo-700-500-30 и FeCo-700-500-40 меньше, чем в FeCo-700-700-30, что подтверждает сильную связь между размером кристаллитов и магнитными свойствами. Более того, из петли гистерезиса было установлено, что коэрцитивная сила образцов FeCo-700-500-30 и FeCo-700-500-40 равна 400 Э, а для FeCo-700-700-30 равна 200 Э. Высокие значения коэрцитивной силы и максимальной намагниченности поля получены из образца FeCo-700-500-30 и равны H\_c=400 Э и M\_s=180 A·м²/кг соответственно. Средний размер частиц, полученное из рентгеновской дифракции, равняется 27 нм, и данное значение близко к критическому размеру одного домена (D<sub>c</sub>=25 нм) для сплава железо-кобальт [25]. В диапазоне D<sub>c</sub>, значения магнитных параметров, таких как коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и намагниченность насыщения, максимальны. Это упоминалось ранее, что увеличение намагниченности насыщения может быть следствием сочетания упруго-обменного явления между ферромагнитной (сплав FeCo) и ферримагнитной (магнетит) фазами, которое может объяснить высокое значение намагниченности насыщения для образца FeCo-700-500-30 (смесь FeCo и магнетита) по сравнению с чистым сплавом FeCo (FeCo-700-500-40 и FeCo-700-700-30), как показано на таблице 7.1.2 [26].

Преимуществами золь-гель технологии являются низкие температуры процесса, гомогенность на молекулярном уровне, чистота продуктов, большое разнообразие формируемых материалов, возможность контролировать размер частиц и структуру материалов на разных стадиях синтеза. Механические свойства золей и гелей позволяют применять их для получения волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку или пропиткой пористого материала.

К недостаткам золь-гель метода относятся многостадийность, наличие химически агрессивной среды, которая затрудняет получение наночастиц материалов без содержания оксидов, а также трудность контролирования формы и размера частиц при высушивании и термообработке гелей и обеспечения монодисперсности частиц. В отличие от синтеза в нанореакторах, метод не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их параметры анизотропии.

Этим методом нельзя синтезировать пространственноупорядоченные структуры, состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, или параллельные нанопластины с прослойками инертной фазы.

#### 7.2. Электроосаждение

Принцип метода электроосаждения заключается в пропускании постоянного тока через водные растворы солей металлов для осаждения из них металлического порошка. Катод и анод, выполненные в форме пластин, погружают в электролит. К материалу анода предъявляются требования по кислотостойкости и небольшому сопротивлению. Предпочтительнее для обеспечения чистоты конечного продукта в качестве анода использовать тот же металл, что и осаждаемый. В ходе электроосаждения состав электролита около электродов вследствие протекания электролитической реакции, постоянно меняется и обычно осуществляют принудительную циркуляцию электролита в ванне. В процессе электролиза на катоде выделяется металл в виде порошка, губки или дендрита. Порошок металлов периодически удаляется. Это позволяет получать порошок металла заданной зернистости и равномерного состава. После отделения от катода осадок металла измельчается механическим воздействием и промывается. Сушка после промывки проводится под вакуумом, чтобы избежать окисления [27].

Большое внимание в последнее время уделяется созданию магнитных нанопроводов для их потенциального применения в средствах ультравысокой плотности магнитной записи [28–32]. Большой прогресс достигнут в синтезе различных наноструктур с контролируемыми морфологией и свойствами [33–37]. Нанопровода формируют электроосаждением в матрицах анодированного алюминиевого оксида (ААО) [38]. В сравнении с другими различными матрицами размер пор AAO может постоянно контролироваться, и осаждение в матрицу AAO можно рассматривать как быстрый и дешевый способ приготовления высокоперпендикулярных магнитных анизотропных нанопроволок [39–43].

Нанопроволоки сплава  $Fe_{1-x}Co_x$ , особенно  $Fe_7Co_3$  с объемно центрированной кубической (ДСС) структурой, представляют интерес, потому что имеют большую одноосную магнитокристаллическую анизотропию и высокую намагниченность насыщения [44].

Матрица анодного окисленного алюминия была приготовлена двухступенчатым методом, высокочистые (99,999 %) Аl пластины были анодированы при 40 V и 283 К в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. Первый этап проводился в течение 4 часов, а второй этап в течение 8 часов. Насыщенный раствор CuCl<sub>2</sub> был использован для удаления остатков Al подложки, и 5 %-ный раствор H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> был использован для удаления барьерного слоя при 333К в течение 40 минут, и нанопоры с диаметром 40 нм были сформированы. Тонкий слой Аи был распылен на поверхность пор в виде непрерывной пленки. Слой Аи служит катодом в течение электроосаждения постоянным током. Ряды нанопроволок Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub> получены зарождением и ростом зародышей Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub> в порах матрицы ААО с использованием постоянного тока методом электрохимического осаждения. Электролит состоял из 0,35М FeCI<sub>2</sub>; 0,15 MCoCI<sub>2</sub>; 2 г/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и 3 г/л аскорбиновой кислоты при значении pH ~ 2,4. Осаждение проводилось при комнатной температуре с ДС напряжением 2 V с использованием графита как второго электрода (анода). Нанопровода Fe были получены аналогичным путем, но состав электролита отличался (электролит состоял из 0,35M FeCI<sub>2</sub>; 2 г/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и 3 г/л аскорбиновой кислоты при рН 2,5). Раствор постоянно перемешивался магнитной мешалкой в течение осаждения. Нанопровода Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> и Fe были извлечены из матрицы ААО в 10 %-ном растворе гидроокиси натрия.

Дифрактограммы образцов осажденных нанопроводов  $Fe_7 Co_3$  показаны на рисунке 7.2.1. Результаты рентгеновской дифракции показали наличие трех дифракционных пиков: наиболее интенсивный пик обнаружен при 44,76°, а слабый пик при 82,45° и наиболее слабый при 65,12°, что находится в согласии с данными по объемному материалу. Эти пики показывают, что осаждение нанопроволоки Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> реализовывалось с преимуществом направления роста [110] вдоль кристаллографической оси.



Рис. 7.2.1. Дифрактограмма нанопроволок Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>, встроенных в поры ААО шаблона

Химические реакции в течение осаждения нанопроводов Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>: окисление

$$OH - e \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow; \tag{7.2.1}$$

восстановление

7 
$$\operatorname{Fe}^{2^+} + 3\operatorname{Co}^{2^+} + 2\operatorname{Oe}^- \to \operatorname{Fe}_3\operatorname{Co}_7,$$
 (7.2.2)

$$2 \operatorname{H}^{+} + 2 e^{-} \to \operatorname{H}_{2} \uparrow. \tag{7.2.3}$$

Изображения на СЭМ на рисунке 7.2.2 показывают вид сверху и поперечный разрез пор и алюминиевой матрицы, которая используется для осаждения сплава. Из рисунка 7.2.2*a* установлено, что средний диаметр пор около 40 нм, а длина нанопор около нескольких десятков микрон. Диаметр нанопор может контролироваться изменением времени анодирования.



Рис. 7.2.2. СЭМ-изображения ААО шаблона:

*а* – вид сверху; *b* – вид сбоку

Рисунок 7.2.3 представляет схематическую диаграмму процесса роста нанопроводов Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> в процессе осаждения. Имеется три сорта атомных образований монокристаллического нанопровода, представленных на диаграмме, которые согласуются с результатами рентгеновского анализа образца. На данной схеме показаны три простых варианта атомных образований (укладок), соответствующих трем кристаллографическим направлениям [110], [200] и [211].



Рис. 7.2.3. Схематическое изображение процесса роста нанопроводов Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>

На рисунке 7.2.4*а* представлена ПЭМ-картина выращенных нанопроводов Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>, освобожденных от матрицы. Диаметр одной нанопроволоки 40 нм, который равен среднему диаметру пор в матрице, и длина нанопроводов 2,5 мкм. Величина отношений (длина к диаметру) составляет 62,5 и остается неизменной вдоль всей длины нанопровода.



Рис. 7.2.4. Микроструктуры свежесинтезированных массивов нанопроводов Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>

*а* – ПЭМ-изображение свежесинтезированных массивов нанопроводов Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>;

 $b - \Pi$ ЭМ-изображение одного нанопровода Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> с диаметром 40 нм;

*с* – Соответствующее ПЭМВР-изображение; *d* – ЭДВО картина одного нанопровода

Установлено несколько ответвлений, прикрепленных к нанопроводам (рис. 7.2.4*a*), которые являются остатками Al матрицы. Из рисунка 7.2.4*b* видно, что нанопровода Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> являются поликристаллическими структурами. HRTEM-изображение позволило измерить межплоскостные расстояния, находящиеся в согласии с кристаллическими плоскостями (110), (200) и (211) Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>, которые составили 0,200; 0,140 и 0,113 нм. Дальнейшая проверка состава полученных нанопроводов была выполнена EDS тестированием (табл. 7.2.1).

Таблица 7.2.1

Элемент	Весовые проценты	Атомные проценты
Fe	67,76	68,92
Со	32,24	31,08

Состав и атомное отношение нанопроводов сплава Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>

Атомное отношение 68,92/31,08 демонстрирует, что стехиометрической формулой полученного продукта является Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>. Магнитные свойства нанопроводов Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> были изучены с помощью вибромагнитометра с внешним полем 5 кЭ при комнатной температуре.

Атомные магнитные моменты 3d переходных металлов в основном зависят от магнитных моментов электронных спинов.

$$M_{S}(T) = -\mu_{o}e/_{me} x\omega_{e} = -2M_{B\eta S}(S = +1/2 - 1/2)$$

$$M_{B} = \mu_{0}e/2m_{e}$$

$$\eta = h/2\pi$$
(7.2.4)

где  $\mu_o$  – проницаемость вакуума; e – заряд электрона;  $m_e$  – масса электрона;  $m_e$  – масса электрона;  $\omega_e$  – угловой момент спина; h – постоянная Планка;  $M_B$  – магнетон Бора.

Согласно кривой Слейтера – Полинга,  $Fe_7Co_3$  в сплавах серии  $Fe_{1-x}Co_x$  обладает максимальной  $M_8(T)$  около 2,5  $M_B$  (магнетон Бора). Таким образом, соответственно формуле (7.2.4),  $Fe_7Co_3$  обладает наивысшей намагниченностью насыщения в серии сплавов  $Fe_{1-x}Co_x$  [45, 46].

Магнитная проницаемость µ является наиболее важным параметром, который используется для характеризации свойств мягкой магнитной фазы:

$$\mu = \mu_0 + \mu_0 \Delta \mu / \Delta H. \tag{7.2.5}$$

Для того чтобы проиллюстрировать мягкие магнитные свойства нанопроводов Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub>, использованы нанопровода Fe для сравнения.





Рис. 7.2.5. Магнитные свойства нанопроводов из сплава Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> и Fe:

*а* – Петля гистерезиса сплава Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> и нанопроводов Fe; *b* – Начальная магнитная кривая сплава Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> и нанопроводов Fe

Рисунок 7.2.5*а* представляет петли гистерезиса нанопроводов  $Fe_7Co_3$  и Fe при комнатной температуре во внешнем поле, приложенном параллельно осям нанопроводов. Установлено, что нанопровода  $Fe_7Co_3$  обладают наивысшей намагниченностью насыщения, несмотря на то что нанопровода  $Fe_7Co_3$  и Fe имеют близкую и низкую коэрцитивность. Начальные магнитные кривые нанопроводов  $Fe_7Co_3$  и Fe показаны на рисунке 7.2.5*b*, из которого очевидно, что магнитная проницаемость нанопроводов  $Fe_7O_3$  намного выше, чем у нанопроводов Fe. Установлено, что нанопровода  $Fe_7Co_3$  являются отличным магнитомягким материалом.

Графен, перспективный углеродный материал, привлек большое внимание в последние годы, благодаря своим уникальным свойствам, таким как отличная химическая устойчивость, высокая электропроводность и специфические оптические свойства [47–50], к тому же композиционные материалы на его основе имеют большой потенциал для использования в различных сферах [51–53]. По сравнению с графеном, оксид графена (ОГ) имеет некоторые преимущества, например, возможность получения в больших количествах, возможность функцианализации в химической реакции, хорошая диспергация в воде и высокая биосовместимость [54–56]. Обычно ОГ восстановлен до графена или становится восстановленным оксидом графена (ВОГ) во время процесса получения композита [57–59]. Композиты FeCo/BOГ являются предметом большого внимания в последние годы, и эти композиты имеют широкую область применений в таких материалах, как каталитические, оптоэлектронные и магнитные [60–62].

Проведены электрохимические эксперименты, которые широко используются в получении композиционных материалов FeCo/BOF [63–65]. Результаты данных экспериментов дают возможность изготовления композиционных пленок BOГ-металл или BOГ-сплав. Несколько видов металлических пленок, таких как Ag, Pt, Fe, Co и Ni, скомпанованных с графеном или BOГ, были электроосаждены и показали превосходные свойства [60, 66–68]. Магнитные пленки из металлов и сплавов, как правило пленки на основе FeCo, как и все магнитомягкие пленки, имеют перспективы в высокочастотном применении благодаря их высокой намагниченности насыщения, хорошей магнитной анизотропии и низкой коэрцитивности (H<sub>c</sub>) [69, 70].

В электроосаждении композитов FeCo-BOГ и Fe-BOГ были использованы графитовые порошки (99,85 %, чистота), серная кислота (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98 %), этанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99,7 %), фосфорная кислота (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 99,5 %), перманганат калия (KMnO<sub>4</sub>, 99,9 %), соляная кислота (HCl, 37 %), перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 %), гептагидрат сульфата железа (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 99,9 %), гептагидрат сульфата кобальта (CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 99,5 %), борная кислота (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 99,5 %), аскорбиновая кислота (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, 99,7 %) и сахарин (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NS, 99 %) без дополнительной обработки. При подготовке образцов везде была использована дистиллированная вода [71].

#### Таблица 7.2.2

# Содержание электролитных составляющих и рабочие условия электроосаждения

Реагенты/Условия	Концентрация/Условия		
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.05 моль/л		
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.05 моль/л		
$H_3BO_3$	30 г/л		
$C_6H_8O_6$	1 г/л		
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> NS	2 г/л		
ОГ	2 г/л		
Температура бани	Комнатная температура		
Длительность процесса	800 c.		
Потенциал осаждения	-1,3 B		
рН	3.5		
Анод	Pt плита		
Катод	ІТО стекло		
Магнитное поле	800 Э		

Чистый раствор ОГ был приготовлен из натуральных графитовых порошков улучшенным методом Хаммера [72], в котором не выделяется токсичный газ и легче контролировать температуру. Вначале концентрированная  $H_2SO_4$  (180 мл) и  $H_3PO_4$  (20 мл) были добавлены в пробирку, заполненную смесью KMnO<sub>4</sub> (9 г) и графитового порошка (1,5 г). Вышеуказанная смесь далее была нагрета до 50 °C и перемешана с помощью магнитной мешалки с тефлоновым покрытием в течение 24 ч, после чего раствор был охлажден до комнатной температуры и вылит на лед (который был получен охлаждением 200 мл дистиллированной воды) с  $H_2O_2$  (3 мл). В конце раствор был промыт и высушен в центрифуге до pH = 7. Первоначальная пленка ОГ была также получена на подложке из ОИО (оксид индия-олова) путем дегидратации и сушки раствора ОГ для проверки и сравнения.

Электрохимические эксперименты проводились в стандартной трехэлектродной конфигурации с использованием электрохимической рабочей станции (СНІ 860D). Эталонным электродом (ЭЭ) был насыщенный каломельный электрод (НКЭ). Катодом (РЭ) было проводящее стекло оксида индия-олова (ОИО), а платиновая (Рt) полоска с площадью 4 см<sup>2</sup> была анодом (ПЭ). Состав электролита и рабочие условия электро-

осаждения представлены в таблице 7.2.2. Вначале чистую пленку ВОГ осаждали из раствора ОГ. Затем два набора реагентов (каждый содержит одинаковое количество  $FeSO_4$ ·7H<sub>2</sub>O,  $CoSO_4$ ·7H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> и  $C_7H_5O_3NS$ ) были растворены в дистиллированной воде и растворе ОГ соответственно. Один осадительный реагент, растворенный в дистиллированной воде, был использован для осаждения пленки FeCo, а другой такой же реагент, растворенный в растворе ОГ, был использован для осаждения композиционной пленки FeCo-BOГ. Схема получения подготовки образца показана на рисунке 7.2.6b. Эти два раствора для осаждения были потом, перед осаждением, раздельно перемешаны в течение 1 ч и подвержены ультразвуковому воздействию в течение 2 ч. Схема электроосаждения представлена на рисунке 7.2.6а. Перед осаждением стекла из оксида индия-олова очищались ультразвуком в чистом ацетоне и спирте в течение 30 мин соответственно, затем промывались дистиллированной водой. Пленка Pt очищалась с помощью разбавленной соляной кислоты и дистиллированной воды. Остальные условия для FeCo и FeCo-BOГ пленок были одинаковыми, за исключением раствора для осаждения. Все электроды погружались в одинаковые электролиты, и эксперименты по осаждению проводились при комнатной температуре.



Рис. 7.2.6. а – схема процесса электроосаждения; b – схема подготовки образца





Рис. 7.2.7. Рентгенограммы чистого ОГ, пленки FeCo и композиционной пленки FeCo-BOГ

На рисунке 7.2.7 показаны рентгенограммы чистого порошка ОГ, пленки FeCo и композиционной пленки FeCo-BOГ. На рентгенограмме ОГ виден острый пик при  $2\theta = 10.7^{\circ}$ , который ассоциируется с пиком (001) [73]. Результат показывает, что большинство атомов кислорода интеркалированы в межслоевое пространство. Слабый дифракционный пик, расположенный на 44.8°, соответствует FeCo (110) в кристаллических структурах пленок FeCo и FeCo-BOГ. Как видно из рисунка, пик (110) пленки FeCo-BOГ расширяется при сравнении с пленкой FeCo, а также смещается в сторону большего угла, что может быть связано с добавлением ВОГ, который увеличивает внутренние напряжения внутри пленки. Более конкретно в композиционной пленке FeCo-BOГ наблюдается только фаза FeCo без дифракционного пика ВОГ. Это указывает на отсутствие регулярности в упорядочении слоев ВОГ либо на относительно низкое содержание ВОГ в композите.



Рис. 7.2.8. Рамановские спектры чистого ОГ, пленки ВОГ, пленки FeCo и композиционной пленки FeCo-BOГ

Для определения структуры и дефектов углеродистых материалов [74, 75] была использована рамановская спектроскопия. На рисунке 7.2.8 представлены рамановские спектры чистого ОГ, пленки ВОГ, пленки Fe-Со и композиционной пленки FeCo-BOГ. Спектр чистого ОГ представляет собой два четких D и G пика при 1348 и 1585 см<sup>-1</sup> и два слабых 2D и D + G пика около 2690 и 2930 см<sup>-1</sup> соответственно. Как хорошо известно, G обычно представляет собой  $E_{2g}$  фонон атомов C sp<sup>2</sup>, а D – дыхательная мода к-точечных фононов с симметрией A<sub>1g</sub> [76], которые относятся к локальным дефектам разупорядоченного графена и графитовых пластин [77]. Вдобавок интенсивности D и G пиков меняются на обратные при восстановлении оксида графена до ВОГ. Пики 2D и D + G как границы зоны фононов второго порядка и результат разупорядоченности решетки [78] соответственно, относятся к комбинации G и D пиков [79, 80]. Как и ожидалось, в сравнении с другими образцами в пленках FeCo пиков рамановского рассеяния не наблюдалось [81]. Спектр пленок FeCo-BOГ и ВОГ показывает такие же характеристические пики, как и у ОГ, что указывает на хорошее соосаждение FeCo и ВОГ на подложке из ОИО. Более того, измененные интенсивности G и D также указывают на формирование ВОГ. Свежесинтезированные пленки ВОГ и FeCo-BOГ показывают синее смещение G пика по сравнению с тем же для ОГ [53, 58], и это также является общей чертой восстановления ОГ. Отношения интенсивностей D/G электроосажденных ВОГ (D/G = 1.14) и FeCo-BOГ (D/G = 1.13) увеличились по сравнению с тем же для ОГ (D/G = 0.99). Данный результат указывает на то, что во время осаждения, в результате восстановления ГО до ВОГ, области дефектов расширились [82, 83]. Более того, сообщалось, что форма и позиция пика 2D связана с формированием и количеством слоев графеновых или ВОГ листов [84, 85]. Интенсивность наблюдаемого 2D пика FeCo-BOГ немного увеличивается по сравнению с тем же для ОГ, что указывает на присутствие объемного ВОГ в композите, а именно: ватообразный слой структуры ОГ разрушается и становится конечным и фрагментарным после восстановления.



Рис. 7.2.9. *a*, *b* – типичные СЭМ изображения ОГ; *c*, *d* – пленки FeCo; *e*, *f*, *g*, *h* – композиционной пленки FeCo-BOГ. Пунктирная линия служит ориентиром для подтверждения частичного соосаждения FeCo и BOГ

СЭМ-изображения ОГ показывают неровную текстуру, которая связана с присутствием гибких и ультратонких листов ОГ (рис. 7.2.9*a* и *b*). Типичные морфологии поверхности электроосажденного FeCo показаны на рисунке 7.2.9*c* и *d*, где хорошо видны наночастицы с диаметром около 20 нм. СЭМ-изображения пленок FeCo-BOГ также показаны на рисунке 7.2.9*e*, *f*, *g* и *h*. Хорошо видны наночастицы FeCo и тонкий слой BOГ. Особенно на рисунке 7.2.9 *e* и *f* некоторые слои BOГ растут на границах между наночастицами, тогда как некоторые из них осаждаются на по-

верхности наночастиц. Это указывает на то, что ВОГ не осаждается на пленке FeCo во время осаждения, а соосаждается вместе с ним. Более того, на рисунке 7.2.9*е* видно, что размер частиц пленки FeCo-BOГ увеличивается, и плотность частиц становится более компактной по сравнению с пленкой чистого FeCo. Исходя из полученных результатов, предложен следующий механизм осаждения. Сначала маленькие листы ОГ адсорбируются на ионах кобальта и железа, соосаждаются с ними на катоде и затем формируют гетероструктуру. Во время осаждения листы ОГ также восстанавливаются до ВОГ, которые вырастают на границах зерен, а затем образуют небольшие листы вокруг наночастиц FeCo. Вдобавок к этому в сравнении с чистым ОГ результаты, показанные на рисунке 7.2.9*a, b* и *h*, указывают на то, что ватообразная структура слоя ОГ (см. рис. 7.2.9*a* и *b*) разрушается и становится конечной и фрагментированной (см. рис. 7.2.9*h*) после восстановления. Эти результаты подтверждаются результатами рамановской спектроскопии.

Петли гистерезиса тонких пленок показаны на рисунке 7.2.10. Основные магнитные параметры  $4\pi M_s$ ,  $H_k$  и  $H_c$ , полученные из петель, показаны в таблице 7.2.3, где  $4\pi M_s$  – намагниченность насыщения,  $H_k$  – магнитная анизотропия,  $H_{ce}$  и  $H_{ch}$  – коэрцитивности легкой и тяжелой осей соответственно. Толщины пленок, приведенные в таблице 7.2.3, дают параметр для проверки  $4\pi M_s$ . Ясно, что  $H_k$ ,  $4\pi M_s$ , и  $H_{ce}$  пленки Fe-Co-BOГ больше, чем те же величины для пленки FeCo. Улучшенная коэрцитивность FeCo-BOГ может быть следствием эффекта прикрепления BOГ, осажденного между частицами FeCo. Более того, более высокое атомное соотношение Fe/Co в пленке FeCo-BOГ, чем в пленке FeCo, может быть главной причиной того, почему  $4\pi M_s$  пленки FeCo-BOГ выше, чем у пленки FeCo.

Таблица 7.2.3

11 17///////				
Образец	Толщина (нм)	$4\pi M_{s}(T)$	Н <sub>к</sub> (кА/м)	H <sub>c</sub> (кА/м)
FeCo	764	1,27	4,37	$H_{ce} = 2,14$
				$H_{ch} = 0,59$
FeCo-BOΓ	763	1,40	4,77	$H_{ce} = 2,62$
				$H_{ch} = 0,60$

Толщина, намагниченность насыщения и коэрцитивности легкой и тяжелой осей пленки FeCo и композиционной пленки FeCo-BOF





Рис. 7.2.10. Петли гистерезиса вдоль плоскости для пленки FeCo и композиционной пленки FeCo-BOГ

Спектры магнитной проницаемости пленок показаны на рисунке 7.2.11, где  $\mu$ ' и  $\mu$ '' представляют собой реальную и мнимую части комплексной магнитной проницаемости соответственно. СВЧ поле прикладывалось вдоль легкой оси плоскости пленки. Видно, что полная ширина на полуширине пика FeCo-BOГ уменьшается. Улучшенные свойства материала связаны с более гладкими и плоскими поверхностями пленок. Более того, частота резонанса  $f_r$  увеличивается с 2,16 ГГц для пленки FeCo до 3,9 ГГц для композиционной пленки FeCo-BOГ.  $f_r$  образцов может быть описана уравнением Киттеля для магнитного резонанса [86]:

$$f_{\rm r} = (\gamma/2\pi) \cdot (4\pi M_{\rm s} \cdot H_{\rm k})^{1/2}.$$
 (7.2.6)

Из этого уравнения следует, что частота резонанса увеличивается с увеличением  $M_s$  и  $H_k$ .

Композиционная пленка FeCo-BOГ, осажденная на оксиде индияолова, обладает хорошими магнитомягкими и высокочастотными свойствами. Н<sub>k</sub> и  $4\pi M_s$  возрастают с 4,37 кА/м и 1,27 Т для пленки FeCo до 4,77 кА/м и 1,40 Т для композиционной пленки FeCo-BOГ. f<sub>r</sub> существенно повышается с 2,15 для пленки FeCo до 3,9 ГГц для композиционной пленки FeCo-BOГ.



Рис. 7.2.11. Частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости пленки FeCo и композиционной пленки FeCo-BOГ

Достоинствами электроосаждения являются экологическая чистота процесса, возможность воздействия на свойства осаждаемого металла или сплава посредством изменения параметров электролиза, рафинирование материала в процессе электролиза, высокая производительность и экономическая эффективность.

К недостаткам электроосаждения можно отнести высокую энергоемкость, наличие специального оборудования и выбора реагентов, диссоциирующих в растворителе.

### 7.3. Химическое восстановление металлов из растворов

Метод получения наночастиц металлов и сплавов химическим восстановлением металлов из растворов заключается в восстановлении ионов металлов из водных растворов их солей восстановителями (H<sub>2</sub>, CO, гидразин, гипофосфит, формальдегид и др.).

При использовании в качестве восстановителя газообразного водорода или моноокисида углерода процесс проводится при повышенных температурах (~ 200 °C) и высоких давлениях (~ 5 МПа) в автоклавах. В качестве исходных материалов могут использоваться растворы сернокислых или аммиачных солей соответствующих металлов. Синтез нанопорошков металлов из растворов солей с использованием сильных восстановителей (гидразин, гипофосфит, формальдегид и др.) реализован для получения нанопорошков Fe, Ni, Co, Cu и композиции на их основе. Высокая реакционная способность и пирофорность порошков металлов и сплавов затрудняют получение нанопорошков этим методом. Одним из способов снижения реакционной способности материалов является получение наночастиц на носителях (активированные угли, силикагель, оксидированный алюминий и др.). Для получения наночастиц сплавов FeCo и FeNi носитель промывается растворами солей металлов с последующим восстановительным отжигом при температуре 1073 К. Размер частиц получаемых порошков составляет от 10 до 300 нм [27].

В процессе восстановления на размеры частиц влияют следующие факторы: природа растворителя и стабилизатора, а также их концентрация; температура; пересыщение раствора и время проведения реакции. При высоком пересыщении раствора формируются более мелкие частицы. Таким образом, варьируя степень пересыщения, можно успешно управлять размерами частиц [87].

Достигаемая в экспериментах степень пересыщения определяется скоростью реакции восстановления, температурой и количеством восстановленного металла, затраченного на формирование и рост частиц. Процесс формирования частиц связан с гомогенной и гетерогенной нуклеацией. Как правило, он лимитируется условиями проведения эксперимента; по этой причине в качестве основного средства регулирования размеров частиц используют замедлители роста, которые играют двоякую роль. С одной стороны, они замедляют отвод восстановленного металла из раствора к частицам и тем самым способствуют росту пересыщения. С другой стороны замедлители непосредственно ограничивают скорость увеличения размеров частиц. По этой причине выбор материала защитной оболочки частиц играет важную роль с точки зрения управления их размерами [87].

В настоящее время активно развиваются методы синтеза магнитных наночастиц в водной или водно-органической среде при комнатной температуре или незначительном нагревании.

В процессе получения наночастиц необходимо выбрать способ их стабилизации, чтобы на выходе иметь продукт, постоянный по своим свойствам. Наночастицы размером 1–20 нм обладают высокой поверхностной энергией [88]. На поверхности каждой наночастицы всегда имеются продукты её химической модификации, которые существенно влияют на свойства наноматериала. Это особенно важно в случае магнитных наночастиц, модифицированный поверхностный слой которых может иметь совсем иные магнитные характеристики, нежели ядро частицы, и взаимодействие внутренних атомов с внешними может приводить к серьезным изменениям в магнитном поведении наночастиц.

Для синтеза магнитных металлических наночастиц из солей соответствующих металлов применяют сильные восстановители: дисперсии щелочных металлов в эфирах или углеводородах, комплексы щелочных металлов с органическими акцепторами электронов (такими как нафталин), а также NaBH<sub>4</sub>. В водных растворах при комнатной температуре при использовании в качестве восстановителя NaBH<sub>4</sub> были получены как гомо- (Fe, Co, Ni), так и гетерометаллические (FeCo, FeCu, CoCu) наночастицы в виде аморфных порошков, содержащих значительные количества бора (20 масс. % и более). Магнитные свойства наночастиц в значительной мере зависят от их размеров, формы и состава [89]. Наночастицы переходных металлов получены этим методом в виде пластин, кубов, многогранников и сфер.

Синтезированы нанопластины FeCo размером 100 нм и толщиной 24 нм путем восстановления гидразином водных растворов  $Fe^{2+}$  и

 $Co^{2+}$  [90]. В типичном эксперименте исходные вещества 2,88 г FeSO<sub>4</sub>· 7H<sub>2</sub>O и 2,56 г CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O растворяли в 200 мл воды в атмосфере аргона и добавляли смесь NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (85 масс. %, 40 мл) и NaOH (9,88 г). После выдержки в течение 0,5 ч при 66 °C раствор подвергался центрифугированию. Осадок промывали водой и этанолом и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Схема для изготовления нанопластин FeCo представлена на рисунке 7.3.1.



Рис. 7.3.1. Схема процесса для изготовления нанопластин FeCo

Образцы для СВЧ измерений были подготовлены прессованием композита нанопластины эпоксидная смола (Е 12), содержащего 30 об. % нанопластин FeCo, в тороидальную форму (D<sub>внеш</sub>: 7 мм D<sub>внеш</sub>: 3,04 мм).

Статические магнитные свойства образцов были измерены с помощью Lake Shore 7304 вибрационного магнитометра (BM) при комнатной температуре. СВЧ свойства композита нанопластины FeCo/эпоксидная смола изучались при комнатной температуре с помощью анализатора сети Agilent PNA E8363B. Комплекс магнитной проницаемости ( $\mu_r = \mu$ `-  $j\mu$ ``) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon r = \epsilon$ `-  $j\epsilon$ ``) смеси в диапазоне частот 1– 18 ГГц оценивали путем измерения коэффициента отражения S<sub>11</sub> и коэффициента передачи S<sub>21</sub>. Характеристики поглощения оценивали моделированием потерь отражения композита на металлической подложке.

Кривые потерь отражения (RL) были рассчитаны из относительной магнитной проницаемости и диэлектрической проницаемости при заданной частоте и толщине поглотителя в соответствии со следующими уравнениями:

RL= 20 log
$$\left|\frac{z_{in}-z_0}{z_{in}+z_0}\right|$$
, (7.3.1)

$$Z_0 = \left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^{1/2},\tag{7.3.2}$$

$$Z_{\rm in} = \left(\frac{\mu_0 \mu_r}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}\right)^{1/2} \tanh\left[j2\pi f(\mu_0 \mu_r \varepsilon_0 \varepsilon_r)^{1/2}d\right], \qquad (7.3.3)$$

где  $z_{in}$  – полное сопротивление композита на заземленной пластине, Zoвнутреннее сопротивление свободного пространства, d – толщина поглотителя, f – частота падающей электромагнитной волны,  $\mu_r$  – комплекс магнитной проницаемости и  $\varepsilon_r$  – комплекс диэлектрической проницаемости.

Типичная рентгенограмма нанопластин FeCo показана на рисунке 7.3.2. Пики, указанные треугольником, определяют плоскости (110), (200) и (211) сплава FeCo (JCPDS номер 49-1568), а пики, отмеченные квадратом и диском, относятся к CoO (JCPDS номер 42-1300) и Fe2O3 (JCPDS номер 52-1449) соответственно, что связано с небольшим окислением в результате контакта с воздухом.



Рис. 7.3.2. Рентгенограмма нанопластин FeCo. Пики сплавов FeCo, CoO и α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> указаны треугольником, квадратом и диском соответственно

На рисунке 7.3.3 представлена петля гистерезиса при комнатной температуре нанопластиин FeCo. Как можно видеть, коэрцитивная сила и намагниченность насыщения нанопластин FeCo около 76 Э и 115,9 А·м2/кг соответственно. Коэрцитивная сила больше, в то время как намагниченность насыщения меньше, чем у объемных сплавов FeCo. Эти различия могут быть отнесены к анизотропности формообразующей пластины [91], поверхностному эффекту [92] и частично окислению образцов.



Рис. 7.3.3. Петля гистерезиса нанопластин FeCo при комнатной температуре

Относительная диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon_r = \varepsilon` - j\varepsilon``$ ) и магнитная проницаемость ( $\mu_r = \mu` - j\mu``$ ) различной частоты представляют собой динамические диэлектрические и магнитные свойства материалов. Вещественные части ( $\varepsilon`$  и  $\mu`$ ) и мнимые части ( $\varepsilon``$  и  $\mu``$ ) символизируют возможность накопления и потерь электрической и магнитной энергии, соответственно.

На рисунке 7.3.4 представлены частотные зависимости действительной части ( $\epsilon$ `) и мнимой части ( $\epsilon$ ``) относительной диэлектрической проницаемости композита нанопластины FeCo/эпоксидная смола. Как видно,  $\epsilon$ ` снижается с 18 до 16, а затем остается постоянной с увеличением частоты в диапазоне 1–18 ГГц.  $\epsilon$ " примерно равна 2,2 во всем диапазоне частот.



Рис. 7.3.4. Частотная зависимость действительной (є`) и мнимой части (є``) относительной диэлектрической проницаемости композитных смол с 30 об. % нанопластин FeCo

В общем диэлектрические потери композита в СВЧ диапазоне частот происходят в основном за счет поляризации и межфазной поляризации [93]. Для композиционных материалов, состоящих из металлического ядра и изолирующей оболочки, дополнительные границы раздела фаз приводят к межфазной поляризации. Поверхностный слой оксида нанопластин FeCo вносит дополнительные границы раздела фаз и межфазную поляризацию, что делает характер диэлектрической релаксации более сложным и может вызвать незначительные колебания кривой диэлектрической проницаемости.

Частотная зависимость действительной части ( $\mu$ ) и мнимой части ( $\mu$ ) относительной магнитной проницаемости композита нанопластины FeCo/эпоксидная смола показана на рисунке 7.3.5. Значение  $\mu$  постепенно снижается с 2,2 до 1,1 с увеличением частоты. Между тем кривая  $\mu$ ? имеет два резонансных пика на уровне 4,8 и 10,9 ГГц. Как правило, СВЧ магнитные потери магнитных материалов происходят в основном из-за резонанса доменной границы, естественного резонанса, эффекта вихревых токов [94] и обменного резонанса [95]. Фактически резонанс доменных границ происходит только в многодоменных материалах и в диапазоне МГц, в то время как резонансные пики нанопла-

стин FeCo находятся в диапазоне гигагерц, поэтому резонанс доменных границ не является причиной потерь магнитных частиц. Согласно предыдущим статьям [96, 97], вклад потерь вихревых токов в мнимую часть магнитной проницаемости связан с толщиной (d) и электропроводностью (σ) композита:

$$\mu^{*} = 2\pi\mu_0(\mu^{*})^2 d^2 f\sigma, \qquad (7.3.4)$$

где  $\mu_0$  является магнитной проницаемостью вакуума.



Рис. 7.3.5. Частотная зависимость действительной (µ`) и мнимой части (µ``) относительной магнитной проницаемости композитных смол с 30 об. % нанопластин FeCo

Если матнитные потери происходят только в результате потерь на вихревых токах, то значения  $\mu``(\mu`)^{-2}f^1$  должны быть постоянны при изменении частоты. Однако, как показано на рисунке 7.3.6*a*, значения  $\mu``(\mu`)^{-2}f^1$  изменяются от 0,06 до 0,02 при увеличении частоты от 1 до 18 ГГц. Таким образом, потери на вихревых токах также можно исключить. Поэтому пик на уровне 4,8 может возникать от естественного резонанса. Собственная частота резонанса нанопластин FeCo в значительной степени смещается в сторону высоких частот по сравнению с объемными сплавами FeCo, естественная резонансная частота должна

быть около нескольких десятков мегагерц. Основной причиной является увеличение эффективной энергии анизотропии наноматериалов в результате анизотропии формы, эффекта малых размеров, множества дефектов решетки, внутренних напряжений и магнитного обменного взаимодействия и т. д. [98–100]. Второй пик связан с резонансом обмена, который рассматривается как спиновой обмен в коротковолновых спин-волновых модах. Такой характер двойного резонанса имеет важное значение для их применения в качестве материалов СВЧ поглощения в диапазоне гигагерц.

Как правило, СВЧ поглощение определяется как диэлектрические и магнитные потери [101]. Для того чтобы определить, какие потери доминируют, для нанопластин FeCo рассчитаны фактор диэлектрических потерь ( $\tan \delta_{\epsilon} = \epsilon$ `'/ $\epsilon$ `) и коэффициент магнитных потерь ( $\tan \delta_{\mu} = \mu$ `'/  $\mu$ `). Как показано на рисунке 7.3.6*b*, значения  $\tan \delta_{\epsilon}$  и  $\tan \delta_{\mu}$  находятся в диапазонах 0,16–0,08 и 0,15–0,38 соответственно. Следует отметить, что  $\tan \delta_{\mu}$  больше, чем  $\tan \delta_{\epsilon}$  во всем диапазоне частот, к которому относят два пика в 5,1 и 11,9 ГГц, что соответствует характеру двойного резонанса на кривой  $\mu$ `'– f.



Рис. 7.3.6. *a* – значения μ``(μ`)<sup>-2</sup>*f*<sup>-1</sup> от частоты для смолистого композита с 30 об. % нанопластин FeCo; *b* – частотные зависимости тангенсов диэлектрических потерь смолистого композита с 30 об. % нанопластин FeCo

Таким образом, характер двойного резонанса приводит к широкому диапазону частот магнитных потерь, которые доминируют в СВЧ поглощении нанопластин FeCo.
Рисунок 7.3.7 иллюстрирует частотную зависимость потерь отражения (RL) в композите нанопластины FeCo/эпоксидная смола от частоты. Эффективное СВЧ поглощение (RL<-20 дБ) достигается в широком диапазоне частот 3,7-10,5 ГГц с толщиной 1,5-3,5 мм. Минимальные потери отражения получены при движении в сторону области более низких частот с увеличением толщины, а оптимальные значения потерь при отражении в -43 дБ наблюдаются на частоте 8,1 ГГц с поглотителем толщиной 1,8 мм. Нанопластины FeCo обладают улучшенными свойствами СВЧ поглощения в диапазоне частот 7-8 ГГц, что может быть следствием трех причин: во-первых, пластинчатые ферромагнитные частицы с большой анизотропией формы имеют более высокую частоту резонанса в диапазоне гигагерц, чем сферические частицы; во-вторых, оксиды на поверхности нанопластин FeCo играют роль изолятора, который является полезным для СВЧ поглощения за счет улучшения электромагнитного сочетания свойств; в-третьих, характер двойного резонанса расширяет полосу пропускания СВЧ поглощения.



Рис. 7.3.7. Частотная зависимость потерь при отражении (RL) в композите нанопластины/эпоксидная смола при различных толщинах

Синтез наночастиц FeCo с контролируемыми размерами и формой является востребованным, особенно получение наночастиц кубической

формы (которая предпочтительнее для использования в биологии и медицине) обусловленной требованием большей контактной поверхности по сравнению со сферической формой наночастиц [102]. Успешно синтезированы нанокубы FeCo методом химического восстановления, в котором ионы металла восстанавливались гидразингидратом в присутствии циклогексана и полиэтилен гликоля (PEG-400) [103], и установлено, что форма частиц сильно зависит от концентрации циклогексана и PEG-400. Нанокубы FeCo, полученные методом химического восстановления и покрытые двуокисью кремния, в дальнейшем использовались в биодатчиках [104].

Предложен синтез нанокубов FeCo, стабильных на воздухе, методом химического восстановления [105] с некоторыми модификациями условий реакции по сравнению с работой [103], заключающимися в том, что количество PEG с высоким молекулярным весом было изменено, что привело к синтезу частиц FeCo, стабильных на воздухе, с исключительными магнитными свойствами. Формы частиц изменялись от кубической к большому многограннику в зависимости от концентрации используемого стабилизирующего полимера.

С некоторыми модификациями предыдущих рецептов [103] нанокубы FeCo были синтезированы химическим восстановлением в атмосфере аргона. В типичном эксперименте, 50 мл деионизованной воды наливали в колбу с круглым дном и тремя горловинами. Колба откачивалась и наполнялась высокочистым Ar 3 раза перед растворением реагентов. Обозначенные количества PEG-8000; 0,7 г. FeSO7H2O; 0,6 г CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и 1,0 мл циклогексана растворялись в дистиллированной воде при сильном перемешивании при комнатной температуре. Полученный раствор розового цвета был подвергнут акустической обработке при комнатной температуре в течение 90 мин перед нагревом до 78 °C. Приготовленный раствор 2,5 г NaOH в 20 мл моногидрата гидразина (NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, 85 вес. %) медленно добавлялся по каплям в колбу (~0,5 мл/с). Реакция длилась при температуре 78 °С в течение 30 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры в атмосфере Ar. Частицы отделялись с помощью магнита, промывались дистиллированной водой 5 раз и ацетоном 3 раза. Образовавшиеся частицы высушивались в вакууме в течение 4 часов при комнатной температуре. Описанный процесс синтеза повторялся 3 раза с различным количеством PEG-8000: 2,0; 4,0 и 6,0 г (образцы A, B и C соответственно).

Кристаллическая структура синтезированных частиц определялась на рентгеновском дифрактометре (BrukerD2), снабженном CuK<sub>α</sub> излучением ( $\lambda = 1,54060$  Å), и угол 20 изменялся от 20 до 100°. Просвечивающий электронный микроскоп (TEM, FEITecnaiG<sup>2</sup> 20) и сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией (FE-SEM, JECL-7800 F) были использованы для определения размеров и формы распределения частиц. Элементный состав был проанализирован энерго-дисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS, Oxford Instruments), входящим в TEM. Анализы выполнялись 5 раз в различных областях образца, чтобы получить среднее значение состава наночастиц. Магнитные моменты частичек были измерены на вибрационном магнитометре (VSM, Versa Lab Quantum Design) при 300 и 50 К с изменяющимся магнитным полем между 20000 и 20000 Э. В области охлаждения и нулевого поля охлаждения измерения проводились приложением магнитного поля 1000 Э к образцам. Температура изменялась от 50 до 395 К.

Дифрактограммы трех образцов показаны на рисунке 7.3.8. Установленные пики четко определяют (110), (200) и (211) плоскости кубической решетки сплава FeCo (JCPDS по 44-1433). Пики окиси железа или феррита кобальта не наблюдались, что свидетельствует о том, что ионы Fe<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> могут быть восстановлены до атомов металлов гидразингидратом.



Рис. 7.3.8. Дифрактограммы образцов

Синтезированные частицы были стабильны во времени, несмотря на то, что частицы хранились и перегружались в атмосферных условиях, результаты не изменились через месяц после получения наночастиц. Средние параметры решетки образцов А, В и С составили 2,8582; 2,8578 и 2,8592 соответственно. Эти значения сравнимы с объемным сплавом FeCo.



Рис. 7.3.9. ЭДС спектры трех образцов:

*а* – образец А; *b* – образец В; с – образец С

На рисунке 7.3.9 показаны EDS спектры образцов, в которых пики Fe и Co преобладают. Присутствие малых количеств кислорода в каждом спектре возможно из оксидов металлов на поверхностях наночастиц и полимера, покрывающего частицы. Эти выводы свидетельствуют о том, что полученные частицы были особо чистыми, а металлические ионы после разложения солей были почти полностью восстановлены до металлических атомов, которые образовывали сплавы FeCo. Элементный состав образцов A, B и C определен как Fe<sub>57</sub>Co<sub>43</sub>, Fe<sub>58</sub>Co<sub>42</sub> и Fe<sub>58</sub>Co<sub>42</sub> соответственно и являлся практически одинаковым, что указывает на то, что концентрация PEG-8000 не влияет на состав частиц.

Концентрация PEG-8000 в прекурсоре влияет на морфологию частиц FeCo (рис. 7.3.10). Когда использовали 2,0 г PEG-8000, образец в основном состоял из нанокубов с длиной ребра 130 ± 3 нм. Кроме того, присутствие нескольких наностержней и нанопластин указывает на то, что условия реакции были не полностью оптимизированы. Некоторые частицы имели форму многогранника. На рисунке 7.3.10 видны, расположенные в одну линию нанокубы FeCo, что в дальнейшем может привести к образованию монослоя в биочувствительной платформе [104]. Магнитные свойства образцов, измеренные при 50 и 300 К, представлены в таблице 7.3.1 и на рисунке 7.3.11. Очевидно, что все образцы являются манитомягкими материалами с низкой коэрцитивной силой (H<sub>c</sub>) и высокой намагниченностью насыщения (M<sub>s</sub>). При комнатной температуре M<sub>s</sub> образцов A, B, C равно значениям 217,14; 217,55 и 221,65 А·м<sup>2</sup>/кг соответственно, что близко к значению M<sub>s</sub> объемного состава FeCo (240 А·м<sup>2</sup>/кг) [106]. Наивысшее значение  $M_s$  и наименьшее  $M_r$  образца может быть отнесено к различиям в морфологии частиц. Низкая остаточная намагниченность (M<sub>r</sub>) и коэрцитивность всех образцов показывают, что синтезированные частицы FeCo имеют суперпарамагнитное поведение, которое может дать возможность реализации многим применениям в биомедицине.

Нанокубы FeCo со средней длиной ребра  $130 \pm 3$  нм синтезированы методом химического восстановления. Количество используемого полимера необходимо оптимизировать, чтобы получить нанокубы с малым размером с требуемой формой распределения. При использовании избытка полимера получались неправильной формы нанопластины и большие частицы в форме многогранника. Показано, что полученные нанокубы FeCo имели превосходные магнитные свойства, которые можно применить во многих потенциальных областях, особенно в 2d магнитных сенсорах, поскольку функциональная поверхность нанокубов FeCo хорошо выстраивается в линию с последующим превращением в большой монослой [107].

С целью сохранения магнитных свойств синтезированных наночастиц FeCo необходима защита их поверхности от действия окружающей среды пленкой углерода или оксида. В технологии получения нанокомпозитов защита наночастиц реализуется двумя способами: 1) в процессе синтеза наночастиц одновременно с образованием наночастиц на их поверхности образуется защитная пленка углерода или оксида; 2) после синтеза наночастиц, без контакта с воздухом, проводится процесс нанесения покрытия, например, из газовой фазы (H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>). Композит FeCo с восстановленным оксидом графена (ВОГ) был синтезирован с помощью метода химического восстановления из растворов [108].



Рис. 7.3.10. СЭМ и ПЭМ картины образцов

а – СЭМ- и b – ПЭМ-картины образца А; с – СЭМ- и d – ПЭМ-картины образца В;
е – СЭМ- и f – ПЭМ-картины образца С.
Вставка в b показывает самоупорядочение некоторых FeCo нанокубов

— 438 —

Таблица 7.3.1

### Магнитные свойства образцов при 50 и 300 К

Образец	М <sub>s</sub> (А·м²/кг)		$M_r (A·m^2/кг)$		$M_r/M_s$		$H_{c}(\Theta)$	
	50(K)	300(K)	50(K)	300(K)	50(K)	300(K)	50(K)	300(K)
А	221,47	217,14	11,85	10,20	0,0535	0,0470	149,70	85,95
В	222,72	217,55	15,20	8,10	0,0682	0,0372	164,85	56,95
С	225,15	221,65	8,42	7,95	0,0374	0,0359	140,05	73,20



Рис. 7.3.11. Магнитные свойства образцов, измеренные при 300 К:

*а* – образец А; *b* – образец В; *c* – образец С. Для сравнения во вставках показаны свойства образцов при 50 К при меньших магнитном поле и интенсивности

Окисленный графен был синтезирован с помощью модифицированного метода Хаммерса из порошка графита [109]. Во-первых, 0,3336 г FeSo<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и 0,1904 г CoCl<sub>2</sub>· 6H<sub>2</sub>O были растворены в 4 мл деионизированной воды и смесь перемешивалась при 30 °С в течение 30 мин до формирования гомогенного раствора. Далее 5 г NaOH в 10 мл деионизированой воды медленно добавлялись в раствор при быстром перемешивании. В приготовленную смесь было добавлено 20 мл водной суспензии ОГ (1 мг/мл). После этого 10 мл гидрата гидразина было добавлено для восстановления оксида графена, ионов железа и кобальта одновременно при перемешивании магнитной мешалкой. Раствор нагревался в водяной бане при 60°С в течение 5 ч с ультразвуковым перемешиванием. Финальный продукт далее с помощью магнитной сепарации был многократно промыт в деионизированной воде и этаноле, а затем высушен при 80 °С в течение 24 ч. Для сравнения чистые наночастицы Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> и чистый ВОГ были синтезированы при тех же самых экспериментальных условиях, но без ОГ и солей металлов соответственно. Образец композита был приготовлен перемешиванием композита FeCo-BOF (0,19 г) и 20 мл раствора Родамина-Б (2,5 ррт).

Морфология композита была исследована с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800. Структура синтезированного материала была изучена с помощью рентгеновской дифракции (РД) с Си Ка источником ( $\lambda = 1,54187$  Å), диапазон сканирования 10–90 °. Рамановский спектр был получен при помощи рамановского микроскопа RenishawInViac 532 нм линией и Ar-ионным лазером в роли источника возбуждения.

На рисунке 7.3.12*а* представлены дифрактограммы композитов FeCo (верхний), ВОГ (средний) и FeCo – ВОГ (нижний). Дифракционные пики FeCo 44,87 °, 65,31 °, 82,73 ° относятся к (110), (200), (211) граням ОЦК структуры FeCo. Широкий дифракционный пик ВОГ на 23,5 ° относится к (002) грани углерода. Большая часть позиций дифракционных пиков композита FeCo-BOГ совпадают с теми же для FeCo, но интенсивности пиков относительно ниже. Вдобавок к этому широкий дифракционный пик С (002) на 24.6 ° подтверждает присутствие ВОГ в композите FeCo-BOГ. Другие детектируемые низкие отражения компо-

зита FeCo-BOГ будут отнесены к окислению Fe (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) благодаря частичному окислению в процессе эксперимента [110].

На рисунке 7.3.12*b* показаны рамановские спектры ВОГ (верхний) и композита FeCo-BOГ (нижний). Два типичных рамановских пика ВОГ наблюдаются при 1351 см<sup>-1</sup> (D-диапазон) и 1599 см<sup>-1</sup> (G-диапазон). Сравнивая с ВОГ, волновое число D диапазона увеличивается до 1359 см<sup>-1</sup> для композита FeCo-BOГ.  $l_D/I_G$  композита FeCo-BOГ (1,277) ниже, чем для ВОГ (1,378), что указывает на то, что средний размер кристаллита графита и упорядоченная кристаллическая структура графита у ОГ после соединения его с FeCo увеличиваются [111]. По сравнению с пиками рамановского спектра для ВОГ дополнительные новые пики для композита FeCo-BOГ возникают на 443 и 534 см<sup>-1</sup>. Из предыдущих исследований выявлено, что пик на 443 см<sup>-1</sup> относится к  $T_{1g}(2)$  моде CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, который отражает локальный эффект решетки в октаэдрической субрешетке, а пик на 534 см<sup>-1</sup> может быть отнесен к  $T_{2g}(2)$  моде FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [112, 113]. Это согласуется с РД исследованием окисления Fe (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Далее объясняется, что продукты окисления Fe (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) наблюдались в РД картинах.



Рис. 7.3.12. *а* – дифрактограммы композитов FeCo и FeCo-BOГ; *b* – рамановский спектр ВОГ и FeCo-BOГ композитов

На рисунке 7.3.13 представлены петли гистерезисов для FeCo, ВОГ и FeCo-ВОГ композита. Согласно предыдущему опыту, чистый графит немагнитный [114]. В данной работе FeCo-ВОГ композит обладает намагниченностью насыщения (Ms) в 78,06 А<sup>\*</sup>м<sup>2</sup>/кг, остаточной намагниченно-

стью (Mr) в 10,59 А<sup>\*</sup>м<sup>2</sup>/кг и коэрцитивностью (H<sub>c</sub>) в 475,55 Э при комнатной температуре, что указывает на типичные ферромагнитные характеристики. Очевидно, что специфичное значение M<sub>s</sub> композита в первую очередь возникает благодаря присутствию наночастиц FeCo. В присутствии наночастиц FeCo BOГ намного более чувствителен магнитному отклику, и Мѕ увеличивается в сотни раз по сравнению с чистым ВОГ (0,07  $A^* M^2 / \kappa \Gamma$ ). Наночастицы FeCo имеют сильное магнитное взаимодействие между различными магнитными моментами наночастиц FeCo через дипольные взаимодействия. Магнитные моменты наночастиц FeCo поворачиваются по направлению к приложенному магнитному полю под действием сильного магнитного взаимодействия между ними. В некоторой степени сильное магнитное взаимодействие может быть рассмотрено как магнитное взаимодействие между магнитным полем и поверхностью нанолистов ВОГ в композите, что указывает на то, что ВОГ более чувствителен к магнитному отклику. Тем не менее M<sub>s</sub> композита вполовину меньше значения чистого FeCo (193,93 A<sup>\*</sup>м<sup>2</sup>/кг). Это указывает на то, что добавление ВОГ уменьшает магнитное взаимодействия между наночастицами FeCo. Это может также зависеть от присутствия пассирующего оксидного слоя на поверхности ввиду высокой поверхностной энергии наночастиц [115]. Кроме того, это может быть частично вызвано спиновым эффектом поверхности [116].



Рис. 7.3.13. Кривые намагниченности композитов FeCo, FeCo-BOГ и ВОГ

Более того, Нс и Мг композита выше, чем у обоих – чистого ВОК (152,17 Э, 0,01  $A^* M^2/\kappa\Gamma$ ) и чистого FeCo (62,08 Э, 4,45  $A^* M^2/\kappa\Gamma$ ). Это демонстрирует то, что композит имеет более четкий гистерезис и увеличивает способность сопротивления размагничиванию. Это может быть приписано высокой анизотропии наночастиц FeCo, которая препятствует формированию магнитных доменных стенок [117].

Композит FeCo-BOГ получен с использованием метода химического восстановления. Наночастицы FeCo твердо диспергированы в BOГ, что помогло предотвратить агломерацию нанолистов BOГ, а также обнаружены витки графена. Синергетический эффект между BOГ и наночастицами FeCo значительно повышает магнитные свойства композита и показывает отличную способность к адсорбции, что может быть использовано в устройствах очистки воды.

Основная сложность в формировании наночастиц FeCo этим методом состоит в выборе состава и соотношения исходных химических реагентов в растворе. Ферромагнитные наночастицы Fe и FeCo с размерами в области 5-10 нм, характеризуемые высокой намагниченностью, были синтезированы модифицированным методом химического восстановления [118]. Синтез наночастиц FeCo проводится в колбе с круглым дном и тремя горловинами для соединения с конденсатором, введения термопары и загрузки смеси солей 1,5 г FeBr<sub>2</sub> (7 ммоль), 0,654 г CoBr<sub>2</sub> (3 ммоль). В колбу, находящуюся в атмосфере аргона, заливается дифениловый эфир (40 мл) вслед за олеиновой кислотой (0,7 мл; 2,2 ммоль). Смесь нагревается до 100 °С и находится под вакуумом в течение 1 ч для дегазации. Затем в колбе создается инертная атмосфера и добавляется триоктилфосфин (4 мм, 10 ммоль). Реакционная смесь нагревается до 290 °С, и после достижения температуры триэтилборогидрид лития (14 мл 1 м раствора в THF, 14 ммоль) вводится в колбу. При этих условиях THF удалялся конденсацией в охлаждаемой приемной трубке (приемнике), соединенной с конденсатором. Реакция продолжается при 290 °С в течение 3 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. Реакционная смесь в инертной атмосфере перемещается в бокс, где продукт осаждается и промывается несколько раз. Наночастицы осаждаются добавлением смеси этанола с гексаном (5:1 этанол : гексан) в реакционную смесь. Наночастицы были в виде взвеси в гексане, и дальнейшее осаждение проводилось с использованием этанола.

Процесс проводился больше одного раза, и наночастицы затем высушивались под вакуумом. Чистые наночастицы Fe и FeCo переносились в пластический сборник внутри бокса с инертным газом. Горячая обработка выполнялась в кварцевой трубке в атмосфере аргона. Были выбраны следующие температурные режимы:

1) от комнатной температуры до 300 °С со скоростью 10 °С/мин;

2) от 300 °С до 500 °С/мин;

3) 30 мин при 500 °C, затем естественное охлаждение до комнатной температуры.



Рис. 7.3.14. EDS свежесинтезированных наночастиц FeCo. На вставке отображена ПЭМ картина соответствующих наночастиц

Размеры наночастиц FeCo были меньше 5 нм и представлены на рисунке 7.3.14. Пики EDS синтезированных наночастиц FeCo (рис. 7.3.14) соответствуют наночастицам FeCo и химическим элементам, присутствующим в лиганде, покрывающем наночастицы. Отношение пиков Fe и Co соответствует мольному отношению Fe<sub>66</sub>Co<sub>34</sub>, равному количеству материала, загруженного в реактор. Состояние кристалличности и монодисперсности этих синтезированных наночастиц очевидно из снимков на просвечивающем электронном микроскопе.

На рисунке 7.3.15*A* и *В* показаны дифрактограммы образца из синтезированных наночастиц Fe и FeCo соответственно. Дифракционные пики могут быть отнесены к плоскостям (110), (200) и (211) объемно-

центрированной кубической решетки наночастиц Fe и сплава FeCo. Острые XRD пики указывают на кристаллическую природу этих наночастиц.



Рис. 7.3.15. Дифрактограммы свежесинтезированных наночастиц:

#### A - Fe; B - FeCo

Рисунок 7.3.16*A* и *B* представляет петли гистерезиса при комнатной температуре отожженных образцов наночастиц Fe и FeCo соответственно. Насыщение намагниченности Ms 210  $A \cdot m^2/\kappa\Gamma$  и 220  $A \cdot m^2/\kappa\Gamma$ было получено для наночастиц Fe и FeCo. Можно также заметить, что эти наночастицы не показали какой-нибудь коэрцитивной силы при комнатной температуре.



Рис. 7.3.16. Петли гистерезиса наночастиц:

*A* – Fe; *B* – FeCo — 445 — В случае наночастиц FeCo отжиг был необходим для достижения высоких значений насыщения намагниченности, свидетельствующих о том, что диффузия Co в решетку Fe является высокоэнергетическим процессом. Интересно, что после отжига не выявлено заметных изменений в размерах этих наночастиц, что свидетельствует об образовании углеродного материала в течение процесса отжига.

Маленькие (5–10 нм) наночастицы Fe и FeCo с высококачественными магнитными свойствами были синтезированы методом химического восстановления. Систематическое изучение и оптимизация температуры восстановления металлических ионов и достижение высоких магнитных свойств весьма актуально и перспективно для практического применения метода.

Метод восстановления позволяет получать как гомогенный продукт (твердый раствор и химическое соединение), так и гетерогенную систему.

Метод получения наночастиц восстановлением из растворов является весьма распространенным и позволяет регулировать геометрию и размер наночастиц, а также состояние их поверхности. В качестве стабилизаторов наночастиц используются поверхностно-активные вещества. Для получения наноматериалов высокой чистоты необходимо использовать высокочистые реагенты (восстановитель и др.), содержащие мало примесей. К недостаткам методов восстановления можно отнести ограничение по активности металлов к разным восстановителям.

# 7.4. Полиол-процесс

Полиольный процесс прост в аппаратурном оформлении, не вредит окружающей среде и экономически выгоден для синтеза частиц металла и сплава [119–121]. Полиол выступает в качестве восстановителя и к тому же решает проблему окисления частиц металла в растворе в отличие от других химических методов. Хотя Au и Ag уже были получены с использованием полиольного процесса, синтез Fe и его сплавов оказался сложнее в связи с ограниченным восстановительным потенциалом полиолов [122]. Позже благодаря расширению восстановительного потенциала полиолов путем подбора подходящей концентрации NaOH были успешно синтезированы наночастицы Fe [123, 124] и FeCo различных составов. Физические характеристики металлов и их сплавов зависят не только от размеров, но еще и от структуры наночастиц [125–129]. При использовании полиольного процесса с применением добавок, хорошо проводящие металлы, такие как Au и Ag, и сплавы типа CoNi могут быть синтезированы с различной морфологией в виде проволоки, кубов, сфер, пластин, цветов, зерен риса и гантелей [130-134]. Синтез FeCo из прекурсоров Fe и Co со-восстановлением зависит от условий эксперимента, таких как температура, тип прекурсора, концентрация NaOH, схема введения прекурсора в раствор и контроль морфологии наночастиц FeCo. Частицы FeCo получены в полиольном процессе в виде сфер и кубов [135–137]. Рассмотрен синтез цветкообразных частиц сплава FeCo простым одностадийным полиольным процессом без контролирующих морфологию ПАВ и их свойства в зависимости от структуры [138].

Для образования сплавов FeCo должно быть достигнуто совосстановление Fe и Co, которое может быть объяснено следующими реакциями [119, 122, 124]:

$$C_2H_6O_2 \xrightarrow[-H_20]{\Delta} CH_3CHO_{,}$$
 (7.4.1)

$$2CH_{3}CHO + FeCl_{2} \xrightarrow{Excess NaOH} CH_{3}COCOCH_{3} + 2H_{2}O + Fe^{0}, \quad (7.4.2)$$

$$CH_3CHO + Co(C_2H_4O_2) \longrightarrow CH_3COCOCH_3 + H_2O + Co^0.$$
(7.4.3)

В уравнении (7.4.2) необходимо создать такие условия эксперимента, чтобы ионы  $Fe^{2+}$  восстановились до нольвалентного Fe, без формирования  $Fe(OH)_2$ . Это обеспечивается добавлением прекурсора в реакцию непосредственно при температуре реакции. Высокая концентрация ионов [OH<sup>-</sup>] повышает непрерывную дегидратацию полиола и формирование ацетальдегида путем облегчения переноса электронов из полиола в ионные частицы, что ведет к восстановлению Fe. Согласно уравнению 7.4.3, в случае Со восстановлению предшествует разложение и формирование алкоксидов. Присутствие ионов [OH<sup>-</sup>] ускоряет

— 447 —

описанный выше процесс восстановления. Однако присутствие ионов [OH<sup>-</sup>] более важно для восстановления Fe по сравнению с Co, поскольку стандартный восстановительный потенциал (СВП) Fe меньше, чем предел восстановления полиола.

Схема установки синтеза частиц FeCo полиольным методом представлена на рисунке 7.4.1. Вначале 100 мл этилен гликоля (ЭГ) нагревают в реакционном сосуде до 180 °С на плитке. Конечная концентрация солей металлов была выбрана 0,1 моль/л, а мольное соотношение Fe\Co варьировалось в зависимости от заданной структуры наночастиц FeCo. Соли металлов (хлорид тетрагидрата Fe(II) и тетрагидрат ацетата кобальта) взвешиваются, тщательно измельчаются и добавляются в нагретый раствор ЭГ. Через 5 с добавляют 2М гранул NaOH. Растворение сопровождается механическим перемешиванием (300 об/мин). Раствор начинает бурлить, и формирование структуры сплава отмечается плавающей на поверхности серой пленкой. Затем нагрев выключают, а перемешивание продолжают и раствор медленно охлаждают. Извлечение частиц из раствора проходит легче при температуре немного выше комнатной вследствие более низкой вязкости растворителя. Раствор центрифугируется, несколько раз промывается метанолом, и далее окрашенные в черный цвет частицы FeCo с помощью магнитной сепарации отделяются и хранятся в метаноле.



Рис. 7.4.1. Схематическое представление синтеза частиц FeCo одностадийным полиольным процессом

Методика синтеза, предложенная в работе [138], преодолевает трудности, описываемые в предыдущих статьях по получению сплавов FeCo. По методике синтеза, предложенной в работе [135], прекурсор ЭГ/соли металла/NaOH нагревали до температуры 130 °C, кипятили в течение 1 ч с обратным холодильником в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) и охлаждали до комнатной температуры. К тому же реакция проводилась при более низкой температуре 130 °C, при которой Со не очень хорошо восстанавливался по сравнению с Fe, и это влияет на конечный продукт – получаются непрореагировавшие, либо агломерировавшие комплексы даже при незначительных изменениях оптимизированных параметров реакции. Позднее, в работе [137], прекурсор нагревали до температуры 195 °С. При этой температуре, близкой к точке кипения ЭГ (~198 °С), очень сложно сохранять концентрацию растворителя, и колебания температуры могли кардинально повлиять на структуру. Более того, восстановление Со более предпочтительно, чем Fe, при более высоких температурах [135]. Однако совосстановление Со и Fe возможно только если реакционная среда имеет высокую концентрацию прекурсора и NaOH в течение короткого момента времени при повышенной температуре. Это возможно, только если соли металлов и NaOH добавляются в растворитель при повышенной температуре, а NaOH добавляется в виде гранул.

Для определения оптимальной температуры синтеза FeCo были выбраны температуры 130 °C, 160 °C и 180 °C [138]. Образцы, подготовленные при температурах, отличных от 180 °C, показали агломерирование, либо отсутствие контроля структуры наночастиц FeCo при заданных экспериментальных условиях, поэтому выбрана оптимальная температура 180 °C. Таблица 7.4.1 показывает начальный и конечный состав сплавов FeCo, синтезированных при 180 °C.

Синтез одного Со этой одностадийной реакционной схемой не очень подходит в силу того, что образование Со из его прекурсора в полиольной среде протекает в несколько стадий, включающих разные промежуточные продукты реакции и комплексы [122]. В синтезе FeCo восстановление Со в присутствии [OH<sup>-</sup>] ускоряется одновременным восстановлением Fe.

# Таблица 7.4.1

#### Начальный и конечный состав образцов синтезированных при 180 °С

Начальный состав	Конечный состав
$Fe_{50}Co_{50}$	$Fe_{51}Co_{49}$
$Fe_{70}Co_{30}$	Fe <sub>67</sub> Co <sub>33</sub>
$Fe_{30}Co_{70}$	$\mathrm{Fe_{36}Co_{64}}$

На рисунке 7.4.2*а* представлены дифрактограммы FeCo с различным составом. Сдвиг пика с увеличением содержания Со показан на вставке рисунка 7.4.2*a*. Отсутствие других пиков кроме пика, соответствующего Fe и FeCo, подтверждает то, что образцы однофазные и без каких-либо примесей. Позиции РД пиков совпадают со стандартными данными международного центра дифракционных данных (МЦДФ) для Fe (номер по МЦДФ: 89-7194) и FeCo (номер по МЦДФ: 49-1567). Был рассчитан параметр решетки для Fe, который равен 2,861°, что очень близко к литературному значению в 2,866°. Как показано на рисунке 7.4.2*b*, с увеличением кобальта в Fe параметр решетки систематически снижается с 2,859° для Fe<sub>67</sub>Co<sub>33</sub> до 2,844° для Fe<sub>34</sub>Co<sub>64</sub>, что соответствует литературным данным. Сдвиг положения пика и уменьшение параметра решетки с повышением Co следует из того факта, что в случае твердого раствора FeCo атомы Fe в ОЦК решетке Fe заменяются на атомы Co.



Рис.7.4.2. *а* – РД-профиль частиц FeCo с различным составом. Сдвиг пиков с увеличением Со показано во вставке. *b* – изменение постоянной решетки частиц FeCo с составом

#### Глава 7



Рис. 7.4.3. *а* – ПЭМ-изображение (А) Fe, (В) Fe<sub>67</sub>Co<sub>33</sub>, (С) Fe<sub>51</sub>Co<sub>49</sub> и (D) Fe<sub>36</sub>Co<sub>64</sub>; *b* – схематическое представление морфологии с различным составом FeCo; *с* – Схематическое представление, показывающее механизм формирования FeCo с цветкообразной морфологией

На рисунке 7.4.3 представлены результаты исследования морфологии образцов Fe и FeCo с различным составом на просвечивающем электронном микроскопе. Было обнаружено, что морфология частиц Fe кубическая, как и в предыдущих отчетах [124]. Частицы Co, синтезированные с помощью полиольного метода, оказались сферическими [122]. Морфология наночастиц FeCo имела цветкообразную форму, которая ранее не упоминалась [135–137]. Практически все процедуры синтеза, используемые для получения цветкообразной морфологии металлов и

сплавов, были с относительно медленной скоростью реакции. Например, гидротермальный метод либо с использованием ПАВ или лигандных агентов [139–141]. В рассматриваемой работе [138]. Источником цветкообразной формы, вероятно, является результат конкуренции в тенденции принятия формы куба либо сферы атомами Fe и Co соответственно. Во все время синтеза, начиная с момента добавления гранул прекурсоров и NaOH в растворитель с высокой температурой, реакция восстановления, нуклеации и роста частиц начинает протекать на порядок быстрее. Это ведет к неполному направленному росту решеток. Это предположение подтверждается тем фактом, что образцы FeCo с избытком Со имеют больше «лепестков цветка», которые расположены сферически, тогда как в случае образцов с избытком Fe число лепестков меньше и расположены они кубически (см. рис. 7.4.3а и с). Размер частиц кубического Fe равен 80 нм, а в цветкообразных частицах 120 нм для Fe<sub>67</sub>Co<sub>33</sub>, 130 нм для Fe<sub>51</sub>Co<sub>49</sub> и 155 нм для Fe<sub>36</sub>Co<sub>64</sub>. Образцы FeCo формируются легче по сравнению с Fe благодаря облегчению протекания реакции присутствием Со. Таким образом, время роста увеличивается, и, следовательно, размер частиц сплавов FeCo увеличивается с увеличением концентрации Со. Рисунок 7.4.3 иллюстрирует механизм развития цветкообразной формы морфологии. На первом этапе прекурсоры Fe напрямую превращаются в  $Fe^{2+}$  в присутствии NaOH в ЭГ, в то время как  $Co^{2+}$  образуется путем растворения алкоксида кобальта. На втором этапе, ионы Fe и Co восстанавливаются до их соответствующих нольвалентных металлических атомов. На следующем этапе нуклеация FeCo определяется составом прекурсора. Предпочтительная форма для Fe кубическая, тогда как для Со сферическая. Поэтому рост FeCo с избытком Fe идет по направлению <100> или <111>, а для образцов с избытком Со имеет место многонаправленный рост (см. рис. 7.4.3с).

Магнитные свойства Fe и FeCo при комнатной температуре были изучены с помощью вибромагнитометра. На рисунке 7.4.4*a* показана петля гистерезиса для образца Fe<sub>51</sub>Co<sub>49</sub> с намагниченностью насыщения в 186 A·m<sup>2</sup>/кг, а коэрцитивная сила 437 Э. Намагниченность насыщения ниже чем в такой же объемной структуре [142], что возможно из-за присутствия тонкого слоя оксидной пленки. Оксидная пленка присутствует в большинстве химически синтезированных образцов Fe [124, 143] и FeСо [137]. Эта оксидная пленка имеет дополнительное преимущество в виде предотвращения дальнейшего окисления частиц и их стабильности. Для удлиненных частиц анизотропия формы вычисляется как:

$$K_s = 0.5(N_a - N_c)M^2$$
, (7.4.4)

где N<sub>a</sub> и N<sub>c</sub> – коэффициенты размагничивания вдоль осей *а* и *с* соответственно, а М – намагниченность [144].

Таким образом, коэрцитивная сила стержне- и иглообразных образцов FeCo показала значения выше чем 500 Э по сравнению с 30–70 Э сферических наночастиц [127, 145, 146], тогда как объемный FeCo показал значения ниже 10 Э [142].



Рис. 7.4.4. *а* – петля гистерезиса Fe<sub>51</sub>Co<sub>49</sub>; *b* – изменение M<sub>s</sub> и коэрцитивности образцов FeCo с изменением состава

На рисунке 7.4.4*b* представлены значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы для FeCo с различным составом. Максимальное значение  $M_s$  в 193 А·м<sup>2</sup>/кг показало чистое Fe, а минимальное значение в 140 А·м<sup>2</sup>/кг – чистый Co. Зависимость намагниченности насыщения от состава показывает общее снижение по сравнению с объемным FeCo, которое обусловлено цветкообразной морфологией и наличием оксида на поверхности наночастиц FeCo. Составы сплавов FeCo с содержанием Co от 30 до 65 % имеют высокую коэрцитивную силу в диапазоне 437–511 Э благодаря анизотропии формы. Кубическое Fe и сферический Co показали коэрцитивную силу в 240 и 280 Э соответственно.





Для того чтобы изучить стабильность и эффект теплового воздействия на свойства образцов FeCo, они были подвергнуты термообработке при различной температуре в среде Ar при расходе в 500 мл/мин в течение 1 ч. На рисунке 7.4.5а показаны дифрактограммы образцов Fe<sub>67</sub>Co<sub>33</sub>, Fe<sub>51</sub>Co<sub>49</sub> и Fe<sub>36</sub>Co<sub>64</sub>, отожженных при 600 °C. После отжига при 600 °С обнаружены пики оксида на дифрактограмме, вследствие формирования фаз оксидов Fe и Co. Вдобавок к пикам оксидов металлов наблюдались пики Со в FeCo вследствие диффундирования атомов из решетки FeCo. Это показывает фазовое разделение образцов с избытком Со при высоких температурах. С увеличением температуры отжига в образце увеличиваются фракции оксида и становятся доминантными. Намагниченность насыщения для образцов FeCo, отожженных при разных температурах, показана на рисунке 7.4.5b. Величина намагниченности насыщения снижается с увеличением температуры отжига, что может быть отнесено к увеличению в образце фракции оксида. Однако сплав Fe<sub>67</sub>Co<sub>33</sub> показал лучшую стабильность по сравнению с другими структурами, где Со больше.

На рисунке 7.4.5*с* представлена зависимость коэрцитивной силы сплавов FeCo от различной температуры отжига. Отжиг при 600 °C снижает коэрцитивную силу образцов  $Fe_{51}Co_{49}$  и  $Fe_{36}Co_{64}$ , что, возможно, объясняется потерей эффекта анизотропии формы FeCo. При повышении температуры отжига до 700 °C коэрцитивная сила  $Fe_{51}Co_{49}$  и  $Fe_{36}Co_{64}$  повышается, несмотря на потерю морфологии вследствие сращивания.

Синтез наночастиц FeCo полиольным методом с использованием этиленгликоля (ЭГ) в качестве растворителя позволил получить намагниченность насыщения в 200  $A \cdot m^2/\kappa \Gamma$  для наночастиц с размером в 30 нм [147]. Наночастицы сплава FeCo получены полиольным методом (используя ЭГ в качестве растворителя) с последующим отжигом в водороде. Размер наночастиц FeCo и намагниченность насыщения составили 8 мкм и 220  $A \cdot m^2/\kappa \Gamma$  соответственно [148].

Наночастицы  $Fe_{1-x}Co_x$  (x = 0.45) с высоким магнитным моментом синтезированы новым способом – полиольным процессом с последующим отжигом в среде аргона [149].

Порошки наночастиц Fe<sub>55</sub>Co<sub>45</sub> были синтезированы восстановительным полиольным методом [137, 147, 150].

Высокочистые ангидрид ацетата кобальта (Co(Ac)<sub>2</sub>), тетрагидрат хлорида железа (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), диэтиленгликоль (ДЭГ), гидроксид натрия (NaOH) и хлорид рутения (Ru(Cl)<sub>2</sub>) были использованы в реакции синтеза без дополнительной обработки [149].

Первым этапом в синтезе металлических наночастиц было получение шпинелей CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> путем принудительного гидролиза в полиольной среде [151]. Второй шаг заключается в их восстановлении в аргоне при 873 К. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образуется начиная с количества солей в прекурсорах 100 ммоль FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и 80 ммоль ацетата кобальта Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Общий объем ДЭГ равен 200 мл. В раствор добавили 5 ммоль хлорида рутения и 1,26 М NaOH. Далее раствор нагревался в течение 2 ч при 418 К со скоростью 5 К/мин. После окончания реакции полученный порошок был отфильтрован, промыт с этанолом и ацетоном и высушен при 353 К.

Затем нанопорошок завернули в танталовую фольгу и отожгли в кварцевой трубке в вакууме 10<sup>-6</sup> мм рт. ст. при температуре 873 К в течение различного времени отжига (30 мин; 1, 2 и 4 ч).

Структурные свойства образцов, полученные до и после отжига, были исследованы на рентгеновском дифрактометре BRUKER с CuK<sub> $\alpha$ </sub>-мишенью ( $\lambda = 1.5406$  Å) для определения кристаллографической структуры и идентификации фаз. Интенсивности были измерены при углах от  $2\theta = 20^{\circ}$  до  $90^{\circ}$  с размером шага в  $0,02^{\circ}$ . Структурная обработка рентгеновских картин выполнена с помощью компьютерного кода MAUD базирующегося на Ритвельдском анализе [152].

На рисунке 7.4.6 представлены дифрактограммы наночастиц феррита-кобальта непосредственно после синтеза и после отжига при 873 К в течение 0,5, 1, 2 и 4 ч. Отжиг полиольных порошков сопровождался уменьшением интенсивностей кобальт-ферритовых пиков и появлением пиков FeCo. Фаза феррита кобальта не наблюдалась в образцах, отожженных в течение 4 ч.



Рис. 7.4.6. Дифрактограмма свежесинтезированных и отожженных при 873 К в течение 30 мин, 1, 2 и 4 ч образцов Fe<sub>55</sub>Co<sub>45</sub>

Три характеристических пика фазы FeCo, относящиеся к кристаллическим плоскостям (110), (200) и (211), были отмечены для всех отожженных и измельченных образцов.

С увеличением времени отжига пропорция фазы Fe<sub>55</sub>Co<sub>45</sub> увеличивается с 64,28 % до 98,89 % для 30 мин и 4 ч соответственно. После

отжига в течение 4 ч установлена фаза Fe<sub>55</sub>Co<sub>45</sub> с ОЦК-структурой. Параметр решетки а = 2.8539 Å. Дополнительных пиков, таких как Co(OH)<sub>2</sub> и Fe(OH)<sub>2</sub>, не было замечено на дифрактограммах, что указывает на высокую чистоту полученных образцов. Эти результаты показывают, что увеличение времени отжига важно для совместного восстановления ионов металлов (Co<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>) и благоприятствует формированию фазы сплава. Условия эксперимента и структурные характеристики для всех образцов представлены в таблице 7.4.2.

Размер зерен и напряжение наночастиц были рассчитаны при помощи уравнения Вильямсона – Холла [19]

$$B\cos(\theta) = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin(\theta), \qquad (7.4.5)$$

где D – размер зерен,  $\varepsilon$  – напряжение наночастиц, B – полуширина пика интенсивности, k – константа Шеррера (0,90),  $\lambda$  – длина волны рентгена и  $\theta$  – угол Брегга. Графики были построены в координатах 4sin $\theta$  (ось x) и Bcos $\theta$  (ось y) для всех отожженных образцов FeCo (см. рис. 7.4.7). Из линейной аппроксимации прямой данных, размер определен величиной отрезка на оси y, а напряжение  $\varepsilon$  – из угла наклона зависимости 4sin $\theta$  – Bcos $\theta$  для всех образцов.

Таблица 7.4.2

Образец	Фаза	масс. %	a(Å)	D(нм)	3
Феррит ко-	Fe <sub>55</sub> Co <sub>45</sub>	0,28	-	-	
бальта	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99,72	8,4087(4)	10	-
FeCo (30 мин)	Fe <sub>55</sub> Co <sub>45</sub>	64,28	2,8460(3)	11	0,054
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	35,72	8,3919(6)	14	
FeCo (1 ч)	$Fe_{55}Co_{45}$	77,22	2,8489(5)	16	0,063
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23,78	8,3948(2)	10	
FeCo (2 ч)	Fe <sub>55</sub> Co <sub>45</sub>	81,12	2,8512(6)	22	0,096
	$CoFe_2O_4$	18,88	8,3952(2)	25	
FeCo (4 ч)	Fe <sub>55</sub> Co <sub>45</sub>	98,89	2,8539(6)	66	0,135
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,11	-	-	-

Результаты структурного анализа образцов феррита кобальта и FeCo

Примечание. а – параметр решетки, D – размер зерен, є – напряжение и масс. % – заполнение фазы. Образцы относятся, соответственно, к кобальт ферриту и отожженным при 873 К в течение 30 мин, 1, 2 и 4 ч.



Рис. 7.4.7. График Всоѕв от 4sinв образцов FeCo, отожженных при 873 К в течение 30 мин, 1, 2 и 4 ч



Рис. 7.4.8. Петля гистерезиса феррита кобальта, синтезированного полиольным процессом при 10 и 300 К



Рис. 7.4.9. Петля гистерезиса при 300 К для феррита кобальта, синтезированного полиольным методом до и после отжига в течение различного времени

Петля гистерезиса при 300 К показывает типичный мягкий магнитный материал с коэрцитивностью  $H_c$  в 0,22 мТл и намагниченность насыщения  $M_s$  в 55 А·м<sup>2</sup>/кг (см. рис. 7.4.8). Магнитные свойства образцов феррита кобальта и FeCo, измеренные при 300 К, представлены в таблице 7.4.3.

Таблица 7.4.3

Образец	$M_s$	$M_s$	$M_r$	$H_{c}$	$K_L$
	$(A^{T}M / K\Gamma)$	(μΒ)	$(A^{T}M / K\Gamma)$	(M1)	(кдж/м)
Феррит ко- бальта (0,5 ч)	55	2,27	4,94	17,20	1,5
FeCo (1 ч)	156	1,60	5,89	10,13	8,0
FeCo (2 ч)	164	1,68	6,72	8,14	8,8
FeCo (4 ч)	235	2,40	8,19	7,50	17,2

Магнитные свойства образцов феррита кобальта и FeCo при 300 К

Магнитные свойства синтезированных порошков в значительной степени зависят от времени и температуры отжига. На рисунке 7.4.9 представлены петли гистерезиса при комнатной температуре феррита

кобальта и FeCo после отжига в аргоне. Намагниченность насыщения при комнатной температуре для образца, отожженного в течение 4 ч, равна 235  $A \cdot m^2/kr$ , что очень близко к значению объемного образца (237  $A \cdot m^2/kr$ ) и немного больше, чем в полученном полиольным процессом (200  $A \cdot m^2/kr$  с ЭГ в качестве растворителя) [147, 153]. Это подтверждает результаты, полученные рентгеновской дифракцией, то есть формирование ОЦК FeCo фазы. М<sub>г</sub> также увеличивается с увеличением времени отжига и масс. % FeCo, что связано с увеличением размера зерен, которое уменьшает время релаксации.

Синтез наночастиц FeCo полиольным методом [136, 137, 154, 155] позволяет достичь высокой намагниченности насыщения, которая в некоторых случаях достигает 221 А·м<sup>2</sup>/кг, но размер частиц после отжига больше (> 100 нм), что подразумевает недостаточный контроль роста частиц. Это может быть серьезным недостатком для некоторых использований, таких как направленная доставка лекарств, в которой частицы с размером > 100 нм встречают трудности для доставки лекарств. Следовательно, оптимизируя отношение Fe/Co, концентрацию гидроксильных ионов и условия синтеза в модифицированном одностадийном полиольном методе без использования ПАВ, ставилась задача синтезировать размерно-контролируемые и стабильные на воздухе наночастицы FeCo с высокой намагниченностью насыщения [150].

Порошки из наночастиц FeCo с различным химическим составом (Fe<sub>20</sub>Co<sub>80</sub>, Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> и Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>) синтезированы модифицированным полиольным методом. Высокой степени чистоты (ЧДА) тетрагидрат хлорида железа (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), тетрагидрат ацетата кобальта (Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), полиэтиленгликоль (ПЭГ), гидроксид натрия (NaOH) и этиловый спирт были использованы в синтезе без дополнительной обработки [150].

Для экспериментов использовалась колба с круглым дном, в которой в нужных пропорциях и подходящем количестве полиэтиленгликоля (ПЭГ), были подготовлены прекурсоры с солями металлов ((FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) и (Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O). Для всех составов прекурсоров добавлением NaOH перед процессом восстановления был подобран pH растворов между 10 и 11. Далее растворы солей металла в ПЭГ постепенно нагревали до 300 °C с одновременным перемешиванием магнитной мешалкой, а затем при этой температуре проводили перегонку в течение 2 ч. Раствор окрашиваль

ся в черный цвет. Растворы охлаждались до комнатной температуры, обрабатывались ультразвуком в течение 20 мин, промывались несколько раз с использованием этанола и воды и собирались с помощью магнитной сепарации. Синтезированные порошки в дальнейшем отжигались в течение 2 ч при 600 °C в водороде.

Кристаллические структуры синтезированных наночастиц FeCo были исследованы с помощью порошковой рентгеновской дифракции (РД) на приборе RigakuRiNT 2200. Размер и морфология наночастиц характеризовались с использованием просвечивающего электронного микроскопа (TecnaiG2 F20). Энергодисперсионная спектроскопия (ЭС), встроенная в ПЭМ, была использована для элементного анализа. Магнитные свойства наночастиц были измерены системой измерения физических характеристик (СИФХ, QuantumDesigninc) во внешнем магнитном поле в диапазоне от -30 кЭ до +30 кЭ.

Дифрактограммы синтезированных наночастиц FeCo различных составов, отожженных при 600 °С, представлены на рисунке 7.4.10. Во всех составах FeCo определены три характеристических пика 44,82, 65,2 и 82,66°, относящиеся к кристаллическим плоскостям (100), (200) и (211) FeCo, что совпадает со структурой ОЦК  $\alpha$ -FeCo (JCPDScardno. 00-044-1433). Других добавочных пиков оксидов железа или кобальта, не наблюдалось. Стандартный ЭС-анализ отожженных образцов FeCo указывает на то, что материалы в основном состоят из металлов Fe и Co, в присутствии кислорода (~ 2–3 %), для всех образцов с разными отношениями Fe/Co. Поскольку массовый процент кислорода очень мал, возможно, он несущественен для того, чтобы быть идентифицированным в качестве дополнительной оксидной фазы на дифрактограммах.

Стандартные ПЭМ-картины свежесинтезированных наночастиц FeCo показаны на рисунке 7.4.11*a*, *b*. Изображения показывают, что свежесинтезированные наночастицы монодисперсны и имеют сферическую форму с примерным размером 10 нм. Оптимальный выбор концентрации гидроксильных ионов важен не только для контроля размеров частиц, но также для исключения формирования дополнительных фаз. Установлено, что с уменьшением концентрации гидроксильных ионов в растворе формируется феррит кобальта. Увеличение времени процесса на 2 ч приводит к увеличению размеров частиц более 100 нм.



Рис. 7.4.10. Дифрактограмма различных составов наночастиц FeCo, отожженных при 600 °C:

*a* – Fe<sub>20</sub>Co<sub>80</sub>; *b* – Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>; *c* – Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub>; *d* – Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> и Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub>



Рис. 7.4.11. ПЭМ-картины наночастиц FeCo:

*a* – свежесинтезированные с высоким увеличением; *b* – свежесинтезированные с маленьким увеличением; *c* – отожженные при 600 °C с маленьким увеличением; *d* – отожженные при 600 °C с высоким увеличением; *e* – тонкий слой оксида

Стабильность образцов, отожженных при 600 °С, исследовалась с помощью рентгеновской дифракции и магнитных измерений после трех месяцев со времени их синтеза. Образец не показал видимых изменений в цвете, форме, структуре и намагниченности после хранения при комнатной температуре на воздухе. Это значит, что образцы показывают сильную поверхностную стабильность, не окисляются даже после трех месяцев контакта с воздухом. Эта устойчивость к окислению может быть следствием формирования тонкого пассивного слоя оксида вокруг частиц, который наблюдался не только на ЭС-анализе в присутствии 2-3 % кислорода [124], примерно но и на ПЭМ-изображении (см. рис. 7.4.11е), а также образования тонкого слоя полиэтиленгликоля на поверхности образца.



Рис. 7.4.12. Кривые намагниченности наночастиц FeCo для различных соотношений Fe/Co, отожженных при 600 °C:

*а* – комнатная температура; *b* – 5 К с помощью СИФХ

Намагниченность сплава FeCo зависит от отношения атомов Fe и Co. На рисунке 7.4.12*a*, *b* показаны кривые намагниченности наночастиц FeCo с различным отношением Fe/Co, измеренных при комнатной температуре и при 5 К. Как и ожидалось, образцы, измеренные при более низкой температуре, показали более высокие значения намагниченности насыщения. Во вставках к каждому рисунку показаны тенденции намагниченности насыщения в виде функций отношения Fe/Co. В обоих случаях увеличение намагниченности насыщения с содержанием железа отмечалось до оптимизированного отношения Fe/Co со структурой Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub>, отожженного при 600 °C, а далее уменьшалось. Для этого образца значение намагниченности насыщения 230.14 А·м<sup>2</sup>/кг, что близко к значению объемного FeCo (~ 240 A·м<sup>2</sup>/кг) [156]. Наименьшая намагниченность насыщения 180 А·м<sup>2</sup>/кг получена для образца с высоким содержанием кобальта (Fe<sub>20</sub>Co<sub>80</sub>).

Увеличение коэрцитивности от 170 Э для образца с малым содержанием кобальта (Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>) до 380 Э для образца с наивысшим содержанием кобальта (Fe<sub>20</sub>Co<sub>80</sub>) можно объяснить высокой энергией анизотропии Co [157].

Среди различных химических методов полиольный процесс, который включает в себя восстановление солей металлов с полиэтилен гликолем или диэтиленгликолем или их смесью [158], считается одним из перспективных методов, так как реализует возможность кинетического контроля условий эксперимента и масштабирования наночастиц [159]. Полиольный процесс не выделяет токсичных газов, таких как монооксид углерода, как в случае термического разложения прекурсоров, не загрязняет наночастиц, как в случае восстановления борогидридом [160, 161], и является экономически выгодным для синтеза наночастиц металлов и сплавов.

Полиольный процесс позволяет реализовать синтез FeCo без использования восстановительного газа.

# 7.5. Микроэмульсионный метод

Микроэмульсия – это термодинамически стабильные изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. При смешивании таких

жидкостей капли одной из них, стабилизированные межфазной пленкой ПАВ, в качестве которых могут использоваться низкомолекулярные спирты, распределяются в другой. Микроэмульсии относятся к лиофильным дисперсным системам и могут быть получены либо путем самопроизвольного диспергирования двух несмешивающихся жидкостей в результате сильного снижения межфазного натяжения, либо в процессе солюбилизации. В результате солюбилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные изотропные системы, называемые микроэмульсионными. Термодинамическая стабильность микроэмульсионных систем обусловлена низким межфазным натяжением, которое по литературным данным может составлять 10-5 мДж/м<sup>2</sup> для ионных ПАВ и 10-4 мДж/м<sup>2</sup> для неионогенных ПАВ. В зависимости от того, какая фаза является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии могут быть прямыми – «масло в воде» (м/в) или обратными – «вода в масле» (в/м). В обоих случаях дисперсная фаза состоит из капель, размер которых не превышает 100 нм [87].

Мицелярные системы активно используют в процессе синтеза наноструктур и наноматериалов. Мицеллы – это ассоциаты амфифильных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ). При растворении ПАВ в любой жидкой среде молекулы ПАВ будут заполнять ее поверхность до достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При этом молекулы ПАВ будут обращаться к жидкой фазе тем концом, который ближе по химической природе к молекулам растворителя. Выше критической концентрации мицеллообразования молекулы начнут образовывать замкнутые ассоциаты, гидрофильная или гидрофобная часть которых полностью замкнута в объеме мицеллы.

При растворении ПАВ в полярной среде (например, в воде) наружу будут обращены полярные части молекул, а мицеллы будут называться «прямыми». При растворении ПАВ в неполярном масле молекулы ПАВ свернутся в клубки и наружу будут обращены гидрофобные части молекул. Такие мицеллы называются «обратными».

Величина ККМ зависит от природы ПАВ, длины углеводородного радикала, электролита и pH раствора [162].

Микроэмульсии типа «вода в масле» (обратные мицеллы) в последнее время все больше привлекают внимание как микрореакционные среды для получения наночастиц. Такие микроэмульсии состоят из капель воды (или капель водных растворов) нанометровых размеров, диспергированных в масляной (органической) фазе и стабилизированных молекулами ПАВ, распределенными по межфазной поверхности. Высокодисперсные капли воды представляют собой идеальные микрореакторы для получения микрочастиц, поскольку размер капель является естественным ограничителем размеров выращиваемых наночастиц.

Избыток свободной энергии, обусловленный наличием высокоразвитой поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, стимулирует протекание различных процессов (физических, физико-химических), приводящих к уменьшению сводной энергии Гельмгольца. В микроэмульсионной системе частицы дисперсной фазы постоянно сталкиваются, коалесцируют и разрушаются вновь, что приводит к непрерывному обмену их содержимым. Процесс столкновения капель зависит от диффузии капель в масляной фазе (для обратной микроэмульсионной системы), тогда как процесс обмена определяется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности. Для получения твердых наночастиц смешиваются две идентичные обратные микроэмульсионные системы «вода в масле», водные фазы которых содержат вещества А и В, образующие в ходе химической реакции трудно растворимое соединение С. При коалесценции капель в них в результате обмена веществом образуется новое соединение С (см. рис. 7.5.1) [87].



Рис. 7.5.1. Схема реакции, протекающей в обратной микроэмульсионной системе

Можно выделить ряд факторов, влияющих на протекание реакции: соотношение водной фазы и ПАВ в системе (W=[H2O]/[ПАВ]), структура и свойства солюбилизированной водной фазы, динамическое поведение микроэмульсий, средняя концентрация реагирующих веществ в водной фазе. На размер капель дисперсной фазы оказывает также влияние природа ПАВ, являющихся стабилизаторами микроэмульсионной системы. Однако во всех случаях размер наночастиц, образующихся в процессе реакции, контролируется размером капель исходной микроэмульсии.

Большинство исследований в этой области относится к синтезу наночастиц сферической формы. Вместе с тем большой научный и практический интерес представляет получение асимметричных частиц (нити, диски, эллипсоиды) и точный контроль за их формой.

Отношение W в микроэмульсиях в заметной степени определяет не только размеры, но и форму частиц, поскольку структура последних также в значительной мере определяется этим соотношением. При W < 4 в микроэмульсии присутствуют только сферические капли, размер которых пропорционален W. После восстановления меди в такой системе формируются сферические наночастицы диаметром от 1 до 12 нм, величина которых также пропорциональна W [87].

Поскольку ПАВ играют важную роль при получении наночастиц в микроэмульсиях, в настоящее время продолжается поиск новых более эффективных ПАВ, которые могут быть использованы при синтезе металлических наночастиц. Продолжаются также исследования влияния внешних факторов, например температуры, на размер и форму наночастиц, образующихся в микроэмульсиях.

В мицеллах, образованных олеиновой кислотой в воде, при небольшом нагревании (70 °C) из смеси хлорида железа (III) с хлоридами никеля (II), кобальта (II) или цинка (II) удалось получить наночастицы соответствующих ферритов (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) вытянутой «иглообразной формы» со структурой шпинели и толщиной порядка 22 нм [163].

Микроэульсионная техника – это эффективный метод для контроля формы, размера и распределения по размеру наночастиц [164]. В данном процессе наночастицы осаждаются внутри мицелл. Мицелла имеет вид сферы масла в воде (нормальная мицелла) или воды в масле (обратная мицелла), которая окружена слоем молекул ПАВ [165].

Новая четвертичная система, которая еще не была использована ранее, вода/цетилтриметиламмониум бромид (ЦТАБ)/1-бутанол/изооктан была использована для синтеза наночастиц сплава FeCo. В отличие от остальных синтетических методов микроэмульсионный метод позволяет контролировать размер наночастиц в интервале 1–10 нм. Это достигается контролем молярного соотношения (R) между водой и ПАВ и молярной концентрацией солей металлов.

Синтез наночастиц сплава FeCo с контролем формы и размеров наночастиц выполнен в обратных мицеллах воды в изооктане. Магнитные свойства свежесинтезированных наночастиц изучены для исследования их потенциальной полезности в магнитном гипертермическом лечении [166].

Гексагидрат хлорида железа (III) (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (%99+)), тетрагидрат ацетата кобальта (Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O (%99+)), изооктан, 1-бутанол, борогидрид натрия (NaBH<sub>4</sub> (%99+)), цетилтриметиламмониум бромид (ЦТАБ) использовались без дополнительной очистки. Газообразный азот высокой чистоты (%99,99+) был использован для получения бескислородной среды во время процедуры синтеза.

Ключ к формированию микроэмульсии – это формирование прозрачного и термодинамически стабильного раствора, который образуется при определенных соотношениях водной фазы/ПАВ/масляной фазы. Микроэмульсия 1 (МЭ1) и микроэмульсия 2 (МЭ2) были приготовлены на основе четырехкомпонентной фазовой диаграммы вода/ЦТАБ/1бутанол/изоактан, рассмотренной в работе [167]. Наночастицы сплава Fe<sub>0,65</sub>Co<sub>0,35</sub> синтезированы смешиванием равных объемов МЭ1 и МЭ2, содержащих соли металлов и восстановитель соответственно. Молярное соотношение [NaBH<sub>4</sub>]/[соли металлов] установлено равным для обеспечения восстановления до металла с валентностью ноль. Первая МЭ1 была перенесена в трехгорловую колбу с круглыми дном, а далее МЭ2 добавлялась при помощи капельницы для интенсивного перемешивания с МЭ1 в атмосфере N<sub>2</sub>. Черные осадки наночастиц сплава FeCo появляются сразу после смешения двух микроэмульсий.
Глава 7

После 10 мин протекания реакции раствор центрифугируют и промывают несколько раз с хлороформом, этанолом и ацетоном, чтобы удалить все остаточные элементы. Некоторые из свежесинтезированных порошков были отожжены в трубчатой печи при 350 °C и 550 °C в течение 20 мин в атмосфере  $H_2$ . Образцы и условия процемма представлены в таблице 7.5.1.

На рисунке 7.5.2 показана дифрактограмма свежесинтезированного W3 и отожженных образцов.



Рис. 7.5.2. Дифрактограмма образца W3:

*а* – в свежесинтезированном состоянии; *b* – отожженного при 550 °С в течение 20 мин

На рисунке 7.5.2*b* представлена дифрактограмма образца W3 после отжига при 550 °C в течение 20 мин в атмосфере H<sub>2</sub>. Дифрактограммы выявили формирование  $\alpha$ -ОЦК структуры FeCo сплава (при  $2\theta = 44,83^\circ$ , 65,32° и 84°). Небольшое количество CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (при  $2\theta = 35,4^\circ$ , 62,4°) также установлено вследствие окисления образца при нахождении на воздухе после отжига.

Таблица 7.5.1

Образец	Молярное отношение	Молярная концентра-
	(R) вода/сурфактант	ция солей металлов
W1	6	1 M
W2	8	1 M
W3	12	1 M
W4	37	1 M
M1	12	0,5 M
M2	12	1,5 M
M3	12	2 M

Образцы и условия процесса

Молярное отношение (R) воды к ПАВ влияет на морфологию, размер и распределение по размерам свежесинтезированных наночастиц. Средний размер и распределение по размерам каждого образца был определен путем проверки около 50 микроснимков ПЭМ. Очевидно, что все образцы имеют сферическую форму из-за природы использованного ПАВ и вспомогательного ПАВ. Цетилтриметиламмониум бромид (ЦТАБ) имеет гидрофильную головку и липофильный хвост, который делает его растворимым в полярных и неполярных растворителях. В этой четырехкомпонентной системе полярный вспомогательный ПАВ (1-бутанол) совершает ион-дипольное взаимодействие с ПАВ и формирует сферические агрегаты, в которых полярные (ионные) концы молекул ПАВ ориентированы по направлению к центру. Без добавления 1-бутанола прозрачная микроэмульсия не формируется. 1бутанол выполняет роль электроотрицательной составляющей, которая минимизирует силы отталкивания между полярными головками молекул ЦТАБ и позволяет им агрегировать в форме сферических мицелл.

ЦТАБ обеспечивает гибкую пленку на поверхности ПАВ [168], которая способствует обменному сращиванию между ядрами мицелл. Высокая скорость обмена ведет к равномерному зарождению и росту, что в результате дает узкое распределение по размеру наночастиц. Большое распределение по размеру наночастиц уменьшает максимально допустимый удельный коэффициент поглощения [169].

На рисунке 7.5.3 показано влияние молярной концентрации солей металлов на размер наночастиц и их распределение по размеру. Очевидно, что увеличение молярной концентрации солей металлов в прекурсоре обратно влияет на размер наночастиц, поскольку восстановление борогидридом солей металлов протекает практически мгновенно, на первом этапе процесса формируется большое количество зародышей, что сопровождается ростом наночастиц с помощью межмицеллярного обмена.

Кривые намагниченности для W и M серий образцов описаны на рисунке 7.5.4*a* и *б*. Значения  $M_S$  и  $H_C$  рассматриваются как зависимые от размеров наночастиц. Для образца W1 со средним размером наночастиц 2 нм  $M_S$  равно 8  $A \cdot m^2/\kappa r$ . Для W2, W3 и W4 (со средними размерами в 2,5 нм, 4 нм и 9 нм) значение  $M_S$  равно 22, 36 и 65  $A \cdot m^2/\kappa r$  соответ-

ственно. Это также наблюдалось для M1, M2 и M3 с размерами наночастиц 6 нм, 3 нм и 1,5 нм и соответствующими значениями  $M_S$  в 49, 23 и 6  $A \cdot m^2/kr$ . Некоторые наночастицы (W1, W2, M1 и M2) показали суперпарамагнитное поведение с нулевой коэрцитивностью.





a - M1; b - M1 при большем увеличении; c - W3; d - W3 при большем увеличении; e - M2; f - M2 при большем увеличении; g - M3; h - M3 при большем увеличении



Рис. 7.5.4. Кривые намагниченности для свежесинтезированных наночастиц показывающие эффект:

а – молярного отношения воды к ПАВ (R); b – концентрации солей металлов

Из рисунка 7.5.4*a* и *b* также видно, что коэрцитивность зависит от размеров наночастиц и с увеличением размеров наночастиц увеличивается, достигая для образца W4 значения 100 Э.

На рисунке 7.5.5 показаны ПЭМ-изображения и соответствующие кривые гистерезиса для отожженных образцов W3. Как видно из рисунка 7.5.5*a* и *b*, наночастицы выросли благодаря слиянию-делению до среднего размера в 60 и 25 нм соответственно, что привело к увеличению намагниченности насыщения до 128  $A \cdot m^2/\kappa r$  и 78  $A \cdot m^2/\kappa r$ .

На рисунке 7.5.6 показана коэрцитивность как функция от размера наночастиц.



Рис. 7.5.5. ПЭМ-изображение образца W3, отожженного в течении 20 мин при *a* – 550 °C и *b* 350 °C. *c* – кривая гистерезиса для отожженных образцов



Рис. 7.5.6. Зависимость коэрцитивности от размера наночастиц

Видно, что коэрцитивность уменьшилась от 100 Э для свежесинтезированного образца W3 до 60 и 40 Э для отожженных образцов, что объясняется механизмом намагниченности. В многодоменных частицах разворот намагниченности происходит благодаря движению доменных стенок, а для однодоменной частицы благодаря когерентному развороту магнитных моментов, что требует преобладания энергии анизотропии. Поскольку энергия анизотропии намного выше, чем энергия доменной стенки, коэрцитивность растет с помощью перехода с многодоменного к однодоменному размерному режиму, но с последующим уменьшением размера, коэрцитивность уменьшается в результате уменьшения энергии анизотропии (KV) таким образом, что ниже D = 4 нм коэрцитивность достигает нуля, проявляя качества суперпарамагнитного материала. Таким образом, переход от суперпарамагнитного к ферромагнитному состоянию происходит при 4 нм, а переход между однодоменным и многодоменным состояниями происходит при 9 нм.

Можно констатировать, что с помощью метода микроэмульсий проведен синтез наночастиц FeCo с контролируемым размером. Главными параметрами, определяющими размер частиц, были молярное со-

отношение воды к ПАВ (R) и молярная концентрация солей металлов. Увеличение R привело к увеличению размера мицелл, а, следовательно, и размера наночастиц, а повышение молярной концентрации солей металлов увеличило количество образования зародышей, а, следовательно, уменьшенило размеры наночастиц.

Синтез наночастиц FeCo, покрытых углеродом, реализован при помощи нового двухстадийного процесса, включающего в себя технику микроэмульсии и катализированного спиртом химического осаждения углерода из газовой фазы путем разложения этанола в атмосфере Ar+10%He.

Использование углерода в качестве немагнитного высокодиэлектрического материала в различных структурах, включая нанопокрытия [170–173], наностружки [174], нанотрубки [175, 176] и нановолокна [177, 178] вместе с мягкими ферромагнитными металлическими наноматериалами с целью увеличить радиопоглощающие свойства. Главным преимуществом использования гибридных диэлектрических магнитных материалов наноразмера было увеличение относительной комплексной проницаемости и диэлектрической проницаемости. Некоторые механизмы, которые повышают комплексную проницаемость, включая подавление вихревых токов, влияют на уменьшение обратного отражения и увеличение магнитокристаллической анизотропии, которое влияет на частоту резонанса. Также различные механизмы, такие как поляризация между магнитными и диэлектрическими фазами и естественная электронная релаксация диэлектрической фазы, повышают комплексную диэлектрическую проницаемость [170–180].

Существует множество способов синтезировать магнитные наночастицы покрытые углеродом, среди которых можно выделить дуговой разряд [173], гидротермальная [181], магнетронное и ионнолучевое совместное напыление [182], лазерный пиролиз органометаллических соединений [183] и методы распыления [184]. Многие из этих методов испытывают проблемы от таких недостатков, как неполное покрытие углеродом, низкая эффективность формирования графита и невозможность контроля размера наночастиц.

Для синтеза наночастиц сплава FeCo, защищенных углеродом, был использован двухстадийный процесс, включающий в себя синтез ядер магнитных наночастиц микроэмульсионным методом и дальнейшее образование углеродного покрытия с помощью метода химического осаждения из газовой фазы как эффективного способа контроля размера ядра и толщины покрытия, что дает возможность варьирования электромагнитных свойств материала [185]. На первом этапе, осаждение наночастиц идет внутри мицелл. Мицелла имеет форму сферы или цилиндра масла в воде (нормальная мицелла) или воды в масле (обратная мицелла), которая окружена слоем молекул ПАВ. Микроэмульсионный метод дает возможность контроля формы, размера и распределения по размерам наночастиц [186]. Для второго шага было использовано спиртовое каталитическое химическое осаждение из газовой фазы (СКХОиГФ) в качестве экономичного метода, использующего спирт в качестве прекурсора углерода, что дает возможность контроля толщины углеродного покрытия и высокий выход графитового углерода, благодаря присутствию водорода в реакционной среде [187, 188].

Гексагидрат хлорида железа (III) (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (%99+)), тетрагидрат ацетата кобальта (Co (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (%99+)) изооктан, 1-бутанол, борогидрид натрия (NaBH<sub>4</sub> (%99+)) и цетилтриметиламмониум брома (ЦТАБ) использованы без дополнительной очистки. Газообразный азот высокой чистоты (%99,99+) был использован для обеспечения бескислородной среды во время процедуры синтеза. Этанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), в качестве прекурсора углерода, и парафин использовались без дальнейшей очистки. Газ Ar+%10H<sub>2</sub> высокой чистоты (%99,99+) был использовались без дальнейшей для обеспечения бескислородной среды во время процесса роста графита. Наноинкапсулированные наночастицы FeCo были получены двухстадийным процессом: (1) синтез наночастиц FeCo с использованием микроэмульсии воды в масле (обратная мицелла) (2) покрытие углеродом наночастиц FeCo посредством СКХОиГФ метода.

Первые мягкие ферромагнитные наночастицы были получены с использованием четырехкомпонентной микроэмульсионной системы. Ключ к формированию микроэмульсии – это формирование прозрачного и термодинамически стабильного раствора, который формируется при конкретных соотношениях жидкой фазы/ПАВ/масляной фазы. Микроэмульсия 1 (МЭ1) и микроэмульсия 2 (МЭ2) были получены на базе четырехкомпонентной фазовой диаграммы: вода/ЦТАБ/1-бутанол/изооктан, которые описаны в другом источнике [167]. Наночастицы сплава Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub> были получены смешением равных объемов МЭ1 и МЭ2, содержащих соли металлов и осадителей соответственно. Молярное соотношение [вода]/[ПАВ] было принято равным 37. Также молярное соотношение [NaBH<sub>4</sub>]/[соли металлов] равно 2 для обеспечения восстановления до нулевой валентности всех солей металлов прекурсора. МЭ1 был перенесен в трехгорловую колбу с круглым дном, и далее к нему во время активного перемешивания с помощью капельной воронки в атмосфере азота добавили МЭ2. Черные осадки наночастиц сплава FeCo появились сразу же после перемешивания двух микроэмульсий. После 10 минут реакции, раствор был центрифугирован и промыт несколько раз в хлороформе, этаноле и ацетоне для удаления остаточных элементов. Наноинкапсулированные в углерод наночастицы FeCo были получены с помощью СКХОиГФ метода. Высушенный порошок FeCo загружался в кварцевую лодочку, которая помещалась в центр трубчатой печи (кварцевая трубка, Ø ~ 5 см). Далее, реакционная камера откачивалась ротационным насосом до 10<sup>-4</sup> Па и продуваласьAr+%10H<sub>2</sub> в течение нескольких минут, а потом была постепенно нагрета до 650 °С в атмосфере Ar+10%H<sub>2</sub> со скоростью газового потока в 200 см<sup>3</sup>/мин. В дальнейшем, путем барботирования Ar+10%H<sub>2</sub> со скоростью потока в 200 см<sup>3</sup>/мин через сосуд с этанолом, в реактор доставлялся этанол. Процесс покрытия наночастиц FeCo углеродом продолжался 3,5 ч, после чего система охлаждалась до комнатной температуры при потоке Ar со скоростью 500 см<sup>3</sup>/мин. Свежесинтезированные наночастицы FeCo и наночастицы ядро-оболочка FeCo@С перемешивались с парафином и загружались в литейную форму со стандартными размерами коаксиального волновода для изготовления композита с полимерной матрицей и 40 масс. % наночастиц.

На рисунке 7.5.7*а* и *b* представлены изображения ПЭМ и ПЭМВР (см. вставка в рис. 7.5.7*а*) и рисунок дифракции нанолуча (ДНЛ) синтезированных наночастиц соответственно. Из рисунка 7.5.7*а* очевидно, что синтезированные наночастицы сферической формы с узким распределением по размеру, показывающие дифракцию от (110), (200) и (211) плоскостей решетки (рис. 7.5.7*b*), что указывает на формирование одной кристаллической α-ОЦК структуры сплавов наночастиц FeCo. Средний размер наночастиц FeCo был определен в 9 нм изучением 50 микрофотографий ПЭМ. Сферическая форма наночастиц определяется природой использованного ПАВ (ЦТАБ) и дополнительного ПАВ (1-бутанола).

Глава 7



Рис. 7.5.7. *а* – ПЭМ и ПЭМВР (вставка) свежесинтезированных наночастиц FeCO; *b* – нанолучевая дифрактограмма наночастиц FeCo; *c* – ПЭМ-изображение наноструктуры ядро-оболочка FeCo@C; *d* – ПЭМВР-наночастицы ядро-оболочка FeCo@C; *e* – ДНЛ графитового покрытия; *g* – ЭДС-спектр свежесинтезированных наноинкапсулятов; *h* – РД картина порошков FeCo@C

Рисунок 7.5.7*с* и *d* представляет собой ПЭМ- и ПЭМВР-картины, синтезированных инкапсулированных в углерод наночастиц FeCo соответственно. Как видно из рисунка 7.5.7*d*, расстояние между основными плоскостями решетки около 0,2 нм, соответствующий плоскости (110) FeCo с  $\alpha$ -ОЦК типом решетки. Также, расстояние между лукообразными покрытиями, измеренное из рисунка ПЭМВР около 0,34 нм, что соответствует межрешеточному расстоянию с-оси в объемном кристалле графита. Статистический анализ 50 изображений ПЭМ показывает, что ядра практически сферические со средним размером около 10 нм и средняя толщина графитового покрытия около 4 нм. Рисунок 7.5.7*e* получен при помощи метода дифракции нанолуча (ДНЛ) и показывает структуру внутреннего ядра, как одного кристалла с дифракциями от (110), (200) и (211) плоскостей решетки. Картина кольца на рисунке 7.5.7*f* – это ДНЛ графитовой оболочки, который виден на заднем фоне рисунка 7.5.7*e* и показывает дифракцию от (002) и (100) графитовых плоскостей решетки.

ЭДС-анализ и РД-образца (рис. 7.5.7g и h) подтверждают формирование наноструктуры ядро-оболочка FeCo@C. Три главных пика (при  $2\theta = 44,83^{\circ}$ ; 65,32° и 84°) от (110), (200) и (211) плоскостей решетки α-ОЦК структурированного FeCo. Только один пик графита при  $2\theta = 26^{\circ}$  относится к графитовой плоскости (002). Очень трудно зафиксировать другие дифракционные пики графита из-за разрушения периодической структуры графита вдоль радиального направления. Также, присутствие множества дефектов решетки в результате большого изгиба и разрушения внешнего графитового покрытия усугубляет проблему. Нужно отметить, что есть два маленьких оксидных пика на дифрактограмме (при  $2\theta = 35,4^{\circ}$ ; 62,4°), указывающие на частичное окисление наночастиц FeCo, что можно приписывать к предшествующему оксидному слою вокруг ядра FeCo или окислению в результате лишь частичного покрытия некоторых ядер FeCo углеродом.

На рисунке 7.5.8 представлены кривые гистерезиса наночастиц FeCo и инапсулированных в углерод наночастиц FeCo при 298 К. Магнитные свойства наночастицFeCo и инкапсулированных в углерод наночастиц FeCo, а также средний диаметр и толщина покрытия углеродом наночастиц FeCo, приведены в таблице 7.5.2. Оба вида наночастиц FeCo показывают высокую коэрцитивность (H<sub>c</sub>) в 100 и 240 Э соответ-

ственно, что намного выше, чем для объемного сплава FeCo (~10 Э) [189], что объясняется их высокой магнитной анизотропией. Также, намагниченность насыщения обоих видов наночастиц FeCo ниже, чем значение у объемного (~240  $A \cdot M^2/\kappa r$ ). Инкапсулированные в углерод наночастицы FeCo имеют меньшее  $M_s$ , чем наночастицы FeCo, что объясняется присутствием немагнитного графитового покрытия вокруг наночастиц. Но коэрцитивность инкапсулированных в углерод наночастиц FeCo вдвое больше, чем у наночастиц FeCo.



Рис. 7.5.8. Петля гистерезиса для наночастиц FeCo и инкапсулированных в углерод наночастиц FeCo

Таблица 7.5.2

### Магнитные свойства наночастиц FeCo, средний диаметр и толщина покрытия инкапсулированных в углерод наночастиц FeCo и наночастиц FeCo

Образец	Средний диаметр	Средняя толщина	М <sub>s</sub> (А·м²/кг)	$H_{c}(\Theta)$
	FeCo (нм)	покрытия (нм)		
FeCo@C	10	4	40	240
FeCo	9	-	60	100

Комплексная диэлектрическая и магнитная проницаемости (включая реальную и мнимую части) материала играют важную роль в определении его радиопоглощающей способности. Рисунок 7.5.9*a* и *b* показывают реальную ( $\epsilon$ `) и мнимую ( $\epsilon$ ``) части комплексной проницаемости ( $\epsilon = \epsilon$ `- $i\epsilon$ ``) для обоих видов частиц нанокомпозитов (FeCo и FeCo@C) в парафиновой матрице.  $\epsilon$ `показывает накопленную через поляризационные механизмы энергию, а  $\epsilon$ `` представляет собой потерю энергии посредством механизмов релаксации.

Как видно из рисунка 7.5.9*а* и *b* значительное увеличение получено в обоих, реальной и мнимой, частях проницаемости посредством покрытия наночастиц углеродом.

В наночастицах FeCo, инкапсулированных в углерод, поляризация межфазных пространственных зарядов в ядро/оболочка создает наноразмерный конденсатор, который ведет к увеличению реальной части диэлектрической проницаемости. Также, для FeCo@C значение є`` выше, чем у наночастиц FeCo. Для наночастиц FeCo є`` практически постоянно и низко (около 0,2) между 2 и 18 ГГц.

Для FeCo@C є`` имеет значение 3,8 ввиду присутствия высокодиэлектрического углеродного покрытия и показывает большое изменение с 3,8 при 2 ГГц до 1 при 18 ГГц. На самом деле, механизмы релаксации, которые ответственны за диэлектрические потери будут подавлены увеличением частоты и, следовательно, коэффициент потерь диэлектрической проницаемости снижается. Установлены диапазоны частот, в которых диэлектрическая проницаемость показывает резонансные характеристики с высокими потерями (около 6 и 12 ГГц для є``), которые относятся к двум локальным минимумам для данных частотах на кривой є`.

Реальная (µ`) и мнимая (µ``) части комплексной магнитной проницаемости (µ = µ`-іµ``) для FeCo@C и наночастиц FeCo представлены на рисунке 7.5.9*c* и *d*. Реальная часть комплексной магнитной проницаемости µ` показывает накопленную, посредством переориентирования магнитных диполей по направлению магнитного поля, магнитную энергию, а мнимая часть µ`` – коэффициент магнитных потерь, который, в основном, получается, посредством ферромагнитного резонанса, магнитного гистерезиса, потерь на вихревые токи и смещения доменной стенки. Гистерезисные потери в основном вызываются временным отставанием между вектором намагниченности и внешнего магнитного поля, которое незначительно в слабом приложенном поле. Также, поскольку размер наночастиц лежит в диапазоне единичного домена, потери на вихревые токи и смещение доменных стенок не вносят вклада в энергетические потери. Таким образом, главным механизмом потерь является ферромагнитный резонанс.

Для наночастиц FeCo  $\mu$ ` уменьшается монотонно с 2,7 при 2 ГГц до 0,53 при 12 ГГц и увеличивается до 1,2 при 18 ГГц. Также,  $\mu$ `` для наночастиц FeCo показывает уменьшение во всем диапазоне частот с максимальным значением в 0,7 при 2 ГГц. Но абсолютные значения  $\mu$ ` и  $\mu$ `` для FeCo@C выше, чем для наночастиц FeCo, что может быть объяснено защитой магнитных свойств наночастиц FeCo углеродным покрытием при высоких частотах. В отличие от наночастиц FeCo, наноинкапсулированные показывают четкий пик с резонансными характеристиками в диапазоне частот эксперимента. В соответствии с уравнением [100]:

$$f_r = \gamma H_{eff} / 2\pi, \qquad (7.5.1)$$

где f<sub>r</sub> – частота ферромагнитного резонанса;  $\gamma$  – гиромагнитное соотношение (2,8 МГц/Э) и H<sub>eff</sub> =4K/3µ<sub>0</sub>M<sub>s</sub>. Константа анизотропии К для объемного сплава  $\alpha$ -FeCo около 10<sup>-6</sup> Дж/м<sup>3</sup> [190], следовательно, частота ферромагнитного резонанса должна быть в мегагерцовом диапазоне. Но для маленьких наночастиц (с размером d) эффективная анизотропия (K=K<sub>v</sub>+6K<sub>s</sub>/d), которая состоит из вклада объема (K<sub>v</sub>) и поверхности (K<sub>s</sub>), увеличивается и, следовательно, частота резонанса смещается в сторону больших частот по сравнению с объемным [179].

Таким образом, как видно из рисунка 7.5.9*d* частота ферромагнитного резонанса для FeCo@C около 5,3 ГГц, но для наночастиц FeCo вероятно ниже 2 ГГц. Для наночастиц FeCo главным механизмом потерь является потери на вихревых токах. Это согласуется с результатами анализа диэлектрической проницаемости. На самом деле, наночастицы FeCo могут создать проводящую сеть в парафиновой матрице и дать увеличение потерь на вихревых токах. Но для FeCo@C диэлектрическое покрытие предотвращает формирование таких проводящих сетей.



Рис. 7.5.9. Зависимость от частоты электромагнитных параметров для (наночастиц/наноинкапсулированных FeCo) парафиновых нанокомпозитов:

a – реальная диэлектрическая проницаемость; b – мнимая диэлектрическая проницаемость; c – реальная магнитная проницаемость; d – мнимая магнитная проницаемость; e – тангенс диэлектрических потерь;
 f – тангенс магнитных потерь

Как упоминалось ранее, мнимая часть диэлектрической и магнитной проницаемости относится к потерям электромагнитной энергии, но хороший радиопоглотитель — это тот, который может удовлетворить оба условия — показывать высокие мнимые части и низкие реальные части диэлектрической и магнитной проницаемости одновременно. Эта оценка дается двумя электромагнитными параметрами, называющимися тангенсами диэлектрических и магнитных потерь.

Рисунок 7.5.9*е* – это тангенс диэлектрических потерь (tan  $(\delta_e) = \epsilon$ ``/ $\epsilon$ `) для FeCo@C и наночастиц FeCo. Есть два пика тангенса  $(\delta_e)$  при 6 и 12 ГГц для FeCo@C, что указывает на двойной механизм диэлектрических потерь. Но для наночастиц FeCo график тангенса  $(\delta_e)$  не показывает никаких интервалов частот с высокими потерями, но есть один маленький пик на 11 ГГц. Рисунок 7.5.9*f* – тангенс магнитных потерь (tan  $(\delta_m) = \mu'/\mu$ ``) для FeCo@C и наночастиц FeCo. Для FeCo@C есть резонансный пик на 5,3 ГГц, который согласуется с рисунком 7.5.9*d* и является главным механизмом магнитных потерь в диапазоне частот эксперимента.

Для наночастиц FeCo график показывает максимальный тангенс магнитных потерь при 2 ГГц, который постепенно уменьшается с увеличением частоты. Как было отмечено ранее, возможный механизм магнитных потерь в наночастицах FeCo – потери на вихревых токах.

В соответствии с моделью линии передачи, потери отражения для поглотителя с металлическим покрытием и с толщиной (*d*) может быть смоделировано следующими уравнениями [191]:

$$RL = 20\log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|, \tag{7.5.2}$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r} \tanh\left(\frac{j2\pi f d}{c}\sqrt{\mu_r \varepsilon_r}\right)}.$$
 (7.5.3)

Здесь ( $\varepsilon = \varepsilon$ '-i $\varepsilon$ '') и ( $\mu = \mu$ '-i $\mu$ '') – комплексная диэлектрическая проницаемость и комплексная магнитная проницаемость;  $Z_{in}$  – полное входное сопротивление электромагнитной волны падающей по нормали к плоскости поглотителя; f – частота падающей волны; с – скорость света и  $Z_0$  – полное сопротивление свободного пространства.



Рис. 7.5.10. Зависимость потерь при отражении от частоты для нанокомпозитов с содержанием 40 масс. %:

*а* – FeCo@C и *b* – наночастиц FeCo при различных толщинах

Для дальнейших исследований свойства поглощения в СВЧдиапазоне RL были рассчитаны и продемонстрированы на рисунке 7.5.10. Влияние графитовой оболочки на поглощающие свойства четко видны из этого рисунка. Как показано на рисунке 7.5.10*a*, RL наноинкапсулированных FeCo увеличивается в сторону высоких частот с увеличением толщины поглотителя. Максимальный RL в -40 дБ получено для толщины 2,5 мм. Здесь два четких пика поглощения в каждой толщине, что указывает на оба, диэлектрический и магнитный, механизма потерь в FeCo@C, что согласуется с результатами из тангенсов диэлектрических и магнитных потерь. Также, оптимальный RL и эффективная ширина пропускания для FeCo@C приведены в таблице 7.5.3.

Таблица 7.5.3

Оптимальное RL и ширина полосы эффективного поглощения для нанокомпозитов содержащих 40 масс. % FeCo@C

Толщина образца	Максимальные RL	Ширина полосы	Ширина полосы
(мм)		(ГГц) (RL< -10 дБ)	(ГГц) (RL< -20 дБ)
2	-21	9,7	0,08
2,5	-40	13,4	2,8
3	-36	11,9	5,6
3,5	-28	10,5	2,7
4	-20	9,8	0,1

Как видно из таблицы, ширина пропускания (RL < -10 дБ), где поглощается 90 % падающей волны, является максимумом для толщины 2,5, который также имеет максимум RL в -40 дБ. Но для толщины 3 мм, ширина пропускания RL< -20 эквивалентна поглощению 99 % падающей волны и это максимум, равный около 5,6 ГГц. Также для всех толщин максимум RL превысило -20 дБ. Но для наночастиц FeCo (рис. 7.5.10*b*), максимум RL в -8 дБ был получен для толщины 2,5 мм. Также здесь нет никаких узкополосных пиков поглощения в диапазоне 2–18 ГГц (то есть резонанса). Видно, что толщина играет важную роль в определении поглощающих свойств ввиду её влияния на интерференцию волн, отражающихся от поглотитель/свободное пространство и поглотитель/металлическое покрытие.

В заключение, введение графитовой оболочки в структуру наночастиц FeCo увеличивает комплексную диэлектрическую проницаемость, магнитную проницаемость и тангенс-потерь материала и улучшает радиопоглощающие свойства в диапазоне 2–18 ГГц ввиду активации некоторых механизмов диэлектрических и магнитных потерь.

Микроэмульсионный метод обладает уникальными возможностями регулирования размеров в интервале 1–10 нм и формы наночастиц. Это достигается контролем молярного соотношения вода/ПАВ и молярной концентрацией солей металлов.

Двухстадийный синтез нанокомпозита FeCo/C этим методом, состоящий из получения наночастиц FeCo микроэмульсионным методом и последующего осаждения углерода из газовой фазы, позволяет получить на наночастицах FeCo равномерный по толщине слой углерода.

#### Заключение по химическим методам

Химические методы осаждения наночастиц металлов и сплавов дают возможность: формировать наноструктуры непосредственно из наночастиц в коллоидных растворах, в широких пределах варьировать размеры наночастиц, менять адсорбционную оболочку синтезированных наночастиц для защиты от окисления, воздействовать на электронные свойства наночастиц, контролировать процессы нуклеации и роста наночастиц для получения желательного состава и формы наночастиц, использовать многочисленные соединения металлов и сплавов. Этот метод не требует сложного оборудования. В настоящее время в мире активно развиваются химические методы синтеза наночастиц FeCo в водной или водно-органической среде при комнатной температуре или незначительном нагреве.

Тем не менее, большинство химических методов имеют некоторые ограничения: длительная продолжительность синтеза [192, 193], использование вредных химикатов, нежелательное содержание оксидов в финальном продукте [194], много факторов, влияющих на реакцию [195] (большое количество параметров реакции) и низкая намагниченность насыщения [192].

#### Список литературы к главе 7

1. Щука А. А. Наноэлектроника : учеб. пособие. 2-е изд. М. : БИНОМ, 2012. 342 с.

2. Sol-gel synthesis of Fe–Co nanoparticles and magnetization study / P. Nautiyal, Md. M. Seikh, O. I. Lebedev, A. K. Kundu // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 377. P. 402–405.

3. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in de-ionized water / K. H. Ang, I. Alexandrou, N. D. Mathur, G. A. J. Amaratunga, S. Haq // Nano-technology. 2004. Vol. 15. P. 520.

4. The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties / A. A. E. Gendy, E. M. M. Ibrahim, V. O. Khavrus, Y. Krupskaya, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Bu□chner, R. Klingeler // Carbon. 2009. Vol. 47. P. 2821.

5. Spaldin N. Magnetic Materials. Cambridge : Cambridge University Press, 2003.

6. Colossal Reduction in Curie Temperature Due to Finite-Size Effects in  $CoFe_2O_4$  Nanoparticles / V. L. Dominguez, J. M.Hernàndez, J.Tejada, R. F. Ziolo // Chem. Mater. 2013. Vol. 25, iss.. 6.

7. Size dependence of specific power absorption of  $Fe_3O_4$  particles in AC magnetic field / M. Ma, Y. Wu, J. Zhou, Y. Sun, Y. Zhang, N. Gu // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 268, 33.

8. Synthesis and characterization of NiMn2O4 nanoparticles using gelatin as organic precursor / J. M. A. Almeida, C. T. Meneses, A. S. de Menezes, R. F. Jardim, J. M. Sasaki // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P. 304–307.

9. Synthesis and characterization of  $NiAl_2O_4$  nanoparticles obtained through gelatin / N. A. S. Nogueira, E. B. da Silva, P. M. Jardim, J. M. Sasaki // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 4743–4746.

10. A.S. de Menezes, C.M.R. Remédios, J.M. Sasaki, L.R.D. da Silva, J.C. Goes, P.M. Jardim, M.A.R. Miranda. Sintering of nanoparticles of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using gelatin. J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1091–1094.

11. Synthesis and Characterization of  $Cr_2O_3$  Nanoparticles Obtained by Gelatin / A. M. L. Medeiros, M. A. R. Miranda, A. S. Menezes, P. M. Jardim, L. R. Silva, S. T. Gouveia, J. M. Sasaki // J. Metastable Nanocryst. Mater. 2004. Vol. 20. P. 399–406.

12. Grain Size Control of the Magnetic Nanoparticles by Solid State Route Modification / A. C. H. Barreto, V. R. Santiago, R. M. Freire, S. E. Mazzetto, J. M. Sasaki, I. F. Vasconcelos, J. C. Denardin, Giuseppe Mele, Luigi Carbone, P. B. A. Fechine // J. Mater. Eng. Perform. 2013. Vol. 22. P. 2073–2079.

13. Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // Acta Crystallogr. 1967. Vol. 22. P. 151.

14. DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS\*.\* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers / R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos // J. Appl. Crystallogr. 1995. Vol. 28. P. 366.

15. Bleicher L., Sasaki J. M., Santos C. O. P. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS // J. Appl. Crystallogr. 2000. Vol. 33. P. 1189.

16. Azaroff L.V. Elements of X-ray Crystallography. McGraw-Hill, USA, 1968.

17. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram Die verbreiterung der roentgeninterferenzlinien von aluminium- und wolframspaenen // Acta Metall. Mater. 1953. Vol. 1. P. 22–31.

18. Gonçalves N. S., Carvalho J. A., Lima Z. M. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening // J.M. Sasaki, Mater. Lett. 2012. Vol. 72. P. 36–38.

19. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods / A. K. Zak, W. H. Majid, M. E. Abd Abrishami, R. Yousefi // J. Solid State Chem. 2011. Vol. 13. P. 251–256.

20. Synthesis, calcination and characterization of Nanosized ceria powders by self-propagating room temperature method / B. Matovic, J. Dukic, B. Babic, D. Bucevac, Z. D. Mitrovic, S. Boskovic // Ceram. Int. 2013. Vol. 39. P. 5007.

21. Selective CO oxidation in  $H_2$  streams on CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility / J. L. Ayastuy, A. Gurbani, M. P. Gonzalez-Marcos, M. A. Gutierrez-Ortiz // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 1993.

22. Catalytic properties of cobalt and nickel ferrites dispersed in mesoporous silicon oxide for ethylbenzene dehydrogenation with  $CO_2$  / T. P. Braga, B. M. C. Sales, A. N. Pinheiro, W. T. Herrera, E. Baggio-Saitovitch, A. Valentini // Catal, Sci. Technol. 2011. Vol. 1. P. 1383.

23. Cullity B. D., Graham C. D. Introduction to Magnetic Materials. 2nd ed. IEEE Press Editorial Board, 2009. P. 141–142.

24. Kneller E. F., Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets // IEEE Trans. Magn. 1991. Vol. 27. P. 3588.

25. Luborsky F. E., Paine T. O. Coercive Force and Remanence of 25-A to 2000-A Diameter Cobalt, Iron, and Iron-Cobalt Alloy // J. Appl. Phys. 1960. Vol. 31. P. 68.

26. Exchange-spring behavior in nanopowders of  $CoFe_2O_4$ -CoFe<sub>2</sub> / J. M. Soares, F. A. O. Cabral, J. H. de Araújo, F. L. A. Machado // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. P. 072502.

27. Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы : учеб. пособие. 2-е изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. 365 с.

28. Electrochemical fabrication and magnetic properties of highly ordered silver–nickel core-shell nanowires / S. C. Lin, S. Y. Chen, Y. T. Chen, S. Y. Cheng // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 449. P. 232.

29. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition / A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett, J. M. Xu // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 1039.

30. Shima M., Hwang M., Ross C. A. Magnetic behavior of amorphous CoP cylinder arrays // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 3440.

31. Fabrication and magnetic properties of ordered 20 nm Co–Pb nanowire arrays / G. B. Ji, W. Chen, S. L. Tang, B. X. Gu, Z. Li, W. Y. Du // Solid State Commun. 2004. Vol. 130. P. 541.

32. Meng GW, Zhang LD. Autocatalytic redox fabrication and magnetic studies of Co-Ni-P alloy nanowire arrays / X. Y. Yuan, G. S. Wu, T. Xie, Y. Lin // Solid State Commun. 2004. Vol. 130. P. 429.

33. Schmitt A. L., Higgins J. M., Jin S. Chemical Synthesis and Magnetotransport of Magnetic Semiconducting  $Fe_{1-x}Co_xSi$  Alloy Nanowires // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 810. 34. Magnetite (Fe3O4) Core-Shell Nanowires: □ Synthesis and Magnetoresistance / D. Zhang, Z. Liu, S. Han, B. Li, M. P. Stevart, et al. // Nano Lett. 2004. Vol. 4. P. 2151.

35. Experimental band gap and core-hole electron interaction in epitaxial C<sub>60</sub> films / R. Schwedhelm, L. Kipp, A. Dallmeyer, M. Skibowski // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 13176.

36. Oxidized Thin Films of  $C_{60}$ : A New Humidity-Sensing Material / A. P. Saab, M. Laub, V. I. Srdanov, G. D. Strucky // Adv. Mater. 1998. Vol. 10. P. 462.

37. Synthesis of highly ordered Iron/Cobalt nanowire arrays in AAO templates and their structural properties / Z. Luo, Y. Fang, X. Zhou, J. Yao // Mater. Chem. Phys. 2008. Vol. 107. P. 91.

38. Fabrication of integrated arrays of ultrahigh density magnetic nanowires on glass by anodization and electrodeposition / S. Z. Chu, S. Inoue, R. Wada, K. Kurashima // Electrochim Acta. 2005. Vol. 51. P. 820.

39. Pruneanu S., Olenic L. Al-Said SAF et al. Template and template-free preparation of one-dimensional metallic nanostructures // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45. P. 3151.

40. Fabrication and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>Co<sub>7</sub> alloy nanowire arrays / W. Yang, C. Cui, J. Sun, W. Baoli // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45. P. 1523.

41. PEG-directed hydrothermal synthesis of alumina nanorods with mesoporous structure via AACH nanorod precursors / Z. F. Zhu, H. J. Sun, H. Liu, et al. // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45. P. 1130.

42. The growth and characterisation of  $Ni_5Zn_{21}$  dendrites / L. Qin, J. Zhang, T. H. Shen et al. // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45. P. 1130.

43. Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition / L. C. Tien, S. J. Pearton, D. P. Norton et al. // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. P. 6925.

44. Electrochemical fabrication and magnetic properties of Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> alloy nanowire array / J. Yang, C. Cui, W. Yang, B. Hu, J. Sun // J. Mater. Sci. 2011. Vol. 46. P. 2379.

45. A new kind of mesoporous  $Fe_7Co_3$ /carbon nanocomposite and its application as magnetically separable adsorber / Z. Wang, X. Liu, Lv. Minfeng, J. Meng // J. Mater. Lett. 2010. Vol. 64. P. 1219–1221.

46. Tian M. B. Magnetic Materials. Tsinghua University Press, Beijing, China, 2001.

47. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // Nature. 2006. Vol. 442. P. 282–286.

48. Wu J., Pisula W., Müllen K. Graphenes as potential material for electronics // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 718–747.

49. Graphene and grapheme oxide: synthesis, properties, and applications / Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3906–3924.

50. FeCo-N-x embedded graphene as high performance catalysts for oxygen reduction reaction / X. Fu, Y. Liu, X. Cao, J. Jin, Q. Liu, J. Zhang // Appl. Catal. B Environ. 2013. Vol. 130. P. 143–151.

51. Graphene-nickel composites / D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 273. P. 484–490.

52. Compton O. C., Nguyen S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials // Small. 2010. Vol. 6. P. 711–723.

53. A facile onestep solvothermal synthesis of graphene/rod-shaped TiO2 nanocomposite and its improved photocatalytic activity / P. Dong, Y. Wang, L. Guo, B. Liu, S. Xin, J. Zhang, Y. Shi, W. Zeng, S. Yin // Nanoscale. 2012. Vol. 4. P. 4641–4649.

54. Graphene oxide–Fe2O3 hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants / S. Guo, G. Zhang, Y. Guo, J. C. Yu // Carbon. 2013. Vol. 60. P. 437–444.

55. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper / H. Chen, M. B. Müller, K. J. Gilmore, G. G. Wallace, D. Li // Adv. Mater. 2008. Vol. 20. P. 3557–3561.

56. Covalently synthesized graphene oxide-aptamer nanosheets for efficient visible-light photocatalysis of nucleic acids and proteins of viruses / X. Hu, L. Mu, J. Wen, Q. Zhou // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 2772–2781.

57. Construction of 3D electrochemically reduced graphene oxide-silver nanocomposite film and application as nonenzymatic hydrogen peroxide sensor / B. Zhao, Z. Liu, W. Fu, H. Yang // Electrochem. Commun. 2013. Vol. 27. P. 1–4.

58. A method for the production of reduced grapheme oxide using benzylamine as a reducing and stabilizing agent and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection / S. Liu, J. Tian, L. Wang, X. Sun // Carbon. 2011. Vol. 49. P. 3158–3164. 59. A facile and novel synthesis of Ag-graphenebased nanocomposites / R. Pasricha, S. Gupta, A. K. Srivastava // Small. 2009. Vol. 5. P. 2253–2259.

60. Graphene-adsorbed Fe, Co, and Ni trimmers and tetramers: structure, stability, and magnetic moment / H. Johll, J. Wu, S. W. Ong, H. C. Kang, E. S. Tok // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 205408.

61. A functionalized graphene oxide-iron oxide nanocomposite for magnetically targeted drug delivery, photothermal therapy, and magnetic resonance imaging / X. Ma, H. Tao, K. Yang, L. Feng, L. Cheng, X. Shi, Y. Li, L. Guo, Z. Liu // Nano Res. 2012. Vol. 5. P. 199–212.

62. Interaction of magnetic transition metal dimers with spin-polarized hydrogenated graphene / S. W. Ong, J. Wu, A. Z. H. Thong, E. S. Tok, H. C. Kang // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. P. 1-12.

63. A facile approach to the synthesis of highly electroactive Pt nanoparticles on graphene as an anode catalyst for direct methanol fuel cells / Y.-G. Zhou, J.-J. Chen, F.-b. Wang, Z.-H. Sheng, X.-H. Xia // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 5951–5953.

64. Electrochemical coreduction synthesis of graphene/Au nanocomposites in ionic liquid and their electrochemical activity / C. Fu, Y. Kuang, Z. Huang, X. Wang, N. Du, J. Chen, H. Zhou // Chem. Phys. Lett. 2010. Vol. 499. P. 250–253.

65. Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films / C. Liu, K. Wang, S. Luo, Y. Tang, L. Chen // Small. 2011. Vol. 7. P. 1203–1206

66. One-step electrodeposition synthesis of silver-nanoparticle-decorated graphene on indium-tin-oxide for enzymeless hydrogen peroxide detection / A. M. Golsheikh, N. M. Huang, H. N. Lim, R. Zakaria, C.-Y. Yin // Carbon. 2013. Vol. 62. P. 405–412.

67. Electrodeposition of graphene layers doped with BrI center dot nsted acids / S. Lee, M. S. Cho, H. Lee, L. S. Pu, Y. Lee // J. Mater. Sci. 2013. Vol. 48. P. 6891–6896.

68. Electrodeposition of platinum nanoparticles on polypyrrolefunctionalized graphene / W. Zhao, X. Zhou, Z. Xue, B. Wu, X. Liu, X. Lu // J. Mater. Sci. 2013. Vol. 48. P. 2566–2573.

69. Soft magnetic properties and high-frequency characteristics in FeCo-Si/native-oxide multilayer films / H. Zuo, S. Ge, Z. Wang, Y. Xiao, D. Yao // IEEE T. Magn. 2008. Vol. 44. P. 3111–3114.

70. Effect of magnetic anisotropy on soft magnetization of Fe, Fe50Co50 and Fe70Co30 films / T. Nozawa, F. Morimoto, R. Harazono, A. Otani, N. Nouchi // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 284. P. 342–351.

71. Synthesis, nanostructure and magnetic properties of FeCo-reduced graphene oxide composite films by one-step electrodeposition / D. Cao, H. Li, Z. Wang, J. Wei, J. Wang, Q. Liu // Thin Solid Films. 2015. Vol. 597, 1–6.

72. Improved synthesis of graphene oxide / D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 4806–4814.

73. Fluorescent graphene oxide composites synthesis and its biocompatibility study / G. Xie, J. Cheng, Y. Li, P. Xi, F. Chen, H. Liu, F. Hou, Y. Shi, L. Huang, Z. Xu // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 9308–9314.

74. Tang B., Guoxin H., Gao H. Raman spectroscopic characterization of graphene // Appl. Spectrosc. Rev. 2010. Vol. 45. P. 369–407.

75. Raman spectroscopy in graphene / L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus // Phys. Rep. 2009. Vol. 473. P. 51–87.

76. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 53. P. 1126–1130.

77. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene / D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 238–242.

78. Raman spectrum of graphene and graphene layers / A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novose-lov, S. Roth // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 187401.

79. TiO2 nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants / G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang // Carbon. 2011. Vol. 49. P. 2693–2701.

80. High-throughput solution processing of large-scale grapheme / V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, R. B. Kaner // Nat. Nanotechnol. 2009. Vol. 4. P. 25–29.

81. Photothermally enhanced drug delivery by ultrasmall multifunctional FeCo/graphitic shell nanocrystals / S. P. Sherlock, S. M. Tabakman, L. Xie, H. Dai // ACS Nano. 2011. Vol. 5. P. 1505–1512.

82. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 1558–1565.

83. Direct electrodeposition of graphene from aqueous suspensions / M. Hilder, B. Winther-Jensen, D. Li, M. Forsyth, D. R. MacFarlane // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. P. 9187–9193.

84. Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers / I. Calizo, A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. Lau // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 2645–2649.

85. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets / K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'Homme, I. A. Aksay, R. Car // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 36–41.

86. Kittel C. On the gyromagnetic ratio and spectroscopic splitting factor of ferromagnetic substances // Phys. Rev. 1949. Vol. 76. P. 743.

87. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 431 с.

88. Губин С. П. Что такое наночастицы? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Рос. Хим. Журнал. 2000. Т. LIV, № 6. С. 23–31.

89. Lui A. H., Saeabas E. L., Schuth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 1222

90. Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates / Yong Yang, Caing Xu, Xogxin Xia, Tao Wang, Fachen Li // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 493. P. 549.

91. Magnetic and microwave properties of cobalt nanoplatelets / J. G. Li, J. J. Huang, Y. Qin, F. Ma // Mater. Sci. Eng. B. 2007. Vol. 138. P. 199.

92. Kodama R. H. Magnetic nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 1999. Vol. 200. P. 359.

93. Tang X., Hu K. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of Fe-doped zinc oxide coated barium ferrite composites // Mater. Sci. Eng. B. 2007. Vol. 139. P. 119.

94. Bertotti G. Physical interpretation of eddy current losses in ferromagnetic materials. I. Theoretical considerations // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. P. 2110.

95. Aharoni A. Exchange resonance modes in a ferromagnetic sphere // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. P. 7762.

96. Analyses on double resonance behavior in microwave magnetic permeability of multiwalled carbon nanotube composites containing Ni catalyst / F. Wen, H. Yi, L. Qiao, H. Zheng, D. Zhou, F. Li // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 042507.

97. Microwave magnetic properties of  $Co_{50}/(SiO_2)_{50}Co_{50}/(SiO_2)_{50}$  nanoparticles / M. Wu, Y. D. Zhang, S. Hui, T. D. Xiao, S. Ge, W. A. Hines, J. I. Budnick, G. W. Taylor // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 4404.

98. Microstructure and microwave absorption properties of carbon-coated iron nanocapsules / X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, B. Lv. J. P. Lei, C. J. Choi // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 5383.

99. Leslie-Pelecky D. L., Rieke R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 1770.

100. Kittel C. On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption // Phys. Rev. 1948. Vol. 73. P. 155.

101. Absorption of Microwaves in La1-xSrxMnO3 Manganese Powders over a Wide Bandwidth / C. Li, G. G. Hu, H. D. Zhou, X. J. Fan, X. G. Li // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 5512.

102. Sau T., Rogach A. L. Nonspherical noble metal nanoparticles: colloidchemical synthesis and morphology control // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 1781.

103. Large-Scale Controlled Synthesis of FeCo Nanocubes and Microcages by Wet Chemistry / X.-W. Wei, G.-X. Zhu, Y-J. Lui, Y.-H. Ni, Y. Song, Z. Xu // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 6248.

104. Cubic Silica-Coated and Amine-Functionalized FeCo Nanoparticles with High Saturation Magnetization / A. G. Kolhatkar, I. Netkrashevich, D. Livinov, R. C. Willson, T. R. Lee // Chem. Mater. 2013. Vol. 25. P. 1092

105. Morphological alteration and exceptional magnetic properties of airstable FeCo nanocubes prepared by a chemical reduction method / K. Chkrasombat, P. Harding, S. Pinitsoontorn, S. Maensiri // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. Vol. 369. P. 228–233.

106. Kuhrt C., Schultz L. Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed FeCo and FeNi // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. P. 6588.

107. Morphological alteration and exceptional magnetic properties of airstable FeCo nanocubes prepared by a chemical reduction method / K. Chokprasombat, P. Harding, S. Pinitsoontorn, S. Maensiri / Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. Vol. 369. P. 228–233.

108. Synthesis of FeCo-reduced graphene oxide composite and its magnetic and adsorption properties / X. Fan, H. Gao, X. Kou, B. Zhang, S. Wang // Materials Research Bulletin. 2015. Vol. 65. P. 320–324.

109. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 1339.

110. A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide–Fe3O4 hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution / G. Q. Xie, R. X. Xi, H. Y. Liu, E. J. Chen, L. Huang, Y. J. Shi,

E. P. Hou, Z. Z. Zeng, C. W. Shao, J. Wang // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22.
P. 1033–1039.

111. Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties / X. Sun, J. He, G. Li, J, Tang, T. Wang, Y. X. GuO, H. R. Xue // J. Mater. Chem. C. 1. 2013. P. 765.

112. Cation migration and magnetic ordering in spinel CoFe2O4 powder: micro-Raman scattering study / T. Yu, Z. X. Shen, Y. Shi, J. Ding // J. Phys. Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 1613.

113. Structural Investigation of  $MFe_2O_4(M = Fe, Co)$  Magnetic Fluids / G. V. M. Jacintho, A. G. Brolo, P. Corio, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubim // J. Phys. Chem. C 113. 2009. P. 7684–7691.

114. Dave S. R., Gao X. Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology // WIREs Nanomed Nanobiotechnol. 1. 2009. P. 583.

115. The effect of particle size on the characteristics of FeCo nanoparticles / M. Hesani, A. Yazdani, B. A. Ravan, M. Ghazanfari // Solid State Commun. 2010. Vol. 150. P. 594.

116. Surface Spin Disorder in  $NiFe_2O_4$  Nanoparticles / R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff jr., S. Foner // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 394.

117. Epitaxy of MgO magnetic tunnel barriers on epitaxial grapheme / F. Godel, E. Pichonat, D. Vignaud, H.Majjad, D.Metten, Y.Henri, S. Berciaud, J. E. Dayen, D. Helly // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. P. 475708.

118. Synthesic of high magnetization Fe and Co nanoparticles by high temperature chemical reduction / B. Kandapallil, R. E. Colborn, P. J. Bonitatibus, F. Johnson // Journal of Magnetic Materials. 2015. Vol. 378. P. 535–538.

119. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles / F. Fievet, J. P. Lagier, B. Lin, B. Beaudoin, M. Figlarz // Solid State Ionics. 1989. Vol. 32 (33). P. 198.

120. Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols / G. Viau, P. Toneguzzo, A. Pierrard, O. Acher, F. F. Vincent, F. Fievet // Scripta Mater. 2001. Vol. 44. P. 2263.

121. Preparation and microwave characterization of spherical and monodisperse  $Co_{20}Ni_{80}$  particles / G. Viau, F. Ravel, O. Acher, F. F. Vincent, F. Fievet // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. P. 6570. 122. Designed synthesis of cobalt and its alloys by polyol process / R. J. Joseyphus, T. Matsumoto, H. Takahashi, D. Kodama, K. Tohji, B. Jeyadevan // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180. P. 3008.

123. Role of polyol in the synthesis of Fe particles / R. Justin Joseyphus, D. Kodama, T. Matsumoto, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 310. P. 2393.

124. Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties / R. J. Joseyphus, K. Shinoda, D. Kodama, B. Jeyadevan // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 123. P. 487.

125. Size and shape effects on the order-disorder phase transition in CoPt nanoparticles / D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Langlois, Y. Le Bouar, N. Braidy, A. Loiseau // Nat. Mater. 2009. Vol. 8. P. 940.

126. Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close-Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity / Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J. Piquemal, G. Viau // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. P. 1971.

127. Preparation, Characterization, and Magnetic Properties of Fe-Based Alloy Particles with Elongated Morphology / N. O. Nún<sup>\*</sup> ez, P. Tartaj, M. P. Morales, R. Pozas, M. Ocan<sup>\*</sup> a, C. J. Serna // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 3558.

128. Magnetic–Noble Metal Nanocomposites with Morphology-Dependent Optical Response / N. Pazos-Pérez, Y. Gao, M. Hilgendorff, S. Irsen, J. Pérez-Juste, M. Spasova, M. Farle, L. M. Liz-Marzán, M. Giersig // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 4415.

129. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? / Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak // Angew. Chem. Int. Ed. 48. 2009. P. 60.

130. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver / B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 454.

131. Sun Y., Xia Y. Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 833.

132. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals / A. R. Tao, S. Habas, P. Yang // Small. 2008. Vol. 4. P. 310.

133. Gold Nanocages: Engineering Their Structure for Biomedical Applications / J. Chen, B. Wiley, Z. Li, D. Campbell, F. Saeki, H. Cang, L. Au, J. Lee, X. Li, Y. Xia // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 2255.

134. Growth of Magnetic Nanowires and Nanodumbbells in Liquid Polyol / D. Ung, Y. Soumare, N. Chakroune, G. Viau, M. J. Vaulay, V. Richard, F. Fievet // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 2084.

135. Chemical Synthesis of Sub-micrometer- to Nanometer-Sized Magnetic FeCo Dice / D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R. J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji, B. Jeyadevan // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 3154.

136. Synthesis of Fe-Co Alloy Particles by Modified Polyol Process / D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji // IEEE Trans. Magn. 2006. Vol. 42. P. 2796.

137. Huba Z. J., Carroll K. J., Carpenter E. E. Synthesis of high magnetization FeCo alloys prepared by a modified polyol process // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, 07B514.

138. Karipoth P., Thirumurugan A., Joseyphus R. J. Synthesis and magnetic properties of flower-like FeCo particles through a one pot polyol process // J. of Colloid and Interface Sci., 2013.

139. 3-D flower like FeCo alloy nanostructures assembled with nanotriangular prism: Facile synthesis, magnetic properties, and effect of NaOH on its formation / M. Y. Rafique, L. Pan, M. Z. Iqbal, Qurat-ul-ain Javed, H. Qiu, Rafi-uddin, M. H. Farooq, Z. Guo // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 550. P. 423.

140. Flower-like hierarchical nickel microstructures: Facile synthesis, growth mechanism, and their magnetic properties / H. Chen, C. Xu, C. Chen, G. Zhao, Y. Liu. // Mater. Res. Bull. 2012. Vol. 47. P. 1839.

141. Synthesis, characterization and electromagnetic properties of  $Fe_{1-x}Co_x$  alloy flower-like microparticles / S. J. Yan, L. Zhen, C. Y. Xu, J. T. Jiang, W. Z. Shao, J. K. Tang // J. Magn. Magn. Mater. 2011. Vol. 323. P. 515.

142. Sundar R. S., Deevi S. C. Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties // Int. Mater. Rev. 2005. Vol. 50. P. 157.

143. Structural and magnetic characteristics of monodispersed Fe and oxidecoated Fe cluster assemblies / D. L. Peng, T. Hihara, K. Sumiyama, H. Morikawa // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. P. 3075.

144. Cullity B. D. Introduction to Magnetic Materials, Addison Wesley publications, 1972. P. 243.

145. Synthesis of air stable FeCo nanoparticles / V. Tzitzios, G. Basina, D. Niarchos, Wanfeng Li, G. Hadjipanayis // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, 07A313.

146. Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles / C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret // Nat. Mater. 2005. Vol. 4. P. 750. 147. Large-scale synthesis of high moment FeCo nanoparticles using modified polyol synthesis / M. Zamanpour, Y. Chen, B. Hu, K. Carroll, Z. J. Huba, E. E. Carpenter, et al. // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111, № 7. P. 07B528-1– 07B528-3.

148. Synthesis and magnetic properties of platelet Fe– Co particles / H. Hiyama, D. Kodama, T. Matsumoto, K. Shinoda, R. Kasuya, J. Balachandran // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107, no. 9. P. 09A329-1–09A3293.

149. High Magnetic Moment of FeCo Nanoparticles Produced in Polyol Medium / K. Zehan, R. Bez, J. Moscovici, F. Mazaleyrat, N. Mliki, L.Bessais // IEEE Transactions of Magnetics, Col. 50. 2014. №4.

150. One-pot synthesis of high magnetization air-stable FeCo nanoparticles by modified polyol method / M. Abbas, M. N. Islam, B. P. Rao, T. Ogawa, M. Ta-kahashi, C. Kim // Mater. Lett. 2013 (Jan.). Vol. 91. P. 326–329.

151. Magnetic properties of ferrite-titanate nanostructured composites synthesized by the polyol method and consolidated by spark plasma sintering / U. Acevedo, T. Gaudisson, R. O. Zempoalteca, S. Nowak, S. Ammar, R. Valenzuela // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113, no. 17. P. 17B519-1–17B519-3.

152. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2, no. 2. P. 65–71.

153. Weiss P., Forrer R. La saturation absolue des ferromagnétiques et les lois d'approche en fonction du champ et de la température // Ann. Phys. 1929. Vol. 12, no.10. P. 279–374.

154. Functionalization of FeCo alloy nanoparticles with highly dielectric amorphous oxide coatings / Q. Nguyen, C. N. Chinnasamy, S. D. Yoon, S. Sivasubramanian, T. Sakai, A. Baraskar, et al. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 07D532.

155. Morphology Control of FeCo Alloy Particles Synthesized by Polyol Process / D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Sato, K. Tohji, B. Jeyadevan // AIP Conf. Proc. 2007. Vol. 898. P. 126.

156. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 36. R167.

157. Santosh K. P.,Bahadur. Shape controlled synthesis of iron–cobalt alloy magnetic nanoparticles using soft template method // Matt. Lett. 2010. Vol. 64. P. 1127.

158. Fievet F., Lagier J. P., Figlarz M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process // MRS Bull. 1989. P. 29–34.

159. Suresh G., Saravanan P., Rajan Babu D. Synthesis of Fe-Co Nanobars Using Sodium Sulfite Assisted Polyol Process and their Structural and Magnetic Studies // J. Nan. Research. 2011. Vol. 15. P. 21.

160. Patnaik P. A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances. New Jersey : Wiley, 2007.

161. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe2B Powders / G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis // Inorg. Chem. 1995. Vol. 34. P. 28.

162. Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю. Д. Третьякова. 2-е изд., исправ. и доп. М. : Физматлит, 2009. 368 с.

163. Neiderberger M., Garnweitner G. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synhesis of Metal Oxide Nanoparticles // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 7282–7302.

164. Destr'ee C., Nagy J. B. Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions // Advances in Colloid and Interface Science. 2006. Vol. 123–126. P. 353–367.

165. L'opez-Quintela M. A. Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 8, no. 2. P. 137–144.

166. Shokuhfar A., Afghahi S. S. S. Size Controlled Synthesis of FeCo Alloy Nanoparticles and Study of the Particle Size and Distribution Effects on Magnetic Properties // Advances in Material Science and Engineering, 2014.

167. Wang C. C., Chen D. H., Huang T. C. Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions // Colloids and Surfaces A. 2001. Vol. 189, no. 1–3. P. 145–154.

168. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions / M. A. L'opez-Quintela, C. Tojo, M. C. Blanco, L. G. Rio, J. R. Leis // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2004. Vol. 9, no. 3-4. P. 264–278.

169. Carrey J., Mehdaoui B., Respaud M. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic singledomain nanoparticles: application to magnetic hyperthermia optimization // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 109, no. 8, Article ID 083921.

170. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles / X. G. Liu, Z. Q. Ou, D. Y. Geng, Z. Han, J. J. Jiang, W. Liu, Z. D. Zhang // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 891–897.

171. Full X–Ku band microwave absorption by Fe(Mn)/Mn7C3/C core/shell/shell structured nanocapsules / X. Liu, S.W. Or, S. L. Ho, C. C. Cheung,

C. M. Leung, Z. Han, D. Geng, Z. Zhang // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 9071–9075.

172. High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles / Q. Liu, B. Cao, C. Feng, W. Zhang, S. Zhu, D. Zhang // Compos. Sci. Technol. 2012. Vol. 72. P. 1632–1636.

173. Magnetic and microwave-absorption properties of graphite-coated (Fe,Ni) nanocapsules / Z. Xie, D. Geng, X. Liu, S. Ma, Z. J. Zhang // Mater. Sci. Technol. 2011. Vol. 27. P. 607–614.

174. Yang Y., Qia S., Wang J. Preparation and microwave absorbing properties of nickel-coated graphite nanosheet with pyrrole via in situ polymerization // J. Alloys. Compd. 2012. Vol. 520. P. 114–121.

175. Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co-filled carbonnanotubes / D. L. Zhao, J. M. Zhang, X. Li, Z. M. Shen // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 505. P. 712–716.

176. Zhao D. L., Li X., Shen Z. M. Preparation and electromagnetic and microwave absorbing properties of Fe-filled carbonnanotubes // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 471. P. 457–460.

177. Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite / Yuzun Fan, Haibin Yang, Xizhe Liu, Hongyang Zhu, Guangtian Zou // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 461. P. 490–494.

178. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance / T. Zhang, D. Huang, Y. Yang, F. Kang, J. Gu // Mater. Sci. Eng.: B. 2013. Vol. 178, 1–9.

179. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles / B. Lu, X. L. Dong, H. Huang, X. F. Zhang, X. G. Zh, J. P. Lei, J. P. Sun // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P. 1106–1111.

180. Synthesis and enhanced microwave absorption properties of Ni@Ni2O3 core-shell particles / B. Wang, J. Zhang, T. Wang, L. Qiao, F. Li // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 567. P. 21–25.

181. Wang Z., Xiao P., He N. Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by ahydrothermal reaction // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 3277–3284.

182. Singh A., Lavigne P. Deposition of diamond-like carbon films by low energy ion beam and dc magnetron sputtering // Surf. Coat. Technol. 1991. Vol. 47. P. 188–200.

183. Parametric studies on iron–carbon composite nanoparticles synthesized by laser pyrolysis for increased passivation and high iron content / F. Dumitrache,

I. Morjan, C. Fleaca, R. Birjega, E. Vasile, V. Kuncser, R. Alexandrescu // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 5265–5269.

184. Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by spray pyrolysis of iron carbonyl and ethanol / F. Yu, J. N. Wang, Z. M. Sheng, L. F. Su // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 3018–3021.

185. Afghahi S. S. S., Shokuhfar A. Two step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core–shell nanostructure // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. Vol. 370. P. 37–44.

186. Destrée C., Nagy J. B. Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 123. P. 353–367.

187. Ortega-Cervantez G., Rueda-Morales G., Lo'pez O. Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol // J. Microelectr. J. 2005. Vol. 36. P. 495–498.

188. High quality double wall carbon nanotubes with a defined diameter distribution by chemical vapor deposition from alcohol / A. Grüneis, M. H. Rümmeli, C. Kramberger, A. Barreiro, T. Pichler, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, T. Gemming, B. Büchner // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 3177–3182.

189. Sourmail T. Near equiatomic FeCo alloys: constitution, mechanical and magnetic properties // Prog. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 816–880.

190. Liu X., Morisako A. Soft magnetic properties of FeCo films with high saturation magnetization // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 07E726.

191. Naito Y., Suetake K. Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics // IEEE Trans. Microwave Theory Technol. 1971. Vol. 19. P. 65–72.

192. Preparation of magnetic FeCo nanoparticles by coprecipitation route / S. J. Shin, Y. H. Kim, C. W. Kim, H. G. Cha, Y. J. Kim, Y. S. Kang // Curr. Appl. Phys. 2007. Vol. 7. P. 404–408.

193. Control of crystallite orientation and size in Fe and FeCo nanoneedles / R. Mendoza-Reséndez, C. Luna, E. D.Barriga-Castro, P. Bonville, C. J. Serna // Nanotechnology. 2012. Vol. 23.

194. A facile synthetic route toward air-stable magnetic nanoalloys with Fe– Ni/Fe–Co core and iron oxide shell / A. P. Douvalis, R. Zboril, A. B. Bourlinos, J. Tucek, S. Spyridi, T. Bakas // Journal of Nanoparticle Research. 2012. Vol. 14. P. 1130–1132.

195. Synthesis of nano-sized Fe–Co alloy powders by chemical solution mixing of metal salts and hydrogen reduction (CSM-HR) / B.-H. Lee, Y. J. Lee, K. H. Min, D.-G. Kim, Y. D. Kim // Materials Letters. 2005. Vol. 59. P. 3156–3159.

## Глава 8

# СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ FeCo/C

# 8.1. Методика синтеза нанокомпозитов FeCo/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева

Для изготовления нанокомпозита FeCo/C выбран полиакрилонитрил, имеющий структуру длинных цепей макромолекул, переплетающихся между собой и способных легко образовывать сшитую пространственную структуру, а также химически взаимодействовать с соединениями металлов, образуя комплексы, позволяющие равномерно распределять металл в объеме полимера, а также затрудняющие диффузию и объединение атомов металлов.

При термической обработке в ПАН образуется полисопряженная система связей, обеспечивающая термическую устойчивость пиролизованной формы полимера до 300 °C. Полимерная цепь ПАН представляет собой углеводородную цепь с боковыми нитрильными группами, за счет которых могут осуществляться межмолекулярные сшивки и взаимодействие с соединениями металлов. За счет наличия у атома азота пяти электронов на внешней оболочке, из которых во взаимодействии с углеродом задействовано только три, переходные металлы группы железа (Fe, Co, Ni) за счет высоких координационных чисел способны образовывать комплексы с нитрильными группами полимера. В работе использован полиакрилонитрил с молекулярной массой 150–200 тыс. ат. ед.

Для анализа влияния различных факторов технологического процесса синтеза и физико-химических свойств солей металлов в качестве исходных были выбраны два соединения железа различной валентности: ацетилацетонат железа ( $C_{15}H_{21}FeO_6$ ) (Fe<sub>au,au</sub>) (Fe<sup>+3</sup>), ферроцен (Fe(CH<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (Fe<sup>+2</sup>)

(XЧ), а также ацетат кобальта четырехводный (Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) (Co<sub>ац</sub>) (XЧ). В качестве растворителя использовался диметилформамид (XЧ).

Прекурсоры нанокомпозитов готовили путем растворения в ДМФА ПАН и соединений металлов:  $Co_{au}$ ,  $Fe_{au,au}$  или  $Fe_{\phi}$ . Пленки прекурсоров получали из совместного раствора в ДМФА ПАН, ацетата кобальта и ацетилацетоната железа или ферроцена с последующим удалением растворителя при T = 70 °C в процессе сушки прекурсора в термошкафу в течение 8 часов. Схема процесса синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo на основе ПАН приведена на рисунке 8.1.1.



Рис. 8.1.1. Схема процесса получения металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C на основе ПАН

С целью равномерного распределения металла в полимере приготавливался совместный раствор ПАН, солей железа и кобальта в диме-
тилформамиде. Сначала растворялся ПАН в ДМФА, так как этот процесс более длительный (~ 3 ч), что определяется высокой молекулярной массой полимера. Затем добавлялись соли металлов и путем периодического перемешивания вручную и подогрева раствора до температуры 50 °C в термошкафу в течение 2 ч получали совместный раствор. Концентрация ПАН в растворе составляла 5 масс. %, концентрация металлов – 10– 50 масс. % от массы ПАН, соотношение массы металлов Fe:Со составляло 1:3, 1:1, 3:1. Выбор данных соотношений определяется наличием на фазовой диаграмме стабильного сплава FeCo и метастабильных фаз FeCo<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Co. Металл вводился в виде солей, поэтому расчет производился по металлу.

Готовые растворы  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН/ДМФА или  $Fe_{\varphi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН/ДМФА подвергали сушке с целью удаления растворителя (диметилформамида). Сушка производилась при температурах  $T \leq 70$  °C в термошкафу в течение 8 часов. Температура сушки в заданном диапазоне не приводит к началу процессов химических превращений в исходном растворе. Для получения пленок нанокомпозитов раствор наносился на кварцевые подложки с помощью центрифуги с последующей сушкой в термошкафу при  $T \leq 70$  °C в течение часа. Далее прекурсоры подвергали ИК-термообработке в вакууме или инертной атмосфере при необходимых для формирования нанокомпозитов температурах.

Также после сушки твердый остаток (прекурсор) Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН или Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН использовался для исследования кинетики гетерогенных химических реакций, протекающих в прекурсорах под действием ИК-нагрева и приводящих к формированию металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C, методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также УФспектроскопии.

Химические превращения при нагреве полиакрилонитрила характеризуются двумя типами реакций (см. гл. 2). При низких температурах (от 150 до 200 °C) протекают реакции с образованием метилениминной группировки >C=NH за счет отрыва водородного атома третичного углерода и его миграции к нитрильной группе соседней молекулы, что приводит к осуществлению интрамолекулярной реак-

ции циклизации нитрильных групп, приводящей к разрыву тройных связей –C=N– нитрильных групп с последующим образованием системы сопряженных –C=N– связей.

С ростом длительности термообработки при температурах 200 °С начинается дегидрирование основной цепи макромолекулы ПАН, сопровождающееся образованием системы –С=С– сопряженных связей.

В присутствии солей переходных металлов изменяется механизм химических превращений в ПАН. За счет присутствия солей металлов наблюдается сокращение времени, в течение которого формируется система полисопряжения, при этом наблюдается снижение температуры начала циклизации.

Так, при исследовании химических превращений пленок ПАН в присутствии хлоридов Fe и Co установлено, что эти соединения образуют с нитрильными группами полимера донорно-акцепторные комплексы двух типов за счет взаимодействия d-орбиталей переходного металла: либо с неподеленной электронной парой атома азота, либо с πэлектронами тройной связи –C≡N [1–3].

При воздействии на пленки ПАН ИК-излучением, обеспечивающим нагрев до 140 °С, преимущественно происходит образование системы сопряженных связей -C=C-, так как нитрильные группы находятся в комплексно-связанном состоянии. С ростом температуры ИК-нагрева происходит разрушение комплексов металлов с нитрильными группами и образование комплексов с системой -C=C- сопряжения, а отрыв нитрильных групп, не участвующих в образовании – C=N- системы полисопряжения, становится более вероятным, что по данным элементного анализа проявляется в быстром уменьшении содержания азота [1, 4]. Не задействованные в формировании комплексов нитрильные группы ПАН обеспечивают формирование -C=Nучастков сопряжения, в результате чего при ИК-нагреве могут также наблюдаться комплексы с  $\pi$ -связями данной группы.

Для синтеза нанокомпозитов FeCo/C был использован ИК-нагрев прекурсоров  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН или  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН. Прекурсоры нанокомпозитов подвергали ступенчатому ИК-нагреву, состоящему из трех этапов [5]:

*1 этап* (предварительный отжиг): нагрев до 150 °С и выдержка 15 минут;

*2 этап* (предварительный отжиг) нагрев до 200 °С и выдержка 15 минут;

*3 этап* (синтез): нагрев до необходимой температуры 500–800 °С и выдержка 15 минут.

Процесс проводится в вакууме ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст.) либо инертной атмосфере (Ar), скорость нагрева составляла  $25\div50$  °/мин.

Предварительный отжиг (1 и 2 этапы) проводится с целью создания жесткой цикличной структуры полимерных молекул за счет частичного дегидрирования ПАН. В результате такой обработки формируется развитая система -C=N- и -C=C- полисопряжения, что приводит к потере растворимости полимера с одной стороны, и закреплению соединений металла в данной структуре полимерной матрицы с другой стороны, что препятствует агломерации.

Синтез нанокомпозитов FeCo/C (основной отжиг) проводился при фиксированных скорости нагрева и продолжительности обработки при финальной температуре. ИК-нагрев в вакууме позволяет проводить весь цикл синтеза нанокомпозитов в едином процессе, в то же время обеспечивается незначительное, но достаточное содержание кислорода для ускорения процесса циклизации ПАН.

На рисунке 8.1.2 представлен типичный температурный режим процесса ИК-обработки при 700 °С.

Продолжительность ИК-обработки при финальной температуре определяется процессами, протекающими в матрице нанокомпозита.

Для изучения зависимости структуры, морфологии поверхности, химического и фазового состава, электропроводности, намагниченности и поглощения СВЧ нанокомпозитов FeCo/C в данной работе были выбраны следующие интервалы изменения технологических параметров процесса:

- концентрация металлов в прекурсоре (5; 10; 20; 30 и 50 масс. %);

- соотношение металлов (Fe:Co = 1:1; 3:1 и 1:3 масс.) в прекурсоре;

– температура синтеза нанокомпозита FeCo/C от 300 до 900 °C;

– продолжительность выдержки при финальной температуре составляла 15 минут.





Рис. 8.1.2. Температурный режим основной стадии процесса ИК-нагрева при 700 °C

Выбор соотношения металлов обоснован наличием фаз соответствующего состава на диаграмме состояния FeCo.

#### 8.2. Термическое оборудование ИК-нагрева

Синтез нанокомпозитов FeCo/C проводился на автоматизированной установке фирмы «Ulvac Riko» «MILA-5000». Установка «MILA-5000» оснащена галогеновыми ИК-лампами с суммарной мощностью 4 кВт и максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 0,8÷1,2 мкм (см. рис. 8.2.1). Лампы установлены снаружи кварцевого реактора по периметру. ИК-лампы и система электрических контактов изолированы от реакционной зоны. Такая конструкция позволяет проводить процессы ИК-нагрева образцов как в вакууме, так и в атмосфере различных газов. Снаружи ИК-лампы закрыты отражающим экраном из полированного алюминия для обеспечения равномерного нагрева образца и водоохлаждаемой рубашкой. Охлаждение установки комбинированное: воздушное и водяное. Кроме водяной рубашки электроконтакты ламп и торцы кварцевого реактора охлаждаются воздушными потоками, создаваемыми вентиляторами для предотвращения образования конденсата.



Рис. 8.2.1. Схема установки ИК-нагрева MILA-5000:

1 – кварцевая камера (реактор); 2 – кварцевый держатель для образца;
 3 – тепловой защитный экран; 4 – порт для подключения высокотемпературной камеры;
 5 – входной штуцер системы охлаждения; 6 – выходной штуцер системы охлаждения;
 7 – фланец для подключения вакуумного насоса; 8 – направляющая для фланца с образцом; 9 – уплотнительное кольцо; 10 – ИК-лампы; 11 – эллиптические отражатели с золотым напылением; 12 – вход термопары

Установка позволяет работать в области температур от комнатной до 1000 °C с максимальной скоростью увеличения температуры 100 °C/мин. Точность контроля температуры и времени выдержки в реакционной камере составляет  $\pm 1$  °C и  $\pm 1$  сек соответственно. Управление установкой осуществляется с помощью ЭВМ. Образец помещается в кварцевый держатель. Интенсивность ИК-излучения регистрируется с помощью измерения температуры путем использования термопары хромель-алюмель, размещенной непосредственно на образце. Технические характеристики установки дают возможность с высокой точностью параметров контролировать процесс синтеза нанокомпозитов FeCo/C.

# 8.3. Исследование химических превращений в прекурсорах Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН и Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН методом УФ-спектроскопии

Спектроскопия УФ- и видимого диапазона – один из часто применяемых в органической химии методов для анализа химической структуры и химических взаимодействий. Для синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов на основе полимеров данный метод используется на начальных стадиях синтеза как метод контроля и сравнения особенностей процессов начала химических преобразований в ПАН в присутст-Исследование УΦсолей металлов. методом вии различных спектроскопии проводилось на спектрометре UV-1700 Pharma Speed Schimadzy. Образцы прекурсоров представляли собой тонкие пленки ~ 2-3 мкм на кварцевых подложках, что позволяло избежать поглощения излучения подложкой в коротковолновом диапазоне.

На рисунках 8.3.1–8.3.3 приведены УФ-спектры ПАН и прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, Fe<sub>ф</sub>/ПАН, Fe<sub>ац.ац</sub>/ПАН, Fe<sub>ф</sub>/ПАН и Co<sub>ац</sub>/ПАН [5].

Приведенные спектры позволяют оценить наличие взаимодействий между  $Fe_{au,au}$ ,  $Fe_{\phi}$  и  $Co_{au}$  с ПАН и между собой на стадии сушки прекурсоров  $Fe_{au,au}$ - $Co_{au}/\Pi AH/ДМФА$  и  $Fe_{\phi}$ - $Co_{au}/\Pi AH/ДМФА$ . В спектрах (см. рис. 8.3.1) присутствуют области поглощения с  $\lambda_{max} = 270$  и 360 нм, связанные с электронным переходом  $\pi$ -d типа, характеризующим образование донорно-акцепторных комплексов солей металлов ( $Fe_{au,au}$ ,  $Fe_{\phi}$  и  $Co_{au}$ ) с кратными связями нитрильной группы, а также переходами n-d типа с нитрильными группами ПАН, обусловленными взаимодействием d-орбиталей переходного металла с электронной парой атома азота в ПАН [1].

Для прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН взаимодействие между соединениями металлов и ПАН проявляется в спектрах более сильно, чем в прекурсоре Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, а именно наблюдаются четыре характерных

для комплексного взаимодействия максимума: два в области 190– 290 нм (n-d переход) и два в области 320–500 нм (π-d переход).



Рис. 8.3.1. УФ-спектры пленок прекурсоров после сушки в термошкафу при T  $\leq$  70 °C:

$$l - Fe_{au,au}/\Pi AH; 2 - Fe_{au,au}-Co_{au}/\Pi AH (1:1); 3 - Fe_{\phi}-Co_{au}/\Pi AH (1:1); 4 - Co_{au}/\Pi AH; 5 - Fe_{\phi}/\Pi AH$$

Следует отметить, что пленки, содержащие ацетилацетонат железа, обладают более сильным поглощением, что определяется высоким коэффициентом экстинкции, что косвенно свидетельствует о более сильном взаимодействии металла с нитрильными группами ПАН и формировании более устойчивых комплексов.

С ростом температуры обработки пленок до 300 °C общая по всему спектру интенсивность поглощения пленок возрастает, при этом наблюдается сдвиг полосы края поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует о формировании развитой системы -C=C= и -C=Nсопряжения (см. рис. 8.3.2 и 8.3.3).

Одновременно снижается интенсивность полос поглощения в области 190-290 нм, отвечающих комплексам с нитрильными группами,

что с учетом сдвига края полосы поглощения свидетельствует о перекомплексовании металлов и об образовании комплексов с двойными связями системы сопряжения ПАН.









Рис. 8.3.3. УФ-спектры пленок прекурсоров Feau.au-Coau/ПАН:

*1* – 70 °C; *2* – 130 °C; *3* – 200 °C; *4* – 300 °C

Характер комплексообразования солей металлов с ПАН отличается для различных соединений железа. Так, в случае использования ферроцена интенсивность полос с максимумом 290 и 360 нм существенно ниже, чем для ацетилацетоната железа (см. рис. 8.3.1). Такая разница может определяться в первую очередь взаимодействием ферроцена как с ПАН за счет взаимодействия железа и нитрильных групп полимера, так и с возможностью формирования комплексов с растворителем (ДМФА) за счет взаимодействия пентадиенильных колец, что приводит к возникновению связанного растворителя, который удаляется только при нагреве свыше 70 °C, что проявляется в виде полосы смещения 360 нм в область длинных волн (до 390 нм) (см. рис. 8.3.2). Сдвиг края области поглощения свидетельствует о формировании протяженной системы -C=C- и -C=N- полисопряжения.

Для прекурсора на основе ацетилацетоната железа относительная интенсивность полос в области 320–500 нм, напротив, снижается (см. рис. 8.3.3), что может свидетельствовать о распаде соединения железа до оксида, а сдвиг края полосы поглощения – о формировании развитой системы -C=C= и -C=N- сопряжения. Также, как уже было отмечено выше, наблюдается смещение полосы 360 нм во всех образцах в длинноволновую область, что в данном случае свидетельствует о распаде комплексов с нитрильными группами ПАН и образовании комплексов с -C=N- системой сопряжения.

Таким образом, использование ацетилацетоната железа в прекурсоре способствует образованию более устойчивых комплексов с нитрильными группами, что обеспечивает, с одной стороны, более стабильное распределение металла в прекурсоре, а с другой стороны, позволяет снизить потери металла в процессе ИК-нагрева и контролировать содержание металла в нанокомпозите. Кроме того, более сильное поглощение света таких прекурсоров по сравнению с прекурсорами на основе ферроцена способствует более сильному поглощению ИК-излучения при термообработке, что приводит к интенсивному процессу формирования циклической структуры молекул ПАН и более развитой системы полисопряжения.

Исследования методом спектроскопии УФ- и видимого диапазона позволило установить, что в совместном растворе происходит образование донорно-акцепторных комплексов Fe<sub>ф</sub>, Fe<sub>ац.ац</sub> и Co<sub>ац</sub> с нитрильными груп-

— 513 —

пами ПАН за счет взаимодействия электронов на d-орбиталях переходного металла с электронными парами атомов азота в ПАН, устойчивых после удаления растворителя (ДМФА) из прекурсоров, что в свою очередь позволяет обеспечить равномерное распределение солей металлов в объеме ПАН. Также установлено, что использование ацетилацетоната железа в прекурсоре способствует образованию более устойчивых комплексов с нитрильными группами после удаления растворителя, что обеспечивает, с одной стороны, более стабильное распределение металла в прекурсоре, а с другой стороны, позволяет снизить потери металла в процессе ИК-нагрева и контролировать содержание металла в нанокомпозите. Кроме того, более интенсивное поглощение прекурсорами  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН по сравнению с прекурсорами  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН, способствует более сильному поглощению ИК-излучения при термообработке, что приводит к интенсивному процессу формирования циклической структуры молекул ПАН и более развитой системы полисопряжения.

# 8.4. Термодинамический анализ реакций, протекающих в прекурсорах Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН и Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при ИК-нагреве

Для разработки технологии получения нанокомпозитов FeCo/C проведен термодинамический расчет методом минимизации энергии Гиббса системы возможных химических реакций, протекающих в системах Fe<sub>au,au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН и Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН и приводящих к образованию соединения FeCo. Анализ энергии Гиббса реакций позволил установить вероятность их протекания и оптимальные температурные интервалы проведения этих реакций.

Расчет производился по следующей схеме:

Для реакции  $aA+bB \rightarrow cC+dD$  согласно закону Гесса можно записать [6]:

$$\Delta G_{\rm T}^0 = \Delta H_{\rm peakuuu}^0 - T \cdot \Delta S_{\rm peakuuu}^0, \qquad (8.4.1)$$

где  $\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ} = c \cdot \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (C) + d \cdot \Delta H_{\text{обp}}^{\circ} (D) - a \cdot \Delta H_{\text{обp}}^{\circ} (A) - b \cdot \Delta H_{\text{обp}}^{\circ} (B), (8.4.2)$ 

$$\Delta c_{p} = c \cdot c_{p} (C) + d \cdot c_{p} (D) - a \cdot c_{p} (A) - b \cdot c_{p} (B), \qquad (8.4.3)$$

$$\Delta H_{\text{peakции}}^{\text{T}} = \Delta H_{\text{peakции}}^{0} + \int_{298}^{T} \Delta C_{p} dT, \qquad (8.4.4)$$

$$\Delta S_{\text{peakuun}}^{\circ} = c \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (C) + d \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (D) - a \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (A) - b \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (B). \quad (8.4.5)$$

Значения стандартных теплот образования ( $\Delta H_{obp}$ ), теплоемкостей ( $c_p$ ) и стандартных абсолютных энтропий ( $\Delta S_{298}^{\circ}$ ) участвующих в реакции веществ взяты из справочников [7–9].

В литературе отсутствуют значения стандартных теплот образования ( $\Delta H_{oбp}$ ), теплоемкостей ( $c_p$ ) и стандартных абсолютных энтропии ( $\Delta S^o_{298}$ ), для Fe<sub>ф</sub>.

В процессе ИК-нагрева прекурсоров, представляющих собой системы  $Fe_{au,au}$ - $Co_{au}/\Pi AH$  и  $Fe_{\phi}$ - $Co_{au}/\Pi AH$ , могут протекать как реакции разложения исходных соединений металлов, так и восстановления их за счет газообразных продуктов деструкции ПАH, среди которых присутствуют H, H<sub>2</sub>, CO, которые являются эффективными восстановителями для солей металлов.

В системе «полимер – соли металлов» протекает ряд параллельных реакций с участием солей металлов, приводящих к формированию наночастиц сплава FeCo.

В работах [10–12] рассмотрена реакция разложения ферроцена, температурные интервалы и возможные продукты:

$$(C_5H_5)_2Fe \rightarrow Fe + H_2 + CH_4 + C_5H_6 + \dots (T \sim 470 \ ^\circ C).$$
 (8.4.6)

С другой стороны, по данным работ [13, 14] возможно протекание реакции окисления при T  $\geq$  300 °C:

$$Fe(C_5H_5)_2 + 13O_2 \rightarrow FeO + 10CO_2 + 5H_2O \ (T \ge 300 \ ^\circ C).$$
 (8.4.7)

Процесс разложения ацетилацетоната железа также протекает без участия кислорода, и по данным работы [15] схема протекания реакции разложения следующая:

$$Fe(C_5H_7O_2)_3 * 6H_2O \rightarrow Fe(OH)_2C_5H_7O_2 + 2C_5H_8O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2C_5H_7O_2 \rightarrow 2Fe$$

$$\rightarrow$$
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O+2H<sub>2</sub>O. (8.4.8)

Реакции в присутствии кислорода, для ацетилацетоната железа рассмотрены в работе [16].

Таким образом, химические реакции, происходящие в ацетилацетонате железа в присутствии кислорода и в инертной атмосфере, можно представить в виде:

$$2Fe(C_5H_7O_2)_3*6H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4C_5H_8O_2 + 2C_5H_6O + 10H_2O (T = 179 °C), (8.4.9)$$

$$2[Fe(C_5H_7O_2)_3*6H_2O]+36O_2=Fe_2O_3+30CO_2+33H_2O.$$
 (8.4.10)

С учетом рассмотрения различных возможных механизмов разложения соединений металлов (кислородный и бескислородный) можно сделать вывод, что на практике мы имеем дело с комбинацией данных механизмов, так как в процессе деструкции ПАН при ИК-нагреве в области температур 150–200 °С происходит выделение водорода. С другой стороны, процесс проводится в вакууме ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст.), что объясняет наличие кислорода и может приводить к формированию окисленных форм металла, в том числе и вторично окисленных. Таким образом, дальнейшее восстановление металлов в процессе основной стадии ИКнагрева, проводимой в вакууме, будет происходить из оксидов.

По данным масс-спектрометрии, приведенным в работе [17], при деструкции ПАН выделяются различные газообразные соединения, среди которых есть H<sub>2</sub> и CO. Поэтому для оксидов металлов восстановление возможно с использованием различных восстановителей. В системе «соединение металла – ПАН» в процессе ИК-нагрева могут участвовать в восстановлении металла, в первую очередь, молекулярный водород и атомарный водород (так как процесс восстановления металла протекает в твердой фазе и при деструкции ПАН происходит отрыв именно атомов водорода). Также возможны реакции с оксидом углерода (CO) и углеродом, так как ПАН является карбоцепным полимером, при карбонизации которого формируется углеродный материал.

Рассмотрены реакции восстановления металлов из оксидов. Возможные реакции восстановления кобальта из оксида:

$$CoO + H_2 \rightarrow Co + H_2O, \qquad (8.4.11)$$

$$CoO + 2H \rightarrow Co + H_2O, \qquad (8.4.12)$$

$$CoO + CO \rightarrow Co + CO_2,$$
 (8.4.13)

$$2\text{CoO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Co} + \text{CO}_2. \tag{8.4.14}$$

Глава 8

Следует отметить, что согласно расчетам любой из вышеперечисленных компонентов может восстановить кобальт до нульвалентного состояния, причем свыше 240 °C возможно восстановление кобальта даже углеродом. На практике в системах «ПАН – соединение кобальта» восстановление металла происходит при  $T \ge 200$  °C, что соответствует области температур начала дегидрирования основной полимерной цепи ПАН, сопровождающегося выделением водорода.

В случае соединений железа возможны три пути протекания процесса восстановления металла до нульвалентного состояния. Первый путь – «Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Fe». Возможные реакции и результаты расчета реакций представлены ниже.

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O_1$$
, (8.4.15)

$$Fe_2O_3 + 6H \rightarrow 2Fe + 3H_2O,$$
 (8.4.16)

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2, \qquad (8.4.17)$$

$$2Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 4Fe + 3CO_2.$$
 (8.4.18)

Согласно расчетам, восстановление до нульвалентного железа по реакциям (8.4.15), (8.4.18) возможно только в области высоких температур (более 500 °C), тогда как восстановление с помощью СО и атомарного водорода принципиально возможно во всем предложенном интервале. На практике в процессе деструкции ПАН выделение СО начинается при температурах выше 350 °C.

Второй механизм восстановления железа возможен в случае недостатка восстановительного агента, что происходит в ходе реального процесса деструкции ПАН. Сначала железо из Fe<sup>3+</sup> переходит в Fe<sup>2+</sup>, а затем при наличии необходимого количества восстанавливающего агента восстанавливается до нульвалентного состояния. Реакции восстановления Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> можно записать следующим образом (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  FeO):

$$Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2FeO + CO_2, \qquad (8.4.19)$$

$$Fe_2O_3 + 2H \rightarrow 2FeO + CO_2, \qquad (8.4.20)$$

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2,$$
 (8.4.21)

$$2Fe_2O_3 + C \rightarrow 4FeO + CO_2. \tag{8.4.22}$$

Реакции восстановления $Fe^{2+}$ до $Fe^{0}$ можно записать (FeO $\rightarrow$ Fe):					
$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$ ,	(8.4.23)				
$FeO + 2H \rightarrow Fe + H_2O$ ,	(8.4.24)				
$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ ,	(8.4.25)				

$$2\text{FeO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{CO}_2. \tag{8.4.26}$$

Согласно полученным результатам расчета реакций следует, что восстановление железа до нульвалентного состояния возможно посредством атомарного водорода, а в области высоких температур – с помощью углерода и молекулярного водорода. Формирование FeO возможно любыми из перечисленных реагентов при температурах  $T \ge 440 \,^{\circ}$ С. По результатам РФА и мёссбауэровской спектроскопии нами было зафиксировано наличие всех вариантов оксидов железа в образцах, синтезированных при  $T = 300 \,^{\circ}$ С. При этом, по результатам РФА, кобальт присутствовал в нульвалентном состоянии. Также зафиксировано наличие фазы типа магнетита, который может являться продуктом взаимодействия оксидов двух- и трехвалентного металла.

Из представленных зависимостей очевидно, что из реакций восстановления оксидов Fe и Co имеют преимущество реакции восстановления атомарным и молекулярным водородом, выделяющимся при пиролизе ПАН. Также существенное влияние на процесс восстановления может оказать оксид углерода. Но для процессов с его участием необходимы более высокие температуры ИК-нагрева, что связано с образованием оксида углерода при температурах ИК-нагрева, превышающих 300 °C.

Представляет интерес рассмотрение третьего пути формирования металла через образование магнетита либо феррита кобальта. Образование магнетита возможно по реакции:

$$Fe_2O_3 + FeO \rightarrow Fe_3O_4.$$
 (8.4.27)

Для оценки возможности образования феррита кобальта CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> произведен расчет следующей реакции:

$$Fe_2O_3 + CoO \rightarrow CoFe_2O_4.$$
 (8.4.28)

Полученные значения  $\Delta G$  реакции образования феррита кобальта и магнетита за счет взаимодействия соответствующих оксидов свидетельствуют о возможности протекания этой реакции в широком диапазоне температур. Участие атомарного и молекулярного водорода, повидимому, состоит в восстановлении части железа Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>. Сравнение значений энергии Гиббса процесса формирования магнетита и феррита кобальта показало, что последний может образовываться несколько легче, чем магнетит. Следовательно, формирование феррита кобальта возможно при более низких температурах ИК-обработки прекурсоров по сравнению с магнетитом.

С учетом этого мы рассмотрели возможность формирования металлов и сплава FeCo за счет восстановления CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ниже представлены возможные реакции образования Fe и Co из CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:

$$CoFe_2O_4 + 4H_2 \rightarrow 2Fe + Co + 4H_2O,$$
 (8.4.29)

$$CoFe_2O_4 + 8H \rightarrow 2Fe + Co + 4H_2O,$$
 (8.4.30)

$$CoFe_2O_4 + 2C \rightarrow 2Fe + Co + 2CO_2, \qquad (8.4.31)$$

$$CoFe_2O_4 + 4CO \rightarrow 2Fe + Co + 4CO_2, \qquad (8.4.32)$$

$$2\text{CoFe}_2\text{O}_4 + 2\text{CoO} + 5\text{H}_2 \rightarrow 4\text{FeCo} + 10\text{H}_2\text{O}.$$
(8.4.33)

Как показали расчеты, восстановление феррита кобальта до отдельных металлов по реакциям (8.4.29–8.4.33) возможно, причем восстановление углеродом происходит при температурах  $T \ge 630$  °C, тогда как молекулярный водород способен восстановить феррит кобальта только при температуре выше 940 °C. Протекание реакции (8.4.30), в которой участвует атомарный водород, слабо реализуемо на практике, так как предыдущие расчеты показывают, что металл восстановится до нульвалентного состояния раньше, чем произойдет образование феррита кобальта. Поэтому данная реакция может способствовать синтезу наночастиц сплава при низких температурах получения нанокомпозитов.

Сравнение результатов расчета реакций (8.4.32–8.4.33) показало, что наиболее вероятен процесс образование сплава FeCo по реакции (8.4.33), а не восстановление металлов по-отдельности с дальнейшей диффузией и формированием наночастиц FeCo. Данная реакция наибо-

лее перспективна, так как позволяет синтезировать наночастицы сплава эквиатомного состава. Соответственно соотношение оксидных форм металлов будет определять фазовый состав нанокомпозитов.

Расчеты реакций образования нульвалентного металла либо сплава в составе нанокомпозитов на основе ПАН показали, что формирование наночастиц металла происходит из оксидных форм. Оксиды металлов образуются в результате разложения введенных в прекурсор соединений металлов. Это справедливо как для ацетата кобальта, так и для ацетилацетоната железа. В случае использования ферроцена наблюдается повышенная устойчивость его к окислению, при этом матрица полимера удерживает его в комплексно связанном состоянии, за счет чего снижаются потери металла благодаря сублимации ферроцена. Термостойкость ферроцена приводит к тому, что наночастицы железа формируются прямым образом в результате разложения, тогда как процесс окисления ферроцена менее вероятен, так как процесс синтеза нанокомпозитов при температурах свыше 200 °C проводится в условиях вакуума, то есть возможно только частичное окисление за счет остаточного кислорода.

Таким образом, формирование наночастиц сплава может протекать по нескольким путям: прямое восстановление металлов из оксидов и их последующее растворение друг в друге; через образование феррита кобальта с последующим его восстановлением; путем разложения ферроцена до нульвалентного железа с последующим его растворением в кобальте. Так как кобальт восстанавливается при более низких температурах, чем разлагается ферроцен, то формирование наночастиц сплава в случае использования прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН происходит по третьему пути через растворение железа в восстановленном кобальте. Для прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН возможны два пути: через образование феррита кобальта при взаимодействии оксидов с последующим его восстановлением либо восстановление оксидов до металлов с последующим растворением железа в кобальте. При этом восстановление железа может протекать как по прямой реакции восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и через образование магнетита, за счет частичного восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до FeO.

Расчеты энергии Гиббса для возможных реакций, протекающих в системе «полимер – соединения металлов», показали, что формирование наночастиц металла происходит из оксидных форм металлов. Оксиды металла образуются в результате разложения введенных в прекурсор соединений металлов, что справедливо как для ацетата кобальта, так и для ацетилацетоната железа. В случае использования ферроцена наблюдается повышенная устойчивость его к окислению, при этом матрица полимера удерживает его в комплексно связанном состоянии, из-за чего снижаются потери металла за счет испарения ферроцена. Термостойкость ферроцена приводит к тому, что наночастицы железа формируются прямым образом в результате разложения, тогда как процесс окисления ферроцена менее вероятен, поскольку процесс синтеза нанокомпозитов при температурах свыше 200 °C проводится в условиях вакуума, то есть возможно только частичное окисление за счет остаточного кислорода.

## 8.5. Изучение кинетики гетерогенных химических реакций в прекурсорах Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН и Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН под действием ИК-нагрева

8.5.1. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая колориметрия прекурсоров Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН и Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился с использованием ТГ-комплекса Discovery Q фирмы ТА Instruments. Печь прибора оснащена четырьмя нагревательными элементами, работающими в ИК-диапазоне, которые нагревают камеру из SiC, в которой находится образец в виде порошка, помещенный в платиновый тигель. Процесс проводился в атмосфере азота. Скорость нагрева – 10 °/мин. Точность взвешивания прибора составляет ±0,1 %, воспроизводимость взвешивания ±0,01 %. Чувствительность весов <10<sup>-7</sup> г. Точность измерения температуры ±1 °C. На рисунке 8.5.1.1 представлено изменение массы прекурсоров (Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН) с ростом температуры ИК-нагрева [5]. Из результатов ТГА очевидно, что в присутствии металлов начало химических превращений наблюдается при более низких температурах ( $\Delta T \sim 20$  °C), так как данные соединения металлов за счет интенсивного комплексообразования взаимодействуют с нитрильными группами ПАН и способствуют процессам дегидрирования полимерной цепи за счет отрыва третичного атома водорода. В интервале температур 50–500 °C для всех образцов наблюдается ступенчатое изменение массы образца. Для прекурсоров с содержанием железа либо кобальта изменение массы составило 43–52 %, что значительно больше, чем для чистого ПАН (38 %), так как потери массы для металлосодержащих прекурсоров определяются в первую очередь разложением соединений металлов, введенных в полимер, сопровождающимся выделением газообразных продуктов.



Рис. 8.5.1.1. Изменение массы прекурсоров с ростом температуры ИК-нагрева для образцов:

 $1 - \Pi AH; 2 - Co_{au}/\Pi AH; 3 - Fe_{\phi}/\Pi AH; 4 - Fe_{\phi}-Co_{au}/\Pi AH$ 

— 522 —

Результаты расчетов дифференциальной зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН представлены на рисунке 8.5.1.2.



Рис. 8.5.1.2. Дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН:

 $l - \Pi AH; 2 - Co_{au}/\Pi AH; 3 - Fe_{\phi}/\Pi AH; 4 - Fe_{\phi}-Co_{au}/\Pi AH$ 

Кривая 4 (рис. 8.5.1.2), соответствующая прекурсору  $Fe_{\phi}$ -Со<sub>ац</sub>/ПАН, содержит ряд максимумов, отвечающих процессам, происходящим в монометаллических системах, а также в ПАН. Так, пики с максимумом 80, 245 и 330 °C отвечают процессам, характерным для присутствия в системе ферроцена. Причем пик с максимумом 80 °C связан с возможностью комплексообразования между ферроценом и растворителем (ДМФА), за счет чего в процессе сушки не происходит полного удаления растворителя. В то же время прослеживаются изменения, характерные для системы, включающей ацетат кобальта: слабые пики с максимумами 143 и 170 °C. Изменения массы, характерные для ПАН, также прослеживаются на кривой прекурсора  $Fe_{\phi}$ - Соац/ПАН, причем данные превращения практически полностью перекрываются влиянием ферроцена. Интерес представляет кривая прекурсора, включающего только ацетат кобальта, так как отличия от кривой ПАН наблюдаются только в области до 250 °C. Так, максимум химических превращений сдвинут в область более низких температур (примерно на 20 °C), то есть превращения наблюдаются уже при T ~ 90 °C, что может быть вызвано как процессом разложения ацетата кобальта, так и каталитическим действием кобальта на процесс химических превращений в ПАН, так как ацетат кобальта образует комплекс с нитрильными группами полимера, за счет чего возможна интенсификация процесса дегидрирования основной полимерной цепи ПАН. Следует отметить, что ряд пиков для системы, включающей два металла, имеют смещенный максимум (245 и 330 °C) по сравнению с системой Fe<sub>ф</sub>/ПАН (220 °C и 320 °C), что определяется, по-видимому, присутствием в системе кобальта, который препятствует химическим превращениям за счет взаимодействия с железом в ферроцене либо конкурирующего процесса образования комплексов с формирующейся системой сопряжения ПАН.

На рисунке 8.5.1.3 представлена дифференциальная зависимость степени превращения от температуры для прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с различными соотношениями Fe:Co. Изменение соотношения металлов Fe:Co в прекурсоре не приводит к существенным изменениям в характере химических превращений, но наблюдается перераспределение интенсивности пиков скорости превращения в соответствии с избытком солей железа либо кобальта.

В случае избытка ацетата кобальта (кривая 2 на рис. 8.5.1.3) наблюдается практически полное отсутствие характерного пика (165 °С), отвечающего процессам взаимодействия ферроцена, ПАН и диметилформамида. Увеличение содержания ферроцена (кривая 3 на рис. 8.5.1.3) приводит к снижению интенсивности пика в области 105– 160 °С, который относится к процессам взаимодействия ацетата кобальта с полимером и кислородом (в атмосфере и в виде воды в соединениях), приводящим к формированию оксида кобальта.



Рис. 8.5.1.3. Зависимость dα/dt от температуры ИК-нагрева для прекурсора Fe<sub>φ</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН с различными соотношениями Fe:Co:

l - (1:1); 2 - (1:3); 3 - (3:1)

На рисунке 8.5.1.4 представлено изменение массы ПАН, прекурсоров Со<sub>ац</sub>/ПАН, Fe<sub>ац.ац</sub>/ПАН и Fe<sub>ац.ац</sub>-Со<sub>ац</sub>/ПАН с ростом температуры ИК-нагрева [5].

Значительно более сильные потери массы для металлсодержащих образцов прекурсоров Fe<sub>au.au</sub>/ПАН, Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН определяются в первую очередь разложением введенных в полимер соединений металла, сопровождающимся выделением газообразных продуктов. При этом также наблюдается существенный сдвиг в область малых температур (более чем на 30 °C) первого интервала падения массы. Таким образом, присутствие металла способствует снижению температуры протекания процессов, так как данные соединения металлов за счет интенсивного комплексообразования взаимодействуют с нитрильными группами ПАН и способствуют процессам дегидрирования полимерной цепи за счет отрыва третичного атома водорода. Также наблюдаются изменения массы в интервале 150–280 °C, которые отсутствуют в ПАН и связаны, по-видимому, с разложением соединений металлов, восстановлением металлов водородом, выделяющимся при нагреве ПАН и формированием наночастиц металла.



Рис. 8.5.1.4. Изменение массы прекурсоров с ростом температуры ИК-нагрева:

 $1 - \Pi AH; 2 - Co_{au}/\Pi AH; 3 - Fe_{au,au}/\Pi AH; 4 - Fe_{au,au}Co_{au}/\Pi AH$ 

Дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, кривые ТГА для данных образцов представлены на рисунке 8.5.1.5. На всех зависимостях наблюдается ряд максимумов, отвечающих температурным интервалам изменения массы образцов. Для материалов, включающих металлы, наблюдается сдвиг первого интервала в область пониженных температур.

Прекурсор Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН одновременно (кривая 4 рис. 8.5.1.5) имеет максимумы, характерные для прекурсоров Co<sub>ац</sub>/ПАН (кривая 2 рис. 8.5.1.5), и Fe<sub>ац.ац</sub>/ПАН (кривая 3 рис. 8.5.1.5). Причем первые два пика на кривых 2 и 3 (см. рис. 8.5.1.5) смещены в сторону низких температур, то есть наблюдается комплексный эффект воздействия соединений металлов на матрицу полимера, а третий пик, характерный для образцов содержащих железо, смещен в высокотемпературную область, что косвенно подтверждает взаимодействие соединений железа и кобальта между собой.



Рис. 8.5.1.5. Дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для образцов:

 $l - \Pi AH; 2 - Co_{au}/\Pi AH; 3 - Fe_{au,au}/\Pi AH; 4 - Fe_{au,au}Co_{au}/\Pi AH$  [18]

Результаты ТГА для прекурсоров на основе различных соединений железа, представленные на рисунках 8.5.1.6–8.5.1.7, показали, что для систем на основе ацетил-ацетоната железа наблюдаются более сильные потери массы, чем для прекурсора на основе ферроцена.

Отличия в поведении прекурсоров  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН и  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН объясняются тем, что железо вводится в прекурсор в виде соединения, в котором содержание железа различно. Так, для ферроцена содержание железа составляет 24 масс. %, тогда как для ацетилацетоната железа – 16,5 масс. %. При этом ферроцен в процессе пиролиза может встраиваться в матрицу нанокомпозита за счет пентадиенильных колец. Также на ранних стадиях ИК-пиролиза в инертной среде более сильные изменения массы прекурсора на основе ацетилацетоната железа связаны с более низкой температурой разложения ацетилацетоната железа (147 °C по сравнению с ферроценом – 470 °C). Об этом свидетельствует рост интенсивности гало в области 100–220 °C, который включает в себя как процессы разложения ацетата кобальта, так и процессы, протекающие в ацетилацетонате железа (отрыв кристаллогидратной воды и разложение соединения). Сильное снижение массы для прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН после 450 °С объясняется началом интенсивного разложения ферроцена.



Рис. 8.5.1.6. Изменение массы с ростом температуры ИК-нагрева для прекурсоров с различным типом соединения железа:



Рис. 8.5.1.7. Дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров с различным типом соединения железа:

 $1 - Fe_{\Phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН;  $2 - Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН

На рисунке 8.5.1.8 представлены дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров на основе ацетилацетоната железа.

В отсутствие ПАН химические процессы в прекурсорах протекают при более низких температурах, чем при нахождении в матрице полимера, а также в присутствии ацетата кобальта, что также свидетельствует в пользу образования комплексов металлов с нитрильными группами полимера.





$$1 - Fe_{au,au}$$
;  $2 - Fe_{au,au}/\Pi AH$ ;  $3 - Fe_{au,au}Co_{au}/\Pi AH$ 

Пик, отвечающий разложению ацетилацетоната железа (187 °C), в присутствии ПАН смещается в высокотемпературную область, что подтверждает комплексообразование между соединением металла и полимером, за счет чего затрудняется диффузия компонентов и повышаются температуры разложения соединения до оксидов. Таким образом, несмотря на большие потери веса, использование ацетилацетоната железа представляется более перспективным за счет более низких температур протекания процессов разложения исходного соединения до оксидных форм, которые при дальнейшем нагреве восстанавливаются за счет продуктов деструкции ПАН и формируют сплав FeCo.

Результаты ТГА прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с различным содержанием металлов представлены на рисунках 8.5.1.9–8.5.1.10. Исследования показали, что при увеличении содержания металла происходят значительно более существенные потери веса, что можно связать с разложением металлосоединений и выделением при этом газообразных продуктов разложения. Кроме того, высокая концентрация металла приводит к росту температуры начала процессов (сдвиг пиков на дифференциальной кривой).





*1* – 20 масс. % Ме (Со+Fe); 2 – 50 масс. % Ме (Со+Fe)

Наличие в прекурсоре двух солей металлов вызывает снижение температуры начала процессов химических превращений в прекурсорах, хотя при этом за счет взаимодействия металлов между собой и с

полимером превращения в области температур  $T \ge 200$  °C могут протекать при более высоких температурах, чем в присутствии только одного из металлов. Увеличение концентрации солей металлов в прекурсоре приводит к существенному увеличению потерь массы за счет разложения металлосоединений, сопровождающегося выделением газообразных продуктов, при этом начало процессов смещается в высокотемпературную область.



Рис. 8.5.1.10. Дифференциальные зависимости степени превращения прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с различным содержанием металла от температуры:

*l* – 20 масс. % Me (Co+Fe); *2* – 50 масс. % Me (Co+Fe) [5]

Таким образом, по результатам ТГА и расчетов термодинамики, наиболее перспективным для использования является прекурсор  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН, так как он позволяет более контролируемо проводить процесс синтеза нанокомпозитов, при этом процессы могут протекать при более низких температурах по сравнению с прекурсором  $Fe_{d}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН.

Методом ТГА установлено, что в интервале температур 50–400 °C для всех образцов наблюдается ступенчатое изменение массы образца. Для образцов с содержанием железа или кобальта изменение массы со-

ставило 32-34 %, а для образца, содержащего два металла, - более 40 %, что значительно больше, чем для ПАН – 23 %, что определяется в первую очередь разложением соединений металлов, сопровождающимся выделением газообразных продуктов. Также установлено, что наличие в прекурсоре двух солей металлов вызывает снижение температуры начала процессов химических превращений в прекурсорах, хотя при этом за счет взаимодействия металлов между собой и с полимером превращения в области температур Т ≥200 °С могут протекать при более высоких температурах, чем в присутствии только одного из металлов. Увеличение концентрации солей металлов в прекурсоре приводит к существенному увеличению потерь массы за счет разложения металлосоединений, сопровождающегося выделением газообразных продуктов, при этом начало процессов смещается в высокотемпературную область. Рассмотрение различных вариантов соотношения металлов и соединений металлов позволило установить, что наиболее перспективным соединением железа для синтеза нанокомпозитов является ацетилацетонат железа, так как он позволяет более контролируемо проводить процесс синтеза нанокомпозитов, при этом процессы могут протекать при более низких температурах по сравнению с прекурсорами, включающими ферроцен.

### 8.5.2. Кинетика гетерогенных химических реакций в прекурсорах

Расчет кинетики химических превращений, происходящих в прекурсорах Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН и Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при ИК нагреве, выполнялся на основе экспериментальных кривых ТГА. Степень превращения вещества рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{max}},\tag{8.5.2.1}$$

где  $\alpha$  – степень превращения, отн. ед.;  $\Delta m_i$  – текущее изменение массы (при каждом значении температуры), г;  $\Delta m_{max}$  – максимальное значение изменения массы за весь процесс, г.

Дифференцированием степени превращения прекурсоров по температуре определялись стадии термического процесса и их температурные интервалы. Дифференциальные кривые термообработки анализировались с помощью уравнений гетерогенной кинетики, которые позволяют рассчитать энергию активации процесса (E<sub>a</sub>) и предэкспоненциальный множитель (k<sub>0</sub>). Из общей кривой  $d\alpha/dt = f(T)$ выделялись отдельные кривые с характерными пиками (с помощью применения Гауссовых закономерностей) [19]. Моделирование производилось в среде MathCad. На основе экспериментальных данных строилась теоретическая кривая Гаусса. Для расчета кинетических параметров термического разложения прекурсоров выполнялся анализ каждой кривой с максимумом для определения уравнений, описывающих экспериментальные данные процесса. Выбор уравнения осуществлялся по критерию Фишера [20]. Согласно полученным результатам, кинетические зависимости процессов химических превращений в прекурсорах нанокомпозитов можно описать уравнением кинетики первого порядка [19]:

$$\ln\left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln\frac{k_0}{q} - \frac{\overline{E}}{RT},$$
(8.5.2.2)

где  $\alpha$  – степень превращения, отн. ед.; Ea – энергия активации, кДж/моль; q = dT/dt = const (так как осуществляется нагрев с постоянной скоростью).

Построенная кривая Гаусса представляет собой теоретическую кривую отдельного пика экспериментальной кривой  $d\alpha/dT = f(T)$  (рис. 8.5.2.1).

Расчет Е<sub>а</sub> проводился по формуле Аррениуса (см. рис. 8.5.2.2):

$$\ln k = \frac{Ea}{RT} + \ln k_0, \qquad (8.5.2.3)$$

На основе построенной зависимости ln k = f(1/T) (рис. 8.5.2.1) проводятся расчеты  $E_a$  и k<sub>0</sub> для каждого выделенного характерного пика на кривой da/dT = f(T) при нагреве исследуемых прекурсоров (ПАН; Co<sub>au</sub>/ПАН; Fe<sub>au,au</sub>/ПАН; Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН (20 % Me); Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН (50 % Me); Fe<sub>au,au</sub>(10 %)-Co<sub>au</sub>(10 %)/ПАН; Fe<sub>au,au</sub>(10 %)-Co<sub>au</sub>(30 %)/ПАН; Fe<sub>au,au</sub>(30 %)-Co<sub>au</sub>(10 %)/ПАН).





Рис. 8.5.2.1. Теоретическая кинетическая кривая ИК-нагрева прекурсора



Рис. 8.5.2.2. Графическое определение энергии активации и предэкспоненциального множителя

В таблице 8.5.2.1 представлены результаты расчетов кинетических параметров процесса ИК-нагрева прекурсоров.

Таблица 8.5.2.1

#### Кинетические параметры процессов ИК-пиролиза прекурсоров

No	Образец	Интервал темпе-	E <sub>акт</sub> ,	k <sub>0</sub> , мин <sup>-1</sup>
		ратур для пика, °С	кДж/моль	
1		Пик 1. 80–256	29,12	$4,70*10^2$
	ПАН	Пик 2. 258–346	41,37	$9,60*10^2$
		Пик 3. 338–362	63,15	3,31*10 <sup>4</sup>

N⁰	Образец	Интервал темпе-	Еакт,	k0, мин-1
	1	ратур для пика, °С	кДж/моль	,
2		Пик 1. 75–213	27,17	$4,24*10^2$
	Co <sub>ац</sub> /ПАН	Пик 2. 123–217	39,04	$6,72*10^3$
		Пик 3. 293–317	82,90	$5,22*10^{6}$
3		Пик 1. 35–147	23,90	$4,50*10^2$
	Fe <sub>ац.ац</sub> /ПАН	Пик 2. 129–267	39,00	$3,54*10^3$
		Пик 3. 184–266	57,30	$1,72*10^5$
4		Пик 1. 75–175	17,48	$0,32*10^2$
	Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН (20 % Ме)	Пик 2. 166–260	33,89	$7,35*10^2$
		Пик 3. 195–315	46,31	$6,39*10^3$
5		Пик 1. 105–219	35,16	$5,50*10^3$
	$Fe_{\phi}$ -Co <sub>au</sub> /ПАН (50 % Me)	Пик 2. 196–266	59,66	$4,10*10^5$
		Пик 3. 222–286	111,00	$3,75*10^{10}$
6		Пик 1. 79–123	20,81	$1,35*10^2$
	Fe <sub>ац.ац</sub> (10 %)- Со <sub>ац</sub> (10 %)/ПАН	Пик 2. 166–219	48,02	4,10*10 <sup>4</sup>
		Пик 3. 220–245	73,63	$6,82*10^{6}$
7		Пик 1. 41-70	24,97	$1,56*10^3$
	Fe <sub>ац.ац</sub> (10 %)- Со <sub>ац</sub> (30 %)/ПАН	Пик 2. 92–130	36,38	1,49*10 <sup>4</sup>
		Пик 3. 190–245	54,34	$1,02*10^5$
8		Пик 1. 87–165	29,12	$1,70*10^2$
	Fe <sub>ац.ац</sub> (30 %)- Со <sub>ац</sub> (10 %)/ПАН	Пик 2. 146–176	63,07	6,50*10 <sup>6</sup>
		Пик 3. 216–243	71,13	$4,09*10^{6}$

Окончание таблицы 8.5.2.1

Показано, что энергия активации для всех материалов превышает 20 кДж/моль, что говорит о том, что процессы химических превращений лимитируются кинетической стадией, а не диффузией продуктов протекающих реакций.

Калориметрические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Q20 (ТА Instruments, США) при скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне 50–350 °С. Измерения проводились в потоке азота 50 мл/мин. Образец в виде порошка помещался в герметичный платиновый тигель.

Измерение дифференциального теплового потока между образцом и образцом сравнения проводится с помощью термоэлементов. Калориметрическая воспроизводимость метода  $\pm 1$  %, калориметрическая точность  $\pm 0,1$  %, чувствительность 1 мкВт.

На рисунке 8.5.2.3 представлено сопоставление результатов ТГА и ДСК для прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН. В области температур до 230 °C наблюдается протекание эндотермических процессов, связанных с удалением оставшегося после сушки при 70 °C растворителя в полимере, разложением солей металлов и началом дегидрирования полимера [18].

Удаление остатков растворителя происходит в диапазоне температур T = 50-110 °C, что проявляется в слабом эндотермическом эффекте.



Рис. 8.5.2.3. Совмещенные результаты ТГА (вверху) и ДСК (внизу) прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/С

Второй интервал изменения массы прекурсора, также протекающий с поглощением тепла в диапазоне температур T = 115-135 °C, можно отнести к процессам разложения ацетата кобальта (T<sub>разл</sub> = 126 °C). Эндотермический эффект в диапазоне T = 170-200 °C соответствует разложению ацетилацетоната железа (T<sub>разл</sub> = 178 °C).

В интервале температур 230–280 °С происходит резкое изменение массы образца сопровождаемое интенсивным выделением тепла, обу-

словленное перестройкой полимерных молекул, формированием протяженной системы полисопряжения, сопровождающейся формированием межмолекулярных сшивок, а также восстановлением оксидов металлов. Резкое выделение тепла объясняется автокаталитически характером процесса формирования циклической структуры молекул полимера. Аналогичные тенденции наблюдались в работах [21–23]. Авторы отмечают, что резкое протекание процесса приводит к нарушению структуры молекул, что ухудшает свойства углеродных волокон. С целью снижения данного эффекта в производственном технологическом цикле, как правило, проводят предварительную термообработку при сниженных температурах для создания протяженной системы полисопряжения без накопительного эффекта [24] (рис. 8.5.2.4).



Рис. 8.5.2.4. Результаты ДСК ПАН-волокна:

Также эффективным методом подавления автокаталитического протекания процесса является предобработка на воздухе, то есть в присутствии кислорода. Помимо этого авторы отмечают, что обработка на воздухе позволяет существенно снизить потери массы в процессе термообработки (рис. 8.5.2.5) [25].



Рис. 8.5.2.5. ТГА и ДСК прекурсоров ПАН-волокна при обработке на воздухе и в атмосфере азота

Сдвиг максимума в область низких температур для прекурсоров нанокомпозитов FeCo/C свидетельствует о более эффективном процессе при ИК-нагреве по сравнению с резистивно-конвективным, как отмечалось в работе [1]. Также это связано с каталитическим воздействием металла на механизм циклизации [26], так как выделяющийся водород частично восстанавливает металлы из оксидов.

Эндотермический эффект в диапазоне температур T = 320-350 °C соответствует началу процесса карбонизации ПАН, но в присутствии металлов процесс происходит при более низких температурах. Это отмечается и в работе [27].

Сопоставление результатов расчета термодинамики химических реакций и исследований методами ТГА и ДСК позволило определить возможные пути формирования наночастиц сплава FeCo в составе металлоуглеродных нанокомпозитов. Установлено, что под действием ИК-нагрева в системах  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>ац</sub>/ПАН и  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН соли металлов при нагреве подвергаются разложению с образованием оксидов. Исключение составляет ферроцен, температура разложения которого T = 470 °C. Восстановление кобальта до нульвалентного состояния возможно уже в интервале температур 230–280 °C. Так как температура восстановления железа значительно выше, в данном температурном интервале возможно образование как магнетита, так и феррита кобальта. При дальнейшем нагреве железо восстанавливается до нульвалентного состояния и растворяется в кобальте с образованием сплава. При использовании ферроцена не образуется оксидов железа. Полученные результаты исследований были использованы при разработке основ технологии получения нанокомпозита FeCo/C.

С использованием уравнений гетерогенной кинетики определены кинетические параметры процессов ИК-пиролиза прекурсоров нанокомпозита FeCo/C в интервале температур 50–450 °C. Энергия активации процессов для всех прекурсоров в данном интервале превышает 20 кДж/моль, что свидетельствует о том, что процессы химических превращений лимитируются кинетической стадией, то есть скоростью формирования системы полисопряжения и восстановления металлов.

Сопоставление результатов ТГА и ДСК для прекурсора  $Fe_{au,au}$ -Со<sub>ац</sub>/ПАН позволило установить: при температурах  $T \leq 230$  °C наблюдается протекание эндотермических процессов, связанных с удалением растворителя, разложением солей металлов и дегидрированием полимера; в интервале 230–280 °C происходит резкое изменений массы образца, сопровождаемое интенсивным выделением тепла, обусловленное восстановлением оксидов кобальта до металла и оксидов железа до меньших степеней окисления с образованием магнетита за счет водорода, выделяющегося при формировании циклической структуры молекул ПАН. Также в данном интервале температур начинается карбонизация ПАН, сопровождающаяся формированием циклической структуры макромолекул и образованием межмолекулярных сшивок. По сравнению с ПАН без металлов температура данных процессов снижена, что объясняется одновременным дегидрирующим действием пары FeCo.

### 8.6. Влияние условий процесса синтеза на фазовый состав нанокомпозитов FeCo/C

Одним из основных параметров процесса синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН является температура протекания процесса, поскольку именно температура ИК-нагрева определяет то, насколько глубоко протекают термодеструкции полимера, карбонизации и процессы формирования углеродной матрицы. Естественно, что в процессе перестройки структуры матрицы наночастицы металлов взаимодействуют как с продуктами термолиза полимера, так и между собой. Помимо этого, формирование наночастиц сплавов возможно при условии, что оба компонента сплава восстановятся до нульвалентного состояния из оксидов металлов, которые образуются в результате разложения солей. Порошковая дифрактометрия в этом случае – один из основных методов анализа структуры и фазового состава нанокомпозитов. Соответственно исследования методом РФА и РСА нанокомпозитов, синтезированных при различных условиях, позволяют установить зависимости структуры, состава и размеров частиц и матрицы от различных параметров процесса синтеза, что позволяет выявить закономерности этих процессов и управлять свойствами конечного продукта (нанокомпозитов FeCo/C). Нами были изучены нанокомпозиты, синтезированные при различных температурах, концентрациях и соотношениях металлов, с различными типами солей, отличие которых, в первую очередь, состояло в различной валентности железа в соли [28–35].

Анализ результатов РФА металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров Fe<sub>au,au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН (соотношение Fe<sub>au,au</sub>:Co<sub>au</sub> = 1:1) при температурах 500–800 °C (см. рис. 8.6.1), показал, что при температуре синтеза T  $\geq$  600 °C во всех случаях наблюдаются четко выраженные рефлексы сплава FeCo (2 $\theta$  = 45; 65; 82; 99 °) с ОЦК-решеткой. Рефлексы фазы ГЦК-кобальта в области больших углов (2 $\theta$  = 51 °) практически отсутствуют. Расчеты периода решетки показали, что состав наночастиц сплава FeCo соответствует интерметаллиду Fe<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>. Также наблюдается рост интенсивности пика (2 $\theta$  = 27°), отвечающего углеродной матрице нанокомпозита, что связано с графитиза-
цией и формированием нанокристаллической структуры матрицы, средний размер кристаллитов которой увеличивается с ростом температуры синтеза от ~ 2–3 до ~ 4–5 нм в исследованном интервале температур.



Рис. 8.6.1. Дифрактограммы нанокомпозитов FeCo/C, полученных из прекурсора Fe<sub>ащ.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с соотношением Fe:Co = 1:1 и C<sub>Me</sub> = 20 масс. % при различных температурах синтеза:

*l* – 500 °C; *2* – 600 °C; *3* – 700 °C; *4* – 800 °C

Для нанокомпозитов, синтезированных из прекурсора  $Fe_{\phi}$ -Со<sub>ац</sub>/ПАН (соотношение Fe:Co = 1:1) образуются наночастицы сплава с составом Fe<sub>3</sub>Co<sub>7</sub>, а также наночастицы фазы ГЦК-кобальта (см. рис. 8.6.2) [35]. Присутствие двух металлических фаз определяется недостатком железа, образовавшимся за счет частичной сублимации ферроцена. Интенсивность рефлексов в интервале  $2\theta = 25-30^{\circ}$ , отвечающих углеродной матрице нанокомпозита, также возрастает.

Из анализа дифрактограмм нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных в интервале температур 600-800 °C, очевидно, что рост

интенсивности пиков с увеличением температуры синтеза свидетельствует об увеличении размеров наночастиц сплава. Следует отметить, что формирование наночастиц сплава наблюдается при температурах, лежащих в интервале 500–600 °C, независимо от типа прекурсора.

Установлено, что изменение соотношения металлов в прекурсоре  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>ац</sub>/ПАН до соотношения Fe:Co = 3:1 приводит к формированию более однородного состава металлофазы. Расчет периода решетки наночастиц FeCo, полученных из прекурсора  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН, показал, что состав сплава соответствует  $Fe_{0,75}Co_{0,25}$  [28], тогда как для наночастиц FeCo, синтезированных из прекурсора  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН, –  $Fe_{0,6}Co_{0,4}$  (см. рис. 8.6.3) [5].



Рис. 8.6.2. Дифрактограммы нанокомпозитов FeCo/C, полученных из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при соотношении Fe:Co = 1:1 и C<sub>Me</sub> = 20 масс. % при различных температурах:

*l* – 500 °C; *2* – 600 °C; *3* – 700 °C; *4* – 800 °C

На основании результатов РФА и результатов расчетов термодинамики можно предположить, что процесс формирования наночастиц FeCo протекает следующим образом:

– для прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН – через разложение соединений металлов до оксидов, образование системы «магнетит + оксид кобальта», с последующим их восстановлением и образованием сплава;

– для прекурсора  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН характерно формирование наночастиц кобальта за счет восстановления его оксидных форм, а затем, после разложения ферроцена, железо растворяется в кобальте, образуя сплав  $Fe_3Co_7$ , при избытке железа в прекурсоре –  $Fe_6Co_4$ . Ввиду того, что ферроцен способен сублимироваться при температурах ниже температуры разложения (470 °C), содержание Fe в нанокомпозитах на его основе ниже заданного изначально, что подтверждается результатами анализа состава нанокомпозитов, которые показывают содержание железа ниже заданного на 32 %. Данный процесс приводит к обеднению нанокомпозита железом, что приводит к формированию наночастиц сплава с более низким содержание ем железа, чем задано в прекурсоре.



Рис. 8.6.3. Дифрактограммы нанокомпозитов FeCo/C, полученных при соотношении Fe:Co = 3:1 из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН (*a*) и из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН (*б*) при различных температурах:

*l* – 600 °C; *2* – 700 °C; *3* – 800 °C

— 543 —

Применение методов мёссбауэровской спектроскопии позволило уточнить механизм образования наночастиц сплава FeCo в составе металлоуглеродных нанокомпозитов. Мёссбауэровские спектры были получены на установке Ms 1104 Em в режиме постоянных ускорений с источником <sup>57</sup>Co в матрице хрома [30, 34]. Использовались порошковые пробы, полученные при температурах синтеза 300, 500, 600, 700 и 800 °C. Изомерный сдвиг рассчитывался относительно  $\alpha$ -Fe. Математическая обработка мёссбауэровских спектров проводилась по программе «Univem Ms» (ЮФУ, Ростов-на-Дону).

На рисунке 8.6.4 приведены мёссбауэровские спектры образцов, а в таблице 8.6.1 их параметры: изомерный сдвиг  $\delta$ , квадрупольное расщепление  $\Delta$ , магнитные поля на ядрах Fe<sup>57</sup> H, ширина резонансных линий Г, площади компонентов S.

Мёссбауэровский спектр нанокомпозитов на основе прекурсоров, содержащих ацетат кобальта и ацетилацетонат железа, полученных при температуре ИК-нагрева 300 °C, показан на рисунке 8.6.4*a*. Видно, что он состоит из 2 секстетов и 3 дублетов. Секстеты относятся к магнетиту и обусловлены тетра- и октаэдрическими ионами железа подрешеток. При этом соотношение площадей секстетов от значения 1:2 указывает на нарушение стехиометрии Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига дублетов указывают на то, что они обусловлены ионами железа в окта- и тетраэдрической подрешетке суперпарамагнитных частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Наличие дублетов Д<sub>1</sub>, связанное с октаэдрическими ионами Fe<sup>2+</sup> и Д<sub>3</sub>- с октаэдрическими ионами Fe<sup>3+</sup> указывает на нарушение электронного обмена между ними.

Из рисунка 8.6.46 видно, что в мёссбауэровском спектре продуктов, синтезированных при 500 °C, отсутствуют секстеты  $C_1$  и  $C_2$ , связанные с магнитоупорядоченными частицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вместе с тем в спектре появляется секстет  $C_1$ , для которого значение магнитного поля на ядрах Fe<sup>57</sup> равно 344 кЭ, что характерно для сплава FeCo (см. табл. 8.6.1). Это позволяет предположить, что формирование наночастиц FeCo начинается при температурах близких к 500 °C.



Рис. 8.6.4. Мёссбауэровские спектры нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при различных температурах, °C:

 $a - 300; \delta - 500; s - 600; c - 700; \partial - 800$ 

— 545 —

При дальнейшем повышении температуры синтеза наблюдается рост содержания фазы сплава FeCo. Это отчетливо видно на мёссбауэровском спектре нанокомпозитов, синтезированных при 600 °C (см. рис. 8.6.4*e*). Увеличение содержания фазы сплава FeCo обеспечивается за счет уменьшения содержания суперпарамагнитных частиц магнетита. Более того, появление в центральной части мёссбауэровского спектра монолинии указывает на формирование на поверхности наночастиц сплава FeCo слоя атомов железа, координированных атомами углерода. Действительно, наличие такой монолинии указывает на разрыв обменных связей с атомами, локализованными в ближайшем окружении атомов Fe. Величина изомерного сдвига монолинии  $\delta = -0,1$  мм/с свидетельствует о том, что в ближайшем окружении таких атомов Fe находятся атомы углерода.

С повышением температуры синтеза до 700 °С увеличивается интегральная интенсивность секстетов от фазы сплава FeCo (см. рис. 8.6.4*г*). Присутствие в спектре двух секстетов указывается на наличие в структуре FeCo двух неэквивалентных положений для атомов Fe, имеющих различное количество атомов Co в ближайшем окружении. Одновременно с процессом формирования сплава наблюдается растворение суперпарамагнитных частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и увеличивается интенсивность монолинии от поверхностных атомов железа, имеющих в ближайшем окружении углерод.

Температура синтеза 800 °С приводит к увеличению интенсивности секстета фазы сплава FeCo и уменьшению интенсивности монолинии за счет постепенного растворения железа в наночастицах сплава (см. рис. 8.6.4*д*). Сплав FeCo также характеризуется двумя секстетами, как и для образцов, синтезированных при 700 °С.

Таблица 8.6.1

N⁰	Τ,	Компоненты	δ,	Δ,	H,	S,	Г,	Интерпретация
обр.	°C	спектра	мм/с	мм/с	кЭ	%	мм∖с	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	300	$C1(Fe^{3+})_{IV}$	0,27	0,01	483	14,9	0,58	Нестехиометри-
		$C2 (Fe^{2+})_{VI}$	0,62	0,10	459	10,9	0,58	ческий магнетит
		Д1(Fe2+) <sub>VI</sub>	0,86	2,91	0,00	5,5	0,42	
		Д2(Fe3+) <sub>IV</sub>	0,22	0,97	0,00	19,4	0,40	
		Д3(Fe2+) <sub>VI</sub>	0,46	0,98	0,00	49,3	0,58	

#### Результаты мёссбауэровских исследований образцов FeCo

Окончание	таблицы	8.6.1
-----------	---------	-------

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	500	C1(Fe)	0,04	-0,04	344	12,3	0,77	FeCo
		Д1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,34	1,16	0,00	74,9	0,73	Суперпарамагнит-
		Д2(Fe2 <sup>+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,79	2,78	0,00	12,7	0,77	ный магнетит
1	600	C1(Fe)	0,03	-0,01	359	69,2	0,56	FeCo
		$Д1(Fe^{3+})_{VI}$	0,40	2,55	0,00	20,4	0,51	Суперпарамагнит-
		Д2(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,89	1,11	0,00	4,4	0,51	ный магнетит
		M (Fe)	-0,1	0,00	0,00	6,1	0,28	Поверхностные
								комплексы FeC <sub>6</sub>
2	700	C1(Fe)	0,03	-0,01	366	62,3	0,43	FeCo
		$C2 (Fe^{3+})_{VI}$	0,59	0,02	349	29,0	0,43	
		M(Fe)	-0,08	0,00	0,00	8,7	0,33	Поверхностные
								комплексы FeC <sub>6</sub>
3	800	$C1(Fe^{3+})_{IV}$	-0,03	-0,11	363	58,1	0,33	FeCo
		$C2 (Fe^{3+})_{VI}$	0,09	0,13	361	39,2	0,55	
		M(Fe)	-0,08	0,00	0,00	3,7	0,28	Поверхностные
								комплексы FeC <sub>6</sub>

Динамика фазовых превращений при синтезе нанокомпозитов FeCo/C отражена на рисунке 8.6.5.



Рис. 8.6.5. Зависимость распределения железа по фазам от температуры синтеза нанокомпозитов:

1 – суперпарамагнитный магнетит; 2 – сплав FeCo; 3 – поверхностные комплексы FeC6; 4 – магнитоупорядоченный магнетит

Из приведенных графиков видно, что интенсивное образование наночастиц FeCo происходит в интервале температур 500–600 °C, а восстановление аморфных оксидов железа начинается при 500 °C и полностью заканчивается при 600 °C. В диапазоне температур синтеза 600– 800 °C происходит только рост размеров наночастиц сплава за счет агломерации и растворения восстановленного железа в наночастицах сплава. Это подтверждается снижением содержания Fe, координированного к углероду.

Наличие координированного к углероду железа свидетельствует о расположении атомов железа на границе раздела наночастицы металла– углеродная матрица, то есть на поверхности наночастиц сплава FeCo.

Таким образом, формирование наночастиц сплава происходит за счет растворения железа в наночастицах кобальта. Железо восстанавливается из оксидов через образование магнетита. В случае использования ферроцена стадия образования оксидов железа и магнетита исключается ввиду высокой температуры разложения.

Изменение соотношения металлов в прекурсоре Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН может приводить к изменению фазового состава нанокомпозитов.

При соотношении металлов в прекурсоре Fe:Co = 1:3 наблюдается формирование двух металлических фаз: твердый раствор на основе кобальта, твердый раствор на основе железа [36]. Различные варианты фазового состава и структуры металлоуглеродных нанокомпозитов приведены в таблице 8.6.2.

Таблица 8.6.2

Прекурсор	Соотноше-	Температу-	Фазы	Период	Средний
	ние Fe:Co в	ра ИК-	металла	решетки,	размер
	прекурсоре	нагрева, °С		HM	ОКР, нм
				(±0,0001)	(±3 %)
1	2	3	4	5	6
			ГПУ-Со	-	-
	1.1	200	ГЦК-Со	-	-
ге <sub>ац.ац</sub> -Со <sub>ац</sub> /ПАП	1.1	300	ОЦК-Fe	-	-
			Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	?	-

#### Структурные характеристики и фазовый состав нанокомпозита

Окончание	таблицы	8.6.2
-----------	---------	-------

1	2	3	4	5	6	
			ОЦК-FeCo	?	-	
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	
			FeO	-	-	
		500	ГЦК-Со	0,3549	8	
		500	ОЦК-Fe	(0,2866)	5-8	
		600	ОЦК-FeCo	0,2853	9	
		000	ГЦК-Со	-	-	
		700	ОЦК-FeCo	0,2852	14	
		/00	ГЦК-Со	-	-	
		800	ОЦК-FeCo	0,2854	16	
		000	ГЦК-Со	_	_	
		600	ОЦК-FeCo	0,2864	9	
			ГЦК-Со	_	_	
	3:1	700	ОЦК-FeCo	ОЦК-FeCo 0,2865		
		ГЦК-Со		_	_	
		800	ОЦК-FeCo	0,2865	18	
		000	ГЦК-Со	-	-	
	1:3	700	ГЦК-Со	0 3568	14	
			(Тв. р-р)	0,5500	11	
			ОЦК-Fe	0 2866	11	
	1 1 (		(Тв. р-р)			
	1:1 (масс. 50 % Me)	700	ОЦК-FeCo	0,2854	26	
		300	ГЦК-Со	(0,2866)	5–7	
		500	ГЦК-Со	0,3550	11	
		300	ОЦК-Fe	(0,2866)	5–7	
		600	ГЦК-Со	0,3561	11	
Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН	1:1	600	ОЦК-FeCo	0,2844	10	
		700	ГЦК-Со	0,3556	12	
		/00	ОЦК-FeCo	0,2842	14	
		000	ГЦК-Со	0,3558	24	
		800	ОЦК-FeCo	0,2843	18	
	2.1	700	ОЦК-FeCo	0,2861	15	
	3:1	700	ГШК-Со	(0,3549)	~5–7	

Таким образом, изменяя условия процесса синтеза и соотношение компонентов, можно синтезировать нанокомпозиты с различным размером наночастиц и фазовым составом, то есть осуществлять управление составом и структурой нанокомпозитов. Также можно утверждать, что использование прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН более перспективно, поскольку позволяет более четко контролировать фазовый и химический состав металлоуглеродных нанокомпозитов на основе полиакрилонитрила и обеспечивает меньшие потери металла в процессе синтеза.

# 8.7. Влияние условий синтеза на структуру, морфологию и химический состав нанокомпозитов FeCo/C

# 8.7.1. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ нанокомпозитов FeCo/C

Исследования морфологии нанокомпозитов проводили на низковакуумном растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU с ускоряющим напряжением от 200 В до 30 кВ и на электронном микроскопе JSM-6610LV производства компании JEOL с ускоряющим напряжением от 200 В до 30 кВ. Образцы нанокомпозита FeCo/C в виде порошка наносились на электропроводящий скотч для повышения электропроводности исследуемого объема материала и предотвращения выгорания.

Содержание химических элементов определялось с помощью системы энергодисперсионного микроанализа: ADVANCED AZTEC Energy на базе энергодисперсионного детектора X-MAN 80 (STANDART) либо Oxford Instruments X-Max Silicon Drift Detector с разрешающей способностью 0,1 мкм.

Исследования показали, что морфология частиц порошка нанокомпозитов FeCo/C незначительно зависит от типа прекурсора и определяется, в основном, температурой синтеза. На поверхности частицы порошка нанокомпозитов можно наблюдать поры и каверны микронного и менее размера (см. рис. 8.7.1.1) [5].

Также встречается значительное количество частиц порошка нанокомпозитов, обладающих очень развитой поверхностью, элементы которой имеют сферическую или незначительно ограненную форму и размер от 50 до 200 нм (см. рис. 8.7.1.2*a*).

По-видимому, выделение газообразных продуктов пиролиза ПАН в процессе ИК-нагрева прекурсора нанокомпозита способствует формированию каверн и пор, а за счет структурообразующего действия металла формируются сферические образования. Еще более сильное увеличение фрагмента порошка нанокомпозита показало, что образцы имеют высокую пористость (рис. 8.7.1.26).



a)

б)

Рис. 8.7.1.1. Фотографии СЭМ для нанокомпозита FeCo/C (1:1), синтезированного из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при T = 600 °C, (фрагменты порошка с различным увеличением):

 $a - 10\ 000\ \text{X};\ 6 - 50\ 000\ \text{X}$ 



Рис. 8.7.1.2. Фотография СЭМ для нанокомпозита FeCo/C (1:1), синтезированного из прекурсора  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>ац</sub>/ПАН при T = 600 °C

В интервале температур синтеза 600–800 °C по результатам РФА наблюдается гало с максимумом 27 °, которое отвечает графитоподобной структуре углеродной матрицы. Размер когерентного рассеяния кристаллитов матрицы с увеличением температуры синтеза увеличивается, а доля аморфной составляющей уменьшается. Следовательно, особенности морфологии частиц порошка нанокомпозитов, синтезированных при более высоких температурах, должны проявляться более четко, что и наблюдается для образцов, синтезированных при 800 °C (см. рис. 8.7.1.3).

Наблюдаются сферические образования менее 50 нм, которые располагаются в порах частиц порошка нанокомпозита. По-видимому, такие образования могут являться наночастицами металла (сплава), сформированными на поверхности прекурсора в процессе ИК-нагрева и покрытыми углеродной оболочкой, образованной за счет выделяющихся из ПАН в процессе ИК-нагрева углеводородов.



Рис. 8.7.1.3. Фотография СЭМ для нанокомпозита FeCo/C (1:1), синтезированного при T = 800 °C из прекурсора:

 $a - Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/IIAH;  $\delta - Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/IIAH

Использование ацетилацетоната железа вместо ферроцена не приводит к существенному изменению морфологии нанокомпозитов. На рисунке 8.7.1.4 представлены результаты СЭМ нанокомпозита FeCo/C на основе ацетилацетоната железа, синтезированного при 800 °C.



Рис. 8.7.1.4. Фотография СЭМ нанокомпозита FeCo/C (1:1), синтезированного из прекурсора  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН при T = 800 °C

Так же, как и в предыдущем случае, наблюдается различный гранулометрический состав порошка, частицы которого (особенно крупные) имеют четкие грани, что определяется образованием сколов при измельчении. Также присутствуют сферические частички, обладающие развитой поверхностью. Размер таких сферических частичек сопоставим с предыдущими исследованиями и составляет 50–200 нм.

Изучение химического состава нанокомпозитов FeCo/C с использованием приставки рентгенодисперсионного химического анализа свидетельствует о том, что исходное соотношение металлов Fe:Co в процессе синтеза нанокомпозитов может измениться за счет сублимации ферроцена.

Обобщенные результаты химического анализа состава нанокомпозитов (усредненные результаты по образцу, суммарная концентрация металлов в прекурсоре 20 масс. %), полученных при использовании различных соединений железа, различных температурах и соотношениях металла, представлены в таблице 8.7.1.1 [5, 36, 37].

Для образцов нанокомпозитов, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, получено соотношение металлов Fe:Co, незначительно отличающееся от первоначального, а также установлено небольшое снижение общей концентрации металла по сравнению с исходной.

По-видимому, в процессе синтеза происходит образование летучих карбонилов железа и кобальта, которые выделяются в газовую фазу и от-качиваются вакуумной системой установки ИК-нагрева. В результате

формируется металлоуглеродный нанокомпозит, в котором содержание металлов на несколько процентов ниже первоначального. После формирования наночастиц металла либо сплава данный процесс оказывает незначительное влияние на химический состав полученного материала.

Таблица 8.7.1.1

## Результаты энергодисперсионного микроанализа состава нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН и Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН

Соотношение Fe:Со	Температура	Co	Состав, масс. %	
	синтеза, °С	С	Fe	Со
Промироср	600	84,3	3,4	12,3
$E_{2} = C_{2} / \Pi \Lambda \Pi (1.1)$	700	83,3	3,9	12,8
$Fe_{\Phi}$ -CO <sub>au</sub> /IIAH (1.1)	800	80,8	4,7	14,6
Прекурсор	600	83,9	3,5	12,6
Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН (1:3)	800	80,9	4,3	14,8
Прекурсор Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН (3:1)	800	82,3	11,9	5,8
Прокулоср	600	82,3	8,4	9,3
$E_{2} = C_{2} / \Pi \Lambda \Pi (1.1)$	700	82,8	7,9	9,3
$\Gamma c_{au,au} - C O_{au} / \Pi A \Pi (1.1)$	800	82,6	8,3	9,1
Прекурсор	600	82,1	3,4	14,5
Fe <sub>ац.ац</sub> -Со <sub>ац</sub> /ПАН (1:3)	800	80,9	3,7	15,4

Так, для образцов нанокомпозитов, синтезированных с использованием ферроцена, наблюдается равномерное распределение металлов по образцу, содержание железа с ростом температуры синтеза существенно снижается, а содержание кобальта сохраняется практически неизменным, что в итоге приводит к образованию сплава, состав которого существенно отличается от заданного изначально в процессе синтеза прекурсора нанокомпозита. При этом содержание металлической фазы по отношению к углероду также не претерпевает существенных изменений.

В случае синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов из прекурсоров  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>ац</sub>/ПАН при изменении соотношения металлов также происходит существенная потеря железа, причем для соотношения металлов Fe:Co = 1:3 потери железа минимальны и составляют 0,47% по отношению к кобальту, тогда как для состава Fe:Co = 1:1 потери составили 2%, а для состава Fe:Co = 3:1 – 12%. По-видимому, потеря железа определяется

сублимацией ферроцена на начальных стадиях процесса ИК-нагрева прекурсоров до достижения условий, при которых возможно его разложение. Это подтверждается результатами ИК-спектроскопии, установившими в ИК-спектрах образцов, синтезированных при 500 °C, характерные пики, соответствующие пентадинильным кольцам ферроцена, что объясняется неполным разложением ферроцена, препятствующим формированию сплава FeCo. В случае пониженного содержания ферроцена происходит более сильное его взаимодействие с молекулами ПАН, образуются комплексы ферроцена с несколькими молекулами полимера, за счет чего ферроцен удерживается в матрице ПАН более сильно. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при повышенном содержании ферроцена потери компенсируются его высокой начальной концентрацией.

При использовании прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН наблюдается аналогичная картина. При этом содержание металла по отношению к углероду сохраняется практически неизменным.

На рисунках 8.7.1.5–8.7.1.7 представлены результаты исследования на СЭМ и энергодисперсионного анализа нанокомпозитов FeCo/C, полученных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с соотношением Fe:Co = 1:1 при различных температурах синтеза.



Рис. 8.7.1.5. СЭМ и энергодисперсионный анализ нанокомпозита FeCo/C, синтезированного при T = 600 °C

— 555 —



Рис. 8.7.1.6. СЭМ и энергодисперсионный анализ нанокомпозита FeCo/C, синтезированного при T = 700 °C





Рис. 8.7.1.7. СЭМ и энергодисперсионный анализ нанокомпозита FeCo/C, синтезированного при T = 800 °C.

По результатам СЭМ и энергодисперсионного микроанализа состава нанокомпозитов на основе ацетилацетоната железа показано, что существенных отличий в распределении металлов в матрице нанокомпозита и содержании металлов при изменении их соотношения не наблюдается. Некоторое увеличение содержания металла по отношению к углероду с ростом температуры синтеза в интервале 600– 800 °С можно объяснить частичным удалением аморфной углеродной составляющей в виде СО в процессе ИК-нагрева, сопровождающимся структурированием углеродной матрицы и формированием графитоподобной структуры.

Данные РФА подтверждаются результатами СЭМ и энергодисперсионного анализа нанокомпозитов. Нанокомпозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН, показали существенные потери железа, тогда как при использовании прекурсора  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН наблюдается исходное соотношение металлов при незначительном снижении общей их концентрации по сравнению с прекурсором.

# 8.7.2. Изучение морфологии и распределения металлических наночастиц в нанокомпозитах FeCo/C методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA, ускоряющее напряжение 60–120 кВ, увеличение 80х–500000х. Образцы представляли собой тонкий порошок, частицы которого размещались на специальной электропроводящей сетке электронного микроскопа. Гистограммы распределения наночастиц по размерам строились на основе ПЭМ-фотографий с учетом масштабной шкалы. Для определения размеров наночастиц FeCo производился расчет по нескольким микрофотографиям и количеству наночастиц не менее 1000.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии установлено, что нанокомпозит FeCo/C представляет собой углеродную наноструктурированную матрицу, в которую включены наноразмерные металлические частицы. На рисунках 8.7.2.1–8.7.2.8 представлены микрофотографии ПЭМ для композитов FeCo/C и гистограммы распределения наночастиц FeCo по размерам. На всех рисунках видно, что исследуемый материал состоит из металлических включений (темные образования на фотографиях), достаточно равномерно распределенных в углеродной матрице (светло-серый цвет), при этом наблюдается четкая граница раздела углеродной и металлической фазы.



Рис. 8.7.2.1. Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>ац</sub>/ПАН (Fe:Co = 1:1) при различных температурах, °C:



	1
$\alpha$	1
u	,
•••	/



б)

Рис. 8.7.2.2. Гистограммы распределения наночастиц по размерам для нанокомпозитов на основе ферроцена (Fe:Co = 1:1) в зависимости от температуры синтеза:



в)



Рис. 8.7.2.2. Окончание.

в – 700 °C; г – 800 °C

Сравнительный анализ нанокомпозитов, синтезированных при различных условиях, показал, что морфология в незначительной степени определяется видом соединения железа. Установлено, что для нанокомпозитов на основе ферроцена характерны более пористые структуры. Наночастицы металла либо сплава равномерно распределены по всему объему нанокомпозита и имеют размеры, не превышающие 50 нм.

Доминирующий размер наночастиц металла (сплава) с ростом температуры синтеза увеличивается, при этом на микрофотографиях можно наблюдать как мелкие наночастицы, так и крупные образования, вокруг которых возможно формирование углеродной оболочки.

Помимо этого углеродная матрица приобретает сложную морфологию, что может определяться специфическим действием металла на процессы карбонизации ПАН в процессе ИК-пиролиза. Металлические наночастицы имеют форму, близкую к сферической.

По результатам анализа ПЭМ-микрофотографий построены гистограммы распределения наночастиц по размерам. Установлено, что с ростом температуры синтеза нанокомпозитов распределение наночастиц размывается, то есть формируется значительное количество наночастиц среднего размера при отсутствии четкого преобладания какого-либо одного размера. Максимум распределения при этом смещается вправо. Данная характерная особенность наблюдается для всех образцов без исключения.

Изменение соотношения металлов в прекурсоре не приводит к существенным, наблюдаемым визуально изменениям морфологии наночастиц в матрице, что подтверждают данные СЭМ (рис. 8.7.2.3–8.7.2.4).



a)



б)

Рис. 8.7.2.3. Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН (Fe:Co = 3:1) при различных температурах:

*a* – 600 °C; *δ* – 800 °C — 561 —



1	
(n)	
u,	



Рис. 8.7.2.4. Гистограммы распределения наночастиц по размерам для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН (Fe:Co = 3:1) при различных температурах:

 $a - 600 \,^{\circ}\text{C}; \, \delta - 800 \,^{\circ}\text{C}$ 

При использовании ацетилацетоната железа также наблюдаются различные формы морфологии нанокомпозитов, синтезированных при  $T \ge 700$  °C. Следует отметить, что изменения в соотношении металлов

также не приводят к существенным изменениям морфологии частиц нанокомпозитов (рис. 8.7.2.5). Наночастицы металла равномерно распределены в углеродной матрице. Преимущественно наблюдается средний размер наночастиц, характерный для заданной температуры синтеза. С ростом температуры синтеза нанокомпозитов размер наночастиц увеличивается (см. рис. 8.7.2.6).



Рис. 8.7.2.5. Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН (Fe:Co = 1:1) при различных температурах:



Рис. 8.7.2.6. Гистограммы распределения наночастиц по размерам для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН (Fe:Co = 1:1) при различных температурах:

 $a - 500 \text{ °C}; \delta - 600 \text{ °C}; e - 700 \text{ °C}; c - 800 \text{ °C}$ 

Изменение соотношения металлов не оказывает влияние на морфологию нанокомпозитов, средний размер наночастиц отличается для соотношения Fe:Co = 1:3 ввиду присутствия двух металлических фаз твердых растворов, размеры наночастиц которых сопоставимы, что препятствует их агломерации.



*a*)

Рис. 8.7.2.7. Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН (Fe:Co = 1:1) при 700 °C с различным соотношением металлов:

б)

в)

*a* – Fe:Co = 1:1; *б* – Fe:Co = 1:3; *в* – Fe:Co = 3:1





По результатам сопоставления данных, полученных из РФА и определения среднего размера областей когерентного рассеяния кристаллитов с расчетами среднего размера наночастиц по микрофотографиям ПЭМ (рис. 8.7.2.8), установлено, что большая часть наночастиц состоит из одного кристаллита (см. табл. 8.7.2.1). Установлено, что для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН, наблюдается более сильный рост среднего размера наночастиц FeCo, чем для иных составов перкурсоров.

Таблица 8.7.2.1

### Средние размеры металлических наночастиц в нанокомпозитах FeCo/C

Прекурсор	Соотношение	Температура	ПЭМ Сред-	РФА Сред-
	Fe:Co	синтеза, °С	ний размер	ний размер
			частиц, нм	частиц, нм
		500	11	
	1.1	600	14	9
	1.1	700	14	10
		800	16	11
		600	9	-
Ге <sub>ац.ац</sub> -Со <sub>ац</sub> /ПАН	1:3	700	11	12
		800	11	-
		600	9	9
	3:1	700	11	11
		800	12	18
		500	9	-
	1.1	600	11	10
	1.1	700	14	14
Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН		800	26	24
		600	10	-
	3:1	700	14	15
		800	24	-

При соотношении Fe:Co = 3:1 для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>au,au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН, по результатам СЭМ характерно формирование твердого раствора на основе железа, период решетки которого при таких концентрациях остается практически неизменным, то есть замещение атомов железа кобальтом в кристаллической решетке железа не вызывает существенных деформаций, за счет чего сохраняется более равномерное распределение наночастиц по размерам. В то же время при сильном избытке кобальта будет формироваться ГЦК – решетка, характерная для твердых растворов на основе кобальта, обладающая меньшим периодом, что позволяет уменьшить размер наночастиц сплава FeCo. По результатам ПЭМ установлено, что наночастицы металлов либо сплава равномерно распределяются в углеродной матрице нанокомпозитов. Средний размер наночастиц определяется температурой синтеза, концентрацией металлов в прекурсоре и используемым соединением железа. С ростом температуры синтеза средний размер наночастиц FeCo возрастает, при этом для нанокомпозитов на основе прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН от (9 до 18 нм) наблюдается меньший рост, чем для нанокомпозитов на основе прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН (9 до 26 нм) в интервале температур синтеза T = 600–800 °C. С ростом концентрации металлов происходит увеличение среднего размера наночастиц независимо от типа прекурсора, при этом большая часть наночастиц состоит из одного кристаллита.

Сравнительный анализ результатов исследования фазового и химического состава, а также распределения наночастиц по размерам для наночастиц сплава FeCo в составе металлоуглеродных нанокомпозитов Fe-Co/C, синтезированных из прекурсоров Fe<sub>au,au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН и Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН, показал, что использование прекурсора Fe<sub>au,au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН позволяет более четко контролировать фазовый и химический состав как металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C, так и химический состав наночастиц сплава, что обеспечивает меньшие потери металлов в процессе синтеза. Поэтому использование прекурсора Fe<sub>au,au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН является более перспективным для точного контроля состава и воспроизводимости результатов, то есть для разработки основ технологии синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов, включающих наночастицы сплава FeCo.

# 8.8. Структура углеродной матрицы нанокомпозитов FeCo/C

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) – неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твердого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения. В случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых

нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

С целью изучения состава и строения углеродной матрицы нанокомпозита FeCo/C проведены исследования с применением спектроскопии комбинационного рассеяния. КР-спектроскопия проводилась с использованием спектрометра комбинационного рассеяния Renishaw invia Raman microscope, оснащенного  $Ar^+$ -лазером, который работает на длине волны 514,5 нм. В диапазоне 100–3000 см<sup>-1</sup>спектрометр обеспечивает разрешение 1,5 см<sup>-1</sup>. Максимальная мощность лазера 5Вт. С целью получения спектра с наибольшим соотношением сигнал-шум мощность лазерного излучения изменяется путем подбора фильтров. Деградации образцов под воздействием лазерного излучения не обнаружено.

На рисунке 8.8.1 представлены спектры комбинационного рассеяния образцов нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных при различных температурах из прекурсора  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>ац</sub>/ПАН. Во всех спектрах КРС четко видны полосы с максимумами в диапазоне волновых чисел 1350– 1360 см<sup>-1</sup> и в диапазоне 1560–1580 см<sup>-1</sup>.



Рис. 8.8.1. Приведенные спектры комбинационного рассеяния света нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН при различных температурах:

Полоса в области 1560–1580 см<sup>-1</sup> – G-пик, который соответствует продольным колебаниям С–С связей углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации. Данный пик описывается гауссианом. При разупорядоченной кристаллической структуре графита происходит уширение этого пика [38], что наблюдается для образцов, синтезированных при T = 500 °C, в сравнении с высокотемпературными образцами. Для графеновых структур (нанокристаллического графита в частности) и углеродных нанотрубок положение G-пика обычно смещено в область 1600 см<sup>-1</sup>.

В области 1340–1358 см<sup>-1</sup> – присутствует D-пик, который связывают с колебаниями деформированных C–C связей углерода с sp<sup>2</sup>типом гибридизации, что в общем случае соответствует поликристаллическому графиту. По мере увеличения размеров кристаллитов положение максимума смещается в область меньших значений длин волн [39]. При анализе смещения данной полосы в нанокомпозитах FeCo/C, синтезированных в интервале температур T = 500–900 °C, было установлено, что с ростом температуры синтеза от 500 до 800 °C наблюдается смещение D-полосы от 1365 до 1344 см<sup>-1</sup>, что доказывает увеличение размеров кристаллитов углеродной матрицы нанокомпозита. Кроме того, в спектрах КРС образцов присутствуют полосы в диапазоне волновых чисел 1430–1480 см<sup>-1</sup>, ответственные за присутствие аморфного углерода.

В работе [39] предполагают, что в нанокристаллическом графите положение максимума G-пика соответствует 1600 см<sup>-1</sup>, при этом соотношение интенсивностей  $I_D/I_G = 2$ , то есть за счет малых размеров областей когерентного рассеяния кристаллитов и искажений кристаллической решетки нанокристаллический графит проявляется на КР-спектре как комплекс графеновых структур.

Представленные на рисунке 8.8.1 приведенные спектры КРС нанокомпозитов FeCo/C на основании соотношения D- и G-пиков и смещение максимума G-пика к полосе 1600 см<sup>-1</sup> в образце, синтезированном при 500 °C, позволяют сделать предположение о том, что с увеличением температуры синтеза структура углеродной матрицы изменяется от нанокристаллической до структуры, промежуточной между нанокристаллическим и микрокристаллическим графитом. То есть формируется графитоподобная структура матрицы, размер областей когерентного рассеяния кристаллитов по результатам РФА и РСА увеличивается от 1–2 до 3–4 нм с ростом температуры синтеза, а аморфная составляющая уменьшается (рис. 8.8.2).





*1* – 500 °C; *2* – 600 °C; *3* – 700 °C; *4* – 800 °C

Несимметричность и значительная ширина пика, отвечающего графиту на дифрактограмме, может при этом объясняться нерегулярным смещением графеновых плоскостей друг относительно друга и турбостратной структурой [5].

Расчеты показали, что с повышением температуры синтеза нанокомпозитов соотношение интенсивностей  $I_D/I_G$  стремится к единице. По литературным данным соотношение  $I_D/I_G = 1$  характерно для стеклоуглерода и микрокристаллического графита [39]. Однако в стеклоугероде повышена доля аморфной фазы, поэтому их спектры КРС имеют высокую интенсивность комбинационного рассеяния света в области 1430–1580 см<sup>-1</sup>, что приводит к нарушению симметрии G-пика. Такое явление наблюдается в образцах нанокомпозитов, синтезированных при температурах 500–800 °С, причем рост температуры синтеза приводит к уменьшению левого плеча G-пика. Такая зависимость может свидетельствовать о формировании графитоподобной структуры углеродной матрицы, в которой наблюдается искажение и нерегулярное, относительно друг друга, смещение графеновых плоскостей. На рисунке 8.8.3. представлены положения максимумов G-пика для различных форм графита.



Рис. 8.8.3. Приведенный КР-спектр образца нанокомпозита FeCo/C, синтезированного из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при 700 °C

Для образцов нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН, наблюдается аналогичная тенденция к изменению соотношения интенсивностей D- и G-пиков (см. рис. 8.8.4) [28]. С ростом температуры синтеза соотношение  $I_D/I_G$  стремится к единице, что подтверждает формирование графитоподобной структуры матрицы нанокомпозитов.

В качестве отличия следует отметить, что спектры имеют более гладкий вид, в том числе и в области 1430–1480 см<sup>-1</sup>, а G-пик более симметричный, что говорит о меньшем содержании аморфного углеро-

да. С другой стороны, так же, как и для нанокомпозитов на основе ферроцена, в данном случае наблюдается смещение G-пика при 700 °C в область 1600 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии различных наноразмерных графеновых структур.



Рис. 8.8.4. Приведенные спектры КР-нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при различных температурах:

*l* – 600 °C; *2* – 700 °C; *3* – 800 °C

Помимо этого с ростом температуры синтеза нанокомпозитов наблюдается сужение как D-, так и G-пиков, что свидетельствует об упорядочивании структуры углеродной матрицы. Эти данные подтверждают результаты РФА, где демонстрируется рост интенсивности гало углеродной матрицы нанокомпозита и смещение максимума к углу отражений графита  $2\theta = 27^{\circ}$  (см. рис. 8.8.5).



Рис. 8.8.5. Дифрактограммы нанокомпозитов FeCo/C, полученных при различных температурах из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ΠАН при соотношении Fe:Co = 1:1 и C<sub>Me</sub> = 20 масс. % (2θ = 20÷32°):

Соотношение интенсивностей D- и G-пиков для нанокомпозитов, синтезированных с использованием различных соединений железа, практически совпадают, что говорит о существенном влиянии металлов на процесс формирования углеродной матрицы, причем использование различного типа соединений железа практически не оказывает влияния на структуру матрицы (табл. 8.8.1).

Таблица 8.8.1

для нанокомпозита FeCo/C	

риоотой D

Прекурсор	Температура	Положение мак-	Положение мак-	$I_D/I_G$
	синтеза, °С	симума $I_D$ , см <sup>-1</sup>	симума $I_G$ , см <sup>-1</sup>	
Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН	500	1365	1586	1,89
	600	1352	1592	1,11
	700	1348	1587	1
	800	1344	1587	0,98

Прекурсор	Температура	Положение мак-	Положение мак-	$I_D/I_G$
	синтеза, °С	симума $I_D$ , см <sup>-1</sup>	симума $I_G$ , см <sup>-1</sup>	
Fe <sub>ац.ац</sub> -Со <sub>ац</sub> /ПАН	600	1340	1586	1,23
	700	1345	1588	1,11
	800	1340	1577	1,05

### Окончание таблицы 8.8.1

Следует отметить, что при использовании конвективнорезистивного нагрева, как показано в работе [40], соотношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  стремится к единице только при термообработке при 1100 °С даже при введении металла. Авторы также отмечают рост размеров кристаллитов графитоподобного углерода  $L_c$  от 1,8 до 2,4 нм. В то же время предлагаемый нами метод синтеза под действием ИКнагрева позволяет достигать такого соотношения уже при 800 °С, что свидетельствует в пользу формирования более упорядоченной структуры углеродной матрицы нанокомпозита.

Изучение структуры матрицы методом КР-спектроскопии показало, что с увеличением температуры синтеза происходит перераспределение интенсивностей D- и G-пиков, а их соотношение изменяется от 1,8 до 1, что соответствует снижению степени аморфности и увеличению размеров ОКР графитовой фазы, то есть аморфная структура переходит в нанокристаллическую. Также КР-спектроскопия показала, что, несмотря на преобразование в структуре матрицы нанокомпозитов, всегда присутствует незначительное количество аморфной составляющей, содержание которой уменьшается с ростом температуры синтеза.

### Список литературы к главе 8

1. Земцов Л. М., Карпачева Г. П. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения // ВМС. А. 1994. 919 с.

2. Morawski A. W., Ueda M., Inagaki M. Preparation of transition metalcarbon material from polyacrylonitrile incorporated with inorganic salts // Journal of Materials Science. 1997. Vol. 32. P. 789.

3. Zhu Z., Liu Z., Gu Y. Formation of N<sub>2</sub> during carbonization of polyacrylonitrile using iron catalyst // Fuel. Vol .76, № 2. P. 155. 4. Изучение пиролизованных пленок полиакрилонитрила методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной Ожеспектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов / Ю. М. Шульга, В. И. Рубцов, О. Н. Ефимов и др. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1996. Т. 38, № 6. С. 989–992.

5. Попкова А. В. Разработка основ технологии получения нанокомпозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева : дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. 221 с.

6. Белов Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы : учеб. пособие / Г. В. Белов. М. : Науч. мир, 2002. 184 с.

7. Ефимов А. И. Свойства неорганических соединений : учеб. пособие. Л. : Химия, 1983. 392 с.

8. Мищенко К. П., Равделя А. А. Краткий справочник физикохимических величинюю Л. : Химия, 1974. 200 с.

9. Белов Г. В., Трусов Б. Г. Электронный справочник по термодинамическим, термохимическим и теплофизическим свойствам индивидуальных веществ // ASTD. 1990–1993.

10. Thermal Decomposition Study of Ferrocene [(C5H5)2Fe] / A. Bhattacharjee, A. Rooj, D. Roy, M. Roy // Journal of Experimental Physics. 2014. URL: http://dx.doi.org/10.1155/2014/513268.

11. Synthesis, properties, and applications of ferromagnetic-filled carbon nanotubes / A. Leonhardt, S. Hampel, C. M<sup>-</sup>uller et al. // Chemical Vapor Deposition. 2006. Vol. 12, № 6. P. 380–38.

12. Reactivity of the first transition row metallocenes in thermal decomposition reaction / L. M. Dyagileva, V. P. Mar'in, E. I. Tsyganova, G. A. Razuvaev // Journal of Organometallic Chemistry. 1979. Vol. 175, № 1. P. 63–72.

13. Козлов. В. В. Разработка основ технологии новых металлуглеродных нанокомпозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК-нагрева полимеров : дис. ... д-ра техн. наук : 05.27.06 / Козлов Владимир Валентинович. М., 2009. 308 с.

14. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения : учеб. пособие. М. : Химия, 1977. 320 с.

15. Mass Spectrometric Study of Thermolysis Mechanism of Metal Acetylacetonates Vapour / A. F. Bykov, A. E. Turgambaeva, I. K. Igumenov, P. P. Sernyanniko // Journal de physique IV. 1995. Vol. 5. P. 191–197.

16. Гончарова Е. А., Жарикова Н. В. Использование железосодержащих углеродных конденсатов в синтезе полигидроксилированных фуллеренов // Молодежь и наука : сб. материалов IX Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием, посвящ. 385летию со дня основания г. Красноярска. Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2013. URL: http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/section041.html.

17. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская, С. А. Павлов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2004. № 4. С. 45–49.

18. Features of formation of the nanoparticles of alloys in metal-carbon nanocomposites FeCo/C and NiCo/C on based polyacrylonitrile / L. V. Kozhitov, D. G. Muratov, V. G. Kostishin, A. G. Savchenko, I. V. Schetinin, A. V. Popkova, E. V. Yakushko, L. M. Chervjakov // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6, № 3. P. 03038 (4 pages).

19. Корн Г., Гранино А. Справочник по математике : пер. с англ. М. : Наука, 1983. 831 с.

20. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций : пер. с фр. М. : Мир, 1972. 552 с.

21. Structural transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization / N. Hameed et al. // Polymer Degradation and Stability. 2016. Vol. 128. P. 39–45.

22. S. Arbab, A. Zeinolebadi. Quantitative analysis of the effects of comonomers and heating conditions on the stabilization reactions of polyacrylonitrile fibers as carbon fiber precursors // Polymer Degradation and Stability. 2017. Vol. 139. P. 107–116.

23. Effect of doping polyacrylonitrile fibers on their structural and mechanical properties / I. Karbownik et al. // Polymer. 2015. Vol. 75. P. 97–108.

24. Chemical structure evolution and mechanism during precarbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600 / M. Jing et al. // Polymer Degradation and Stability. 2007. Vol. 92. P. 1737–1742.

25. Arbab S., Zeinolebadi A. Quantitative analysis of the effects of comonomers and heating conditions on the stabilization reactions of polyacrylonitrile fibers as carbon fiber precursors // Polymer Degradation and Stability. 2017. Vol. 139. P. 107–116.

26. Morawski A. W., Ueda M., Inagaki M. Preparation of transition metalcarbon material from polyacrylonitrile incorporated with inorganic salts // Journal of Materials Science. 1997. Vol. 32. P. 789.
27. Effect of doping polyacrylonitrile fibers on their structural and mechanical properties / I. Karbownik et al. // Polymer. 2015. Vol. 75. P. 97–108.

28. The structure and magnetic properties metal-carbon nanocomposites FeCo/C on based of polyacrylonitrile / L. V. Kozhitov, D. G. Muratov, V. G. Kostishin, A. G. Savchenko, I. V. Schetinin, V. A. Tarala, A. V. Popkova, L. M. Chervjakov // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6,  $N_{\rm P}$  3. P. 03039 (4 pages).

29. Magnetic Properties of Nanocomposites Fe-Co/C Based on Polyacrylonitrile / M. F. Bulatov, L. V. Kozitov, D. G. Muratov, G. P. Karpacheva, A. V. Popkova // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. Vol. 9. P. 828– 833.

30. The formation and study of the FeCo nanoparticles alloy in structure of metal-carbon nanocomposites FeCo/C / L. V. Kozhitov, M. F. Bulatov, V. V. Korovushkin, V. G. Kostishin, D. G. Muratov, M. N. Shipko, S. Emelianov, E. V. Yakushko //Journal of Nano- and Electronic Physics. 2015. Vol. 7,  $N_{\rm P}$  4. P. 04103 (5 pages).

31. Металлоуглеродные нанокомпозиты на основе полиакрилдонитрила и соединений железа и кобальта / Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, К. Е. Матвеев // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов : сб. тр. Х Междунар. конф. Алматы, Казахстан, 2013. С. 279–285.

32. Влияние соотношения металлосодержащих компонентов на фазовый состав нанокомпозитов Fe-Co/C / Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, К. Е. Матвеев // Физика и технология наноматериалов и структур : тр. Междунар. науч.-практ. конф. Курск, 2013.

33. Пат. RU 2552454. Способ синтеза нанокомпозита FeCo/C на основе полиакрилонитрила / Козлов В. В., Кожитов С. Л., Кожитов Л. В., Костишин В. Г., Якушко Е. В., Попкова А. В. ; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 16.

34. Infrared heating mediated synthesis and characterization of FeCo/C Nanocomposites / D. Yu. Karpenkov, L. V. Kozitov, D. G. Muratov, K. P. Skokov, A. Yu. Karpenkov, A. V. Popkova, O. Gutfleisch // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol. 429. P. 94–101.

35. The Formation of Nanocomposites Fe-Co/C of Different Phase Composition Based on Polyacrylonitrile / L. V. Kozitov, D. G. Muratov, M. F. Bulatov, A. P. Kuzmenko, A. V. Popkova // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2014. Vol. 9. P. 823–827.

36. Influence of the Ratio of Metal Composed Nanocomposites Fe-Co / C on Phase Composition / L. V. Kozhitov, A. P. Kuzmenko, D. G. Muratov,

V. A. Harseev, V. V. Rodionov, A. V. Popkova, K. E. Matveev // J. Nano- and Electron. Phys. 2013. Vol. 5, no. 4, 04008 (3 p.).

37. Influence of Structural Features and Physico-chemical Properties of Metal-carbon Nanocomposites with Ferromagnetic Metal Inclusions on Microwave Radiation / L. Kozhitov, A. Kuzmenko, D. Muratov V. Rodionov, A. Popkova, E. Yakushko, M. Dobromyslov // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6, no. 3, 03024 (5 p.).

38. May P. W., Ashfold M. N. R. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond CVD: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size // Journal of applied physics 101. 2007. № 053115.

39. Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films / R. Ramamurti, V. Shanov, R. N. Singh, S. Mamedov, P. Boolchand // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2009. Vol. 24, iss. 2. P. 179–189.

40. Tse-Hao Ko, Chien-Yyuan Chen. Raman Spectroscopic Study of the Microstructure of Carbon Films Developed from Cobalt Chloride Modified Polyacrylonitrile // Journal of Applied Polymer Science. 1999. Vol. 71. P. 2219–2225.

## Глава 9

## СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ FeCo/C

## 9.1. Механические свойства, микротвердость нанокомпозитов FeCo/C

Метод позволяет определить твердость отдельных фаз и структурных составляющих, твердость внутри отдельных зерен, тонкого поверхностного слоя (после химико-термической обработки) и тонких листов и фольги. Твердость, определенная вдавливанием, характеризует сопротивление материала пластической деформации. По результатам анализа микротвердости в различных точках образца можно выявить те или иные артефакты структуры материала либо подтвердить выводы иных методов исследования внутренней структуры и морфологии материалов.

Микротвердость нанокомпозитов измерялась на микротвердомере Tukon 2500, укомплектованного микроскопом Axio Imager M2m по стандартной методике [ГОСТ 9450-76] по методу восстановленного отпечатка. Величина нагрузки 200 г (0,2 H).

Расчет производился для индентора в виде четырехгранной пирамиды с квадратным основанием, по формуле 9.1.1:

$$Hv = F/S = 0,189 F/d^2,$$
 (9.1.1)

где F – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, H; S – условная площадь боковой поверхности полученного отпечатка, мм<sup>2</sup>; d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

Фрагменты нанокомпозитов после синтеза имеют размеры 5×2 мм, которые помещались в эпоксидную смолу с последующим изготовлением шлифа. Расчет микротвердости нанокомпозита FeCo/C производился по нескольким отпечаткам. На рисунке 9.1.1 представлены наиболее четкие отпечатки. Результаты расчетов представлены в таблице 9.1.1. По результатам исследования установлено, что материалы на основе прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН обладают несколько более высокой микротвердостью по сравнению с нанокомпозитами на основе прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН и существенно превосходят значения, характерные для углеродного материала на основе ПАН без металлов. Это свидетельствует о влиянии металла на формирование структуры матрицы нанокомпозита, сопровождающееся формированием мелкодисперсных областей (кристаллитов), разделенных неупорядоченным углеродом сложных углеродных структур и локальными микроискажениями графеновых плоскостей, что было показано при моделировании структуры монослоя нанокомпозита [1–3] и вполне согласуется с результатами, полученными в работе [4].



Рис. 9.1.1. Области исследования микротвердости нанокомпозитов на основе различных прекурсоров:

 $a - Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН;  $\delta - Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН

Таблица 9.1.1

#### Микротвердость различных углеродных материалов

N⁰	Прекурсор	Т <sub>синт</sub> , °С	Н <sub>v</sub> , ГПа
1	Fe <sub>ац.ац</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН	700	$1,45\pm0,04$
2	Fe <sub>ф</sub> -Co <sub>ац</sub> /ПАН	700	1,13±0,05
3	ИК-ПАН [95]	600	0,53
4	Графит [129]	-	0,22

Более высокое значение микротвердости нанокомпозитов на основе прекурсора Feau, -Coau/ПАН, по-видимому, обусловлено более низкими температурами разложения ацетилацетоната железа (179 °C) в сравнении с ферроценом (470 °C). Следовательно, каталитическое действие металла на процессы формирования упорядоченной структуры матрицы начинается при низких температурах. В то же время в процессе пиролиза прекурсора Fe<sub>b</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН наблюдается более интенсивное газообразование в области высоких температур (≥ 450 °C), что приводит к разрывам уже сформированной структуры матрицы. Также следует отметить, что в нанокомпозитах на основе прекурсора Feanan-Coan/ПАН в процессе синтеза теряется меньшее количество металла. Так как металл способствует формированию сложных нелинейных углеродных наноструктур в матрице нанокомпозита, то увеличение микротвердости может определяться большим фактическим содержанием металлов. Также результаты измерения микротвердости коррелируют с результатами КР-спектроскопии (рассмотрено в Гл. 8), где показано, что для нанокомпозитов на основе прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН графитовая составляющая выше, что может определять снижение микротвердости.

Ввиду того, что микротвердость полученных нанокомпозитов существенно превосходит микротвердость графита, что повышает износостойкость, данные материалы перспективны для использования в качестве компонентов радиопоглощающих конструкций.

#### 9.2. Электрофизические свойства нанокомпозитов FeCo/C

Электропроводность или удельное сопротивление материалов, а также анализ механизмов электропроводности и температурные изменения, являются существенными факторами при разработке радиопоглощающих материалов, так как напрямую оказывают влияние на электромагнитные свойства в переменных электромагнитных полях.

По причине того, что для использования материалов в виде порошков в качестве дисперсного поглотителя ЭМ-волн необходимо использование связующего (пластификатора), обладающего очень малой электропроводностью (диэлектриком), необходимо использовать порошки нанокомпозитов с высоким уровнем электропроводности для достижения достаточной степени перколяции. Поэтому наиболее перспективными являются нанокомпозиты с высоким содержанием металлов, синтезированные при температурах 700–800 °С. С другой стороны, в случае использования ферроцена в процессе синтеза происходит сильная потеря железа, что делает нанокомпозиты на основе прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН наиболее перспективными с точки зрения электрофизических свойств, структуры и возможности более точного контроля фазового состава.

# 9.2.1. Влияние температуры синтеза на электропроводность нанокомпозитов FeCo/C

Ввиду того, что электропроводность порошков определяется не только материалом, но и дисперсностью, давлением при прессовании, наличием пластификатора измерения электропроводности нанокомпозитов проводилось на тонких пленках, синтезированных на кварцевых подложках, что обеспечивает формирование однородных и, в то же время сплошных пленок в процессе синтеза под действием ИК-нагрева.

Для приготовления образцов растворы прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН и Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с помощью центрифуги наносились на кварцевые подложки. Толщина пленок прекурсоров варьировалась в зависимости от концентрации солей металлов и скорости вращения центрифуги и составляла 1– 2 мкм. Синтез пленок нанокомпозита FeCo/C проводился в соответствии с предложенной в предыдущей главе технологической схемой.

Электропроводность пленок металлоуглеродных нанокомпозитов измерялась четырехзондовым методом через определение удельного сопротивления в диапазоне значений от 10<sup>-3</sup> Ом·см до 4·10<sup>4</sup> Ом·см.

Установлена зависимость электропроводности нанокомпозитов FeCo/C от температуры синтеза и показано, что электропроводность нанокомпозитов на основе полиакрилонитрила существенно зависит от природы металла, его электрофизических свойств, природы солей металла. Так, для нанокомпозитов с наночастицами кобальта достигнуты большие значения электропроводности, чем для нанокомпозитов, со-

держащих только железо, что связано с формированием карбидов железа в последнем.

Результаты исследования электропроводности для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при температурах в интервале 600–800 °C в сравнении с нанокомпозитами, включающими только один из металлов [6], и углеродным материалом на основе ПАН без металла представлены на рисунке 9.2.1.1.



Рис. 9.2.1.1. Зависимость электропроводности нанокомпозитов Fe/C от температуры синтеза:

*1* – углеродный наноматериал на основе ПАН; 2 – Fe/C;
*3* – FeCo/C (синтезирован из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН); 4 – Co/C

Для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, удельная электропроводность увеличилась от 0,09 См/см до 15 См/см при изменении температуры синтеза от 600 до 800 °C [5]. Концентрация металлов в прекурсоре составляла 20 масс. %. По сравнению с пиролизованным ПАН наблюдается увеличение электропроводности более чем в 3 раза [7]. Подобное существенное увеличение электропроводности может быть связано как с присутствием наночастиц сплава, обладающих металлической электропроводностью, так и структурообразующим действием металлов подгруппы железа на процесс формирования углеродной матрицы нанокомпозита.

Установлено практически совпадение электропроводности нанокомпозита FeCo/C, а различия с нанокомпозитов Fe/C определяются фазовым составом последнего, для которого характерно образование наночастиц карбида железа, что ухудшает электропроводность нанокомпозита.

Динамика вышеописанных изменений электропроводности характерна и для нанокомпозитов, синтезированных из прекурсоров  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН. Результаты исследований электропроводности FeCo/C, синтезированных из прекурсоров  $Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН в области температур 600–800 °C, представлены на рисунке 9.2.1.2 [5].



Рис. 9.2.1.2. Зависимость электропроводности пиролизованного ПАН, нанокомпозитов Fe/C и Co/C, нанокомпозитов FeCo/C, полученных из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>an</sub>/ПАН от температуры синтеза:

1 – пиролизованный ПАН; 2 – FeCo/C; 3 – Fe/C; 4 – Co/C

Удельная электропроводность нанокомпозита FeCo/C, полученного из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, при изменении температуры синтеза от 600 до 800 °C увеличилась с 0,98 См/см до 7,3 См/см для концентрации металлов 20 масс. % и соотношения Fe:Co = 1:1. В области до ~ 675 °C электропроводность нанокомпозитов FeCo/C на основе ферроцена превосходит электропроводность всех остальных материалов. На результат повлияло несколько факторов: фазовый состав, фактическое содержание металла, влияние соединения металла на формирование структуры матрицы. Так в отличие от нанокомпозитов Fe/C по результатам РФА в нанокомпозитах FeCo/C установлено отсутствие фазы карбидов и наличие только металлической фазы, что повышает уровень электропроводности.

Ферроцен, как циклическое металлоорганическое соединение в значительной степени устойчивое к разложению, но при этом способное взаимодействовать с различными химическими соединениями посредством замены водорода пентадиенильных колец на радикалы вступающего в реакцию соединения, может встраиваться в углеродную матрицу либо формировать вокруг себя упорядоченные углеродные структуры, что также способствует росту электропроводности. С другой стороны, в результате разложения ферроцена формируется нульвалентное наноразмерное железо, которое также способствует формированию упорядоченных углеродных графитоподобных структур в окружении. Поэтому для образцов, синтезированных в интервале температур 600-675 °C наблюдается более высокий уровень электропроводности по отношению к другим материалам. С другой стороны, в процессе ИК-нагрева в нанокомпозитах, полученных из прекурсоров Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ан</sub>/ПАН по результатам СЭМ и микроанализа, происходит существенная убыль железа, что вызывает отличия в фазовом составе и значениях электропроводности, так как содержание металла существенно снижается. Поэтому для образцов, синтезированных при температурах выше 700 °С наблюдаются значения электропроводности ниже, чем для остальных нанокомпозитов, синтезированных из прекурсора Feau.au-Coau/ПАН (см. рис. 9.2.1.3).



Рис. 9.2.1.3. Зависимость электропроводности нанокомпозита FeCo/C от температуры синтеза и использованного для синтеза соединения железа:

 $1 - Fe_{\phi}$ -Co<sub>au</sub>/IIAH;  $2 - Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/IIAH

Сравнение результатов измерения электропроводности нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных с использованием различных соединений железа показало, что в области температур синтеза 600– 675 °C большими значениями электропроводности обладают нанокомпозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН, тогда как при более высоких температурах синтеза более перспективными являются нанокомпозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН. С учетом более точного контроля фазового состава нанокомпозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН. С учетом более точного контроля фазового состава нанокомпозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН, представляют большую перспективу с точки зрения отработки технологии синтеза и для использования в качестве компонентов радиопоглощающих покрытий. 9.2.2. Влияние концентраций и соотношения металлов на удельную электропроводность нанокомпозитов FeCo/C

Концентрация металла существенно влияет на электропроводность металлоуглеродных нанокомпозитов, поэтому представляло интерес изучить зависимость электропроводности нанокомпозитов Fe-Co/C, полученных из прекурсоров Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН и Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН, от концентрации и соотношения металлов.

Зависимость электропроводности нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, от температуры синтеза для различных концентраций металлов представлена на рисунке 9.2.2.1 [5].



Рис. 9.2.2.1. Зависимость электропроводности нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН (Fe:Co = 1:1), от температуры синтеза для различных концентраций металлов в прекурсоре:

*1*-20 масс. %; *2*-50 масс. %

— 587 —

Электропроводность нанокомпозитов FeCo/C, содержащих 50 масс. % металла, изменяется от 0,16 См/см до 18 См/см, тогда как для нанокомпозитов на основе прекурсоров, содержащих 20 масс. % металла от 0,09 См/см до 15 См/см в интервале температур синтеза 600–800 °C.



Рис. 9.2.2.2. Зависимость электропроводности нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при различных температурах синтеза от концентрации металлов:

*1* – 600 °C; *2* – 700 °C; *3* – 800 °C

Изменение содержания металла более существенно влияет на электропроводность нанокомпозитов, синтезированных при низких температурах. Так, для материалов, полученных при 600 °C изменения составили 60 %, тогда как для образцов, синтезированных при 800 °C – только 17 %. Такая зависимость определяется влиянием металла на электропроводность нанокомпозита, поскольку в низкотемпературной области металл выступает как проводник между разориентированными кристаллитами слабо структурированной углеродной матрицы. Поэтому увеличение концентрации металлов в прекурсоре приводит к существенному росту электропроводности, то есть повышается степень перколяции в материале нанокомпозита. При высоких температурах синтеза (T = 800 °C) упорядочивается структура углеродной матрицы, увеличивается размер кристаллитов, то есть степень перколяции повышается уже за счет самой матрицы, что в результате приводит к меньшему влиянию металла.

На рисунке 9.2.2.2 представлена зависимость электропроводности от концентрации металлов (при соотношении Fe:Co = 1:1) нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при различных температурах.

Следует отметить, что изменения в концентрации металла оказывают существенно меньшее влияние на электропроводность, нежели температура синтеза. Наночастицы металла, располагаясь между электропроводящими кристаллитами углеродной матрицы, характеризующимися высокой делокализацией  $\pi$ -электронов, понижают энергетические барьеры для перехода электронов (то есть повышают степень перколяции), что и приводит к увеличению электропроводности с ростом концентрации металла в металлоуглеродном нанокомпозите. Поэтому варьировать концентрацию металла с целью управления электропроводностью получаемых наноматериалов более оправданно для низких температур синтеза.

## 9.2.3. Зависимость энергии активации проводимости нанокомпозитов FeCo/C от температуры синтеза

С целью определения характера проводимости (металлическая либо активационная) было изучено изменение электропроводности нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных при различных условиях, от нагрева образцов. В качестве объектов исследования выбраны пленки нанокомпозитов на кварцевой подложке, синтезированные с использованием прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН и Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН.

На рисунке 9.2.3.1 представлены температурные зависимости удельной электропроводности нанокомпозитов FeCo/C на основе прекурсора Fe<sub>au,au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН и определена зависимость энергии активации проводимости нанокомпозитов FeCo от температуры синтеза (см. рис. 9.2.3.2) [5].

Установлено, что в процессе нагрева электропроводность пленок нанокомпозитов возрастает, то есть электропроводность металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН и 3d-металлов носит активационный характер. Аналогичный характер температурных зависимостей отмечается в углеродных материалах без металлов [7, 8]. Поэтому можно констатировать, что нанокомпозиты FeCo/C на основе ПАН характеризуются металлической проводимостью в рамках упорядоченных областей матрицы (аналогично графиту) либо наночастиц, тогда как между такими структурными единицами реализуется прыжковая проводимость [9]. Так как объемное содержание металла в нанокомпозитах достаточно мало ~ 6 об. %, то электропроводность определяется в первую очередь механизмом проводимости углеродной матрицы. Металл в данном случае увеличивает степень перколяции кристаллитов углеродной матрицы. Также металл способствует формированию упорядоченных углеродных структур за счет локального преобразования энергетической структуры углеродной матрицы в рамках кластера, включающего металл.



Рис. 9.2.3.1. Температурная зависимость электропроводности нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при различных температурах (концентрация металлов 20 масс. %, соотношение Fe:Co = 1:1):

— 590 —



Рис. 9.2.3.2. Зависимость энергии активации проводимости нанокомпозитов FeCo/C (Fe:Co = 1:1, концентрация металла 20 масс. %, прекурсор – Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН) от температуры синтеза

Полученные значения E<sub>акт</sub> (табл. 9.2.3.1) хорошо согласуются с результатами моделирования монослоя нанокомпозита и расчетов E<sub>g</sub>, приведенных в главе 5 (п. 5.3).

Таблица 9.2.3.1

## Сопоставление результатов расчета Е<sub>акт</sub> (эксперимент) и Е<sub>g</sub> (расчет) для нанокомпозитов FeCo/C на основе ацетилацетоната железа

Т синтеза, °С	FeCo/C		Углеродный материал		
(эксперимент)			на основе ПАН		
	Е <sub>акт</sub> , эВ	Е <sub>g</sub> , эВ	Е <sub>акт</sub> , эВ	E <sub>g</sub> , эВ	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	
600	0,4	0.05	2,34		
700	0,18	(0,03)	1,07	3,4	
800	0,05	(0,07)	0,66		

По результатам сопоставления результатов эксперимента и модельных расчетов следует, что в модели монослоя нанокомпозита была использована структура слоя, соответствующего материалам, синтезированным при высоких температурах. При этом следует учитывать, что расчеты в главе 3 показали возможность влияния двух металлов (железа и кобальта) на энергетические характеристики прилегающего непосредственно кластера углеродной матрицы нанокомпозита, что проявилось в снижении E<sub>g</sub> по сравнению с углеродным материалом на основе ПАН (ППАН). С другой стороны, значительно более высокие значения E<sub>g</sub> для ППАН (углеродный материал без металла) по сравнению с экспериментом, свидетельствуют о взаимодействии слоев углеродной матрицы между собой, то есть подтверждается наличие кристаллитов углеродной матрицы нанокомпозита.

#### 9.2.4. Зависимость энергии

## активации электропроводности нанокомпозитов FeCo/C от концентрации металла в прекурсоре

Как уже было отмечено, электропроводность нанокомпозитов FeCo/C зависит от концентрации металла в прекурсоре и типа соединения железа. Изучение температурных зависимостей проводимости нанокомпозитов FeCo/C от содержания металлов в прекурсоре  $Fe_{au.au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН (см. рис. 9.2.4.1), позволило рассчитать энергии активации проводимости соответствующих материалов (см. рис. 9.2.4.2).

Анализ полученных результатов показал, что изменение концентрации металла в прекурсоре в меньшей степени оказывает влияние на величину энергии активации проводимости, чем изменение температуры синтеза нанокомпозита. Также установлено, что в области синтеза нанокомпозитов FeCo/C T  $\leq$  700 °C изменение содержания металла в прекурсоре в большей степени изменяет  $E_{akt}$ , что связано с изменениями структуры нанокомпозита и, в частности, углеродной матрицы в процессе синтеза. Так при 500 °C формируются мелкие наночастицы сплава FeCo, при этом матрица нанокомпозита характеризуется малым размером кристаллитов (1–2 нм) и высоким содержанием аморфной углеродной фазы, которая

объединяет систему кристаллитов углерода и наночастиц металла. С ростом температуры синтеза происходит совершенствование структуры матрицы (рост размеров кристаллитов, уменьшение доли аморфной составляющей), а также укрупнение наночастиц сплава. По результатам КР-спектроскопии в высокотемпературных образцах (800–900 °C) может наблюдаться структура матрицы, характерная для переходной формы графита из нанокристаллического в микрокристаллический, что существенным образом повышает электропроводность материала.



Рис. 9.2.4.1. Температурная зависимость проводимости нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных при температуре 700 °C из прекурсора Fe<sub>ан,ац</sub>- Co<sub>ац</sub>/ПАН с соотношением Fe:Co = 1:1 и различным содержанием металлов:

*I* – 10 масс. %; *2* – 20 масс. %; *3* – 50 масс. %

Таким образом, структурирование матрицы с увеличением температуры синтеза нанокомпозита (рост размеров кристаллитов, уменьшение межплоскостных расстояний) и увеличение содержания металла равномерно распределенного в нанокомпозите, приводят к снижению энергии активации проводимости, увеличению электропроводности нанокомпозита FeCo/C. Полученные закономерности позволяют подтвер-

дить, что для нанокомпозитов на основе ПАН и соединений Fe и Co характерен прыжковый механизм электропроводности с переменной длиной прыжка. В объеме кристаллита углеродной матрицы нанокомпозита электропроводность соответствует псевдометаллической, характерной для графита, а между кристаллитами осуществляется прыжковый механизм через разупорядоченную углеродную фазу. Металл, который формирует вокруг себя кластеры с повышенной электропроводностью за счет локального повышения электронной плотности и формирования упорядоченной структуры графита, приводящей к снижению Еакт до значений 0,05-0,07 эВ, дополнительно повышает степень перколяции кристаллитов углеродной матрицы. Причем малые значения энергии активации проводимости позволяют говорить и о частичном туннелировании электронов через границы раздела кристаллитов. То есть металлы формируют области высокой проводимости, равномерно распределенные в нанокомпозите, и повышают степень перколяции проводящих кластеров, что в целом приводит к снижению порога протекания тока.



Рис. 9.2.4.2. Зависимость энергии активации проводимости нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных при температуре 700 °C из прекурсора Fe<sub>ацац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с соотношением Fe:Co = 1:1 от исходной концентрации металла

Таким образом, по результатам изучения электрофизических характеристик нанокомпозитов, можно выделить ряд особенностей, которые могут иметь существенное значение при использовании нанокомпозитов FeCo/C в качестве дисперсного компонента радиопоглощающих сред. Так материалы, синтезированные при температурах 600 °C, характеризуются относительно невысокими значениями удельной электропроводности, при чем в случае использования прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН можно достичь более высоких значений. При этом по результатам РФА углеродная нанокристаллическая матрица таких нанокомпозитов характеризуется достаточно высокой степенью аморфности, за счет чего влияние содержания металла на значения электропроводности в таких материалах максимально. С другой стороны нанокомпозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора Feanan-Coan/ПАН при температурах  $T \ge 700$  °C, характеризуются более высокими значениями удельной электропроводности, при этом рост содержания металла также увеличивает ее значения. Определяется данный эффект большим (фактически) содержанием железа в нанокомпозите. Так как по сравнению с материалами на основе прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, в нанокомпозитах на основе прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН наблюдаются меньшие потери металлов в процессе синтеза, что и приводит к более существенному росту электропроводности.

Ввиду того, что для использования материалов в виде порошков в качестве дисперсного поглотителя ЭМ-волн необходимо использование какого-либо связующего (чаще всего полимерного), обладающего очень малой электропроводностью, сопоставимой с диэлектриком, необходимо использовать порошки нанокомпозитов с высоким уровнем электропроводности для достижения достаточной степени перколяции. Поэтому наиболее перспективными являются нанокомпозиты с высоким содержанием металлов, синтезированные при температурах 700–800 °С. С другой стороны в случае использования ферроцена в процессе синтеза происходит сильная потеря железа, что делает нанокомпозиты на основе прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН наиболее перспективными с точки зрения электрофизических свойств, структуры и возможности более точного контроля фазового состава.

#### 9.3. Магнитные свойства нанокомпозитов

## 9.3.1. Влияние температуры синтеза на магнитные свойства нанокомпозитов FeCo/C

Исследования температурных и полевых зависимостей удельной намагниченности (М) проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств – вибрационном магнитометре PPMS-14 фирмы «Quantum Design». Также ряд исследований проводился с использованием автоматизированного комплекса для измерения физических свойств на вибрационном магнитометре PPMS-9 с опцией измерения AC и DC-намагниченности фирмы «Quantum Design». Абсолютная чувствительность при измерении DC-намагниченности – ±2.5·10-5 Гс·см3, при измерении AC-намагниченности – ±2·10-8 Гс·см3. Для измерения использовались порошкообразные образцы.

Изучена зависимость намагниченности насыщения нанокомпозита FeCo/C от температуры синтеза прекурсоров  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН и Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН. Изучение магнитных свойств металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C показало, что полученные материалы проявляют ферромагнитные свойства [10, 11]. Рост температуры синтеза прекурсоров приводит к росту намагниченности нанокомпозитов FeCo/C вне зависимости от типа прекурсоров и соотношений металлов, что определяется ростом размеров наночастиц сплава. Но величина намагниченности насыщения зависит от размера частиц сплава FeCo и их состава.

На рисунке 9.3.1.1 представлены результаты исследования намагниченности образцов нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при различных температурах [12].

Сопоставление магнитных измерений и результатов исследования структуры нанокомпозитов приведены в таблице 9.3.1.1.

Следует учитывать, что максимальными значениями намагниченности обладают сплавы, имеющие состав Fe<sub>0,45</sub>Co<sub>0,55</sub> [13]. Поэтому нанокомпозиты FeCo/C, полученные из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН обладают более высокими значениями намагниченности насыщения, чем нанокомпозиты на основе ферроцена [14].



Рис. 9.3.1.1. Петли перемагничивания нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных при различных температурах

Таблица 9.3.1.1

Результаты измерений магнитных характеристик, анализа фазового состава и расчетов среднего размера металлсодержащих наночастиц в составе нанокомпозита, синтезированногоиз прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН

Температура	$M_s, A \cdot M^2/\kappa \Gamma$	$M_r, A \cdot M^2/\kappa \Gamma$	Н <sub>с</sub> , Э	$(M_r/M_s)$	d <sub>ср.</sub> , нм	Фаза
синтеза, °С	(± 0,5 %)	(± 0,5 %)	(± 0,5 %)		-	
400	2,8	0,5	130	0,18	9	Co
500	7	3	680	0,42	11	Co
600	37	7	505	0,19	14	FeCo
700	39	14	670	0,36	14	FeCo
800	64	24	700	0,38	16	FeCo

Для образцов нанокомпозита FeCo/C, синтезированных при 600– 700 °C из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, H<sub>c</sub> составила 500 Э, а для образца, полученного при 800 °C – 670 Э, что согласуется с увеличением среднего размера наночастиц сплава FeCo, при этом для большей части наночастиц сплава достигаются размеры, при которых H<sub>c</sub> максимальна (12–15 нм).

## 9.3.2. Влияние соотношения металлов в прекурсоре на магнитные свойства нанокомпозитов FeCo/C

Изучение магнитных свойств металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C показало, что полученные материалы являются ферромагнетиками. Изменение соотношения металлов Fe:Co в прекурсоре влияет на намагниченность нанокомпозита FeCo/C. Намагниченность насыщения нанокомпозитов FeCo/C из прекурсоров Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН изменяется от 37 A·M<sup>2</sup>/кг до 64 A·M<sup>2</sup>/кг для соотношения металлов в прекурсоре Fe:Co = 1:1 и от 8 A·M<sup>2</sup>/кг до 39 A·M<sup>2</sup>/кг для соотношения Fe:Co = 3:1 (рис. 9.3.2.1) [11].

Рост намагниченности насыщения определяется изменением среднего размера наночастиц сплава FeCo. Средний размер наночастиц FeCo находится в интервале (14–16) нм (Fe:Co = 1:1) и (16–18) нм (Fe:Co = 3:1).



Рис. 9.3.2.1. Петли перемагничивания образцов нанокомпозитов FeCo/C синтезированных при различных температурах:

*l* – 600 °C; *2* – 700 °C; *3* – 800 °С из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Со<sub>ац</sub>/ПАН с соотношением Fe:Co = 3:1 и C<sub>Me</sub> = 20 масс. %

— 598 —

Нанокомпозиты FeCo/C (Fe:Co = 1:1) обладают более высокими значениями намагниченности насыщения и коэрцитивной силы, что определяется составом сплава, наиболее близко соответствующем составу  $Fe_{0,45}Co_{0,55}$ , обладающему максимальной намагниченностью. Результаты магнитных измерений и исследования структуры приведены в таблице 9.3.2.1.

Таблица 9.3.2.1

#### Результаты измерений магнитных характеристик нанокомпозита FeCo/C, синтезированных при различных температурах из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН с соотношением Fe:Co = 3:1 и C<sub>Me</sub>=20 масс. %

Температура	$M_s, A \cdot M^2/\kappa\Gamma$	$M_r, A \cdot M^2/\kappa \Gamma$	Н <sub>с</sub> , Э	$(M_r/M_s)$	d <sub>cp</sub> , нм	Фаза
синтеза, °С	(± 0,5 %)	(± 0,5 %)	(± 0,5 %)		(± 5 %)	
600	8,5	2,7	475	0,32	9	Co
700	13	4,2	480	0,32	12	FeCo
800	39	7,5	385	0,19	18	FeCo

#### 9.3.3. Влияние концентрации металлов

на магнитные свойства нанокомпозитов FeCo/C

Как показали результаты РФА и электронной микроскопии, с ростом концентрации металла в прекурсоре происходит рост среднего размера наночастиц FeCo в составе нанокомпозитов FeCo/C и увеличение концентрации металла в углеродной матрице, что проявляется в магнитных свойствах нанокомпозита FeCo/C.

На рисунке 9.3.3.1 представлены результаты измерения магнитных свойств в постоянном поле для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора  $Fe_{au,au}$ -Co<sub>au</sub>/ПАН составом Fe:Co = 1:1 при температуре T = 700 °C для различных концентраций металлов в прекурсоре.

Установлено, что при изменении концентрации металлов в прекурсоре от 20 до 50 масс. %, наблюдается рост намагниченности насыщения нанокомпозитов, синтезированных при T = 700 °C от 38 до 68 А·м<sup>2</sup>/кг. Сопоставление результатов магнитных измерений и исследования структуры приведены в таблице 9.3.3.1 [5].





Рис. 9.3.3.1. Петли перемагничивания образцов нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров Fe<sub>au,au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН с соотношением Fe:Co = 1:1 при температуре 700 °C и различных концентрациях металлов:

*1* – 20 масс. %; *2* – 30 масс. %; *3* – 50 масс. %

Таблица 9.3.3.1

Результаты измерений магнитных характеристик, анализа фазового состава и расчетов среднего размера металлсодержащих наночастиц

Концентрация	$M_s, A \cdot M^2/\kappa \Gamma$	$M_r, A \cdot M^2/\kappa \Gamma$	Н <sub>с</sub> , Э	$(M_r/M_s)$	d <sub>cp</sub> , нм	Фаза
металла в пре-	(± 0,5 %)	(± 0,5 %)	(± 0,5 %)		(± 5 %)	
курсоре, вес.%						
20	38	13,5	670	0,36	14	FeCo
30	54	17	565	0,32	16	FeCo
50	66	22	600	0,33	26	FeCo

В данном случае рост удельной намагниченности определяется двумя факторами: ростом относительного содержания ферромагнитного сплава по отношению к матрице, а также увеличением среднего размера наночастиц FeCo. При этом также наблюдается уменьшение значений коэрцитивной силы для образцов нанокомпозитов, содержащих большее количество металла, что определяется ростом среднего размера наночастиц. Так авторами одной из работ [15] отмечено, что максимум коэрцитивной силы для сплава FeCo достигается при размере частиц 12–15 нм. Для нанокомпозитов FeCo/C с ростом концентрации металлов в прекурсоре от 20 до 50 масс. % средний размер наночастиц увеличивается от 14 до 26 нм, что приводит к снижению значений H<sub>c</sub>.

## 9.3.4. Магнитофазовый анализ нанокомпозитов FeCo/C

Изучение температурных зависимостей магнитных свойств образцов нанокомпозитов FeCo/C (магнитофазовый анализ) показало, что для всех полученных нанокомпозитов характерна температура Кюри (~ 900 °C), которая существенно превышает температуру Кюри для железа и меньше, чем для кобальта (1121 °C) [12]. Данные исследования подтверждают результаты РФА, что в нанокомпозитах отсутствуют наночастицы железа или кобальта, а присутствуют наночастицы сплава FeCo или твердых растворов на основе кобальта.

Измерение температурных зависимостей намагниченности насыщения нанокомпозитов показало, что после проведенных измерений и охлаждения удельная намагниченность возрастает по сравнению с первоначальной (см. рис. 9.3.4.1). При этом на температурной зависимости (нагрев) наблюдается ряд аномалий при температурах 430 °C, 550 °C и ~ 700 °C.

Анализ влияния концентрации металлов в нанокомпозитах, синтезированных из прекурсоров Fe<sub>au,au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН, на величины этих аномалий показал незначительные отличия, что связано в первую очередь с однородным фазовым составом формирующегося композита.

Сопоставление эксперимента с литературными данными показало, что природа первых двух аномалий объясняется образованием сверхструктур состава Co<sub>3</sub>Fe и Fe<sub>3</sub>Co соответственно [15]. Эти аномалии наблюдали также при отжиге сплава с исходным содержанием компонентов 1:1 [16]. То есть в структуре макроскопического образца сплава FeCo могут присутствовать области с повышенным содержанием дефектов, что приводит к возникновению метастабильных фаз состава Co<sub>3</sub>Fe и Fe<sub>3</sub>Co. Такие метастабильные фазы исчезают при продолжительной термообработке за счет релаксации структуры кристаллита и образования однородной фазы FeCo. C другой стороны, наличие аномалий хорошо согласуется с исследованиями, проведенными в работе [17], в которых для состава  $Fe_{50}Co_{50}$  показана явная аномалия при 550 °C, в то время как для образца с составом Fe<sub>3</sub>Co наблюдается незначительная аномалия при температуре 550 °C. То есть аномалии при 430 °C, 550 °C объясняются распадом метастабильных фаз Co<sub>3</sub>Fe и Fe<sub>3</sub>Co и формированием более стабильной фазы FeCo.



Рис. 9.3.4.1. Температурная зависимость намагниченности нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН при T = 700°C (1 – нагрев, 2 – охлаждение), с различным содержанием металла:

*а* – 30 масс.%; *б* – 50 масс. %

Для нанокомпозитов FeCo/C данные аномалии температурной зависимости намагниченности, сопровождающиеся возрастанием намагниченности, по-видимому, также определяются наличием метастабильных фаз сверхструктур состава Co<sub>3</sub>Fe и Fe<sub>3</sub>Co, которые в процессе исследования распадаются до сплава FeCo, так как продолжительность исследований составляет ~ 12 часов. Образование более совершенной структуры наночастиц также подтверждается отсутствием вышеперечисленных аномалий намагниченности на кривой охлаждения. Стоит отметить, что при изменении температуры синтеза и изменении содержания металлов в нанокомпозитах FeCo/C наблюдается различная величина этих аномалий. Так в образце, синтезированном при 900 °C, достигается максимальная интенсивность аномалии 550 °C, что свидетельствует о формировании в процессе синтеза нанокомпозита фазы сплава FeCo, в котором основное количество наночастиц сплава имели состав близкий к Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> (рис. 9.3.4.2).



Рис. 9.3.4.2. Температурная зависимость намагниченности нанокомпозита FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с содержанием металла 20 масс. % при T = 900 °C:

1 – нагрев; 2 – охлаждение

Сопоставление результатов измерений кривых перемагничивания для образцов нанокомпозитов, синтезированных при 700 °C и 900 °C, показало, что для материалов, синтезированных при пониженных температурах изменение намагниченности до и после термомагнитных измерений (рис. 9.3.4.3) значительно более существенно, что может свидетельствовать о наличии в них наночастиц сплава, имеющих дефекты структуры, поэтому результаты РФА, согласно которым формируется интерметаллид  $Fe_{0,5}Co_{0,5}$  и результаты магнитофазового анализа несколько отличаются.



Рис. 9.3.4.3. Петли перемагничивания образцов нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, с соотношением металлов Fe:Co = 1:1 при различной температуре:

*a* – 700 °C; *б* – 900 °C (1 – до нагрева; 2 – после охлаждения)

Аномалия температурной зависимости намагниченности при 730 °C объясняется упорядочением структуры α-FeCo в α'-FeCo. Данное упорядочение фиксировалось многими авторами при измерении электросопротивления, твердости магнитных и других свойств. Считается, что превращение при 730 °C является переходом второго рода. Аномальный рост намагниченности при T ~ 700 °C объясняется ростом размеров наночастиц сплава, что связано с рекристаллизацией углеродной матрицы. Данное предположение подтверждается результатами ТГА-ДСК анализа (см. рис. 9.3.4.4–9.3.4.5) [5, 12].





*1* – 700 °C; *2* – 900 °C



Рис. 9.3.4.5. Результаты ДСК нанокомпозитов FeCo/C, синтезирвоанных при различных температурах:

*1* – 700 °C; *2* – 900 °C

Из зависимостей видно, что для образца, синтезированного при 700 °C, наблюдается резкое уменьшение массы при температуре нагре-

ва T = 640 °C, сопровождающееся экзотермической реакцией. При данной температуре происходит дальнейшая графитизация углеродной матрицы нанокомпозита с частичной потерей массы, связанная с рекристаллизацией. Для образцов, полученных при температуре 900 °C не наблюдается данная аномалия, что свидетельствует о более стабильной структуре матрицы нанокомпозита. Аномалия при 120 °C связана с десорбцией влаги и различных атмосферных газов из нанокомпозита, которые были сорбированы в процессе хранения, что подтверждается эндотермическим пиком на ДСК. Так как структура углеродной матрицы нанокомпозитов, синтезированных при 700 °C более дефектная, размер кристаллитов меньше, а также содержится большее количество азота, величина данной аномалии выше.

При увеличении температуры синтеза от 700 до 900 °С, происходит более равномерное растворение железа в кобальте, что приводит к формированию более однородной структуры наночастиц и росту намагниченности. Кроме того происходит агломерация наиболее мелких наночастиц сплава между собой, так как при температуре, близкой к температуре синтеза, матрица нанокомпозита подвергается дальнейшей рекристаллизации и частичной деструкции, что способствует диффузии металла.

Мы предполагаем, что начальное состояние для наночастиц FeCo – слабоупорядоченная ОЦК-структура. При нагреве нанокомпозита структура приобретает более упорядоченное строение, что проявляется в росте намагниченности.

### 9.4. Радиопоглощающие свойства нанокомпозитов FeCo/C

В настоящее время быстро растет количество разнообразных источников электромагнитного излучения (ЭМИ) (информационные системы, навигация, система связи др.) и расширяется используемый частотный диапазон, что определяет актуальность защиты от воздействия электромагнитных сигналов в широкой полосе частот.

Принцип работы поглощающих материалов основан на диссипации энергии падающих ЭМ-волн и переводе ее во внутреннюю энергию, например, в тепло. Помимо отражения и поглощения, иным механизмом защиты является многократное отражение, реализуемое за счет отражений от различных поверхностей и соединений в защитном слое. Данный механизм требует наличия больших поверхностей или больших зон соприкосновения компонентов защитного слоя. Примером защиты с большой зоной соприкосновения является композитный материал, содержащий наполнитель с большой площадью поверхности.

Эффективность поглощения ЭМИ определяется структурой и составом радиопоглощающего материала (РПМ). РПМ должен обеспечить поглощение электромагнитного излучения в определенном частотном диапазоне при минимальном отражении за счет взаимодействия электромагнитной волны с радиопоглощающим материалом и преобразования ЭМИ в другие виды энергии. Взаимодействие электромагнитной волны и РПМ определяется процессами поглощения, рассеяния (из-за структурной и геометрической анизотропии материала) и интерференции волн.

Условно радиопоглощающие материалы можно классифицировать по составу и принципу действия.

В современных разработках РПМ для поглощения энергии электромагнитных волн используются в основном традиционные электропроводящие *дисперсные* (сажи, графит, металлические частицы), *волокнистые* (углеродные, металлические, металлизированные полимерные) и *магнитные* (спеченные ферритовые пластины, порошки ферритов, карбонильное железо и др.) наполнители, применяемые как по отдельности, так и совместно, образуя сложные композиционные структуры. Нами была показана перспектива использования металлоуглеродных нанокомпозитов Ni<sub>3</sub>Fe/C в качестве радиопоглощающих материалов в частотном диапазоне 8–40 ГГц [18, 19]. Радиопоглощающие материалы, изготовленные в виде лаков, красок, герметиков, полимеров, тканей, плиток, пеномасс, наполненных резин, строительных плит, сыпучих смесей и в других вариантах различных композиций, являются основными компонентами при создании поглотителей электромагнитных волн, которые используются для оборудования безэховых камер.

Синтезированные металлоуглеродные нанокомпозиты FeCo/C представляют собой дисперсию магнитных наночастиц сплава FeCo в углеродном нанокристаллическом материале. Высокие пороги намаг-

ниченности насыщения и магнитной проницаемости металлических магнитных включений позволяют конструировать перспективные материалы для создания электромагнитных поглотителей. С точки зрения приведенной выше классификации нанокомпозиты на основе ПАН можно отнести к нерезонансным магнитным РПМ. При этом за счет углеродной наноструктурированной матрицы можно достичь как необходимой диэлектрической проницаемости, так и эффекта многократного внутреннего отражения, что приведет к эффективной диссипации энергии электромагнитных волн. При этом за счет углеродной матрицы можно достичь достаточно высокой теплопроводности, что позволит избежать чрезмерного нагрева РПМ на основе нанокомпозитов.

Магнитный материал (нанокомпозит FeCo/C) при взаимодействии с электромагнитным излучением подвергается воздействию быстро меняющегося магнитного поля за счет чего происходит перемагничивание, сопровождающееся преобразованием энергии ЭМ-волн в тепло. Нагрев является следствием внутреннего трения, возникающего при непрерывной переориентации магнитных доменов. Величина потерь энергии в каждом цикле, выделяющейся в виде тепла, пропорционально площади, ограничиваемой петлей гистерезиса [20].

Наночастицы сплава FeCo в составе нанокомпозитов обладают с одной стороны высокой электропроводностью и намагниченностью насыщения, а с другой – слабой зависимостью от частоты комплексной диэлекрической проницаемости [21].

В подобных материалах диэлектрическая проницаемость определяется свойствами матрицы нанокомпозита, а магнитная проницаемость существенным образом определяется как частотой ЭМ-волны, так и морфологией наночастиц FeCo, что существенно влияет на РП-свойства материалов их содержащих.

По результатам исследования процессов, протекающих в прекурсорах при ИК-обработке, которые приводят к формированию нанокомпозитов, установлено влияние условий протекания процесса синтеза на физико-химические, электрофизические, структурные и механические характеристики нанокомпозитов FeCo/C, в частности, на состав, структуру и свойства наночастиц сплава, что определяет способность материалов в различной степени рассеивать и поглощать энергию ЭМИ [22, 23].

## 9.4.1. Влияние условий процесса синтеза и типа солей металлов на величину диэлектрических и магнитных потерь в диапазоне до 0,2–3 ГГц

Частотные зависимости комплексных магнитной и диэлектрической проницаемости нанокомпозитов FeCo/C в диапазоне длин волн 0,2–3 ГГц осуществляли через определение интегральных характеристик с помощью методики, основанной на измерении прошедшей и рассеянной (отраженной) образцом энергии ЭМ-волны в волноводном пространстве.

Результаты исследования показали, что величина комплексной диэлектрической проницаемости определяется температурой синтеза нанокомпозитов. На рисунке 9.4.1.1 представлены действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН.



Рис. 9.4.1.1. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости нанокомпозитов от температуры синтеза:

*l* – FeCo/C 500 °C; *2* – FeCo/C 800 °C

Увеличение значений как действительной, так и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости вызвано, по-видимому, ростом электропроводности нанокомпозитов за счет структурирования углеродной матрицы и ростом размеров наночастиц сплава. Формирование нанокристаллической структуры матрицы и наночастиц сплава приводят к образованию большого числа границ раздела «проводник – диэлектрик», что способствует диссипации ЭМ-волн в объеме материала. Следует отметить, что с ростом частоты происходит снижение значений диэлектрической проницаемости, что подтверждает данное предположение.

Сопоставление результатов измерения диэлектрической проницаемости нанокомпозитов, синтезированных из различных прекурсоров при температуре 800 °C, представлена на рисунке 9.4.1.2 [5].



Рис. 9.4.1.2. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости наноматериалов, синтезированных при T = 800 °C:

1 - ИК-ПАН; 2 - FeCo/C (из прекурсора Fe<sub>ан.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН);3 - FeCo/C (из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН)

В диапазоне 0,2–3 ГГц величина действительной части диэлектрической проницаемости е' для нанокомпозитов на основе прекурсора Fe<sub>ацац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН ниже, чем для нанокомпозитов на основе прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, тогда как мнимая часть е", отвечающая за потери, пре-

восходит значения, характерные для последнего, что определяет большие значения тангенса диэлектрических потерь.

Сравнение значений комплексной диэлектрической проницаемости для нанокомпозитов и углеродного материала без металлов (ИК-ПАН) показало увеличение значений как действительной, так и мнимой части в присутствии наночастиц сплава.

Исследования показали, что для всех образцов нанокомпозитов наблюдается снижение диэлектрической проницаемости с ростом частоты.

Расчеты тангенса диэлектрических потерь показали, что его значения определяются температурой синтеза нанокомпозитов и присутствием металлов (рис. 9.4.1.3). Увеличение температуры синтеза нанокомпозитов приводит к росту электропроводности материалов с одной стороны, и формированию множественных границ раздела «проводник – диэлектрик» с другой, что и вызывает рост диэлектрических потерь за счет поляризации диэлектрика. С ростом частоты ЭМ-волн диэлектрические потери снижаются.



Рис. 9.4.1.3. Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь наноматериалов:

*1* – FeCo/C (500 °C, из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН); 2 – ИК-ПАН (800 °C);
3 – FeCo/C (800 °C, из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН);
4 – FeCo/C (800 °C, из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН)

Измерение магнитной проницаемости показало, что наблюдается рост значений мнимой части с ростом частоты ЭМ-излучения. При этом действительная часть возрастает незначительно для всех нанокомпозитов и показывает значения ~ 1–1,05 отн. ед. (рис. 9.4.1.4).



Рис. 9.4.1.4. Частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости наноматериалов, синтезированных при T = 800 °C:

 $I - ИК-ПАН; 2 - FeCo/C (из прекурсора <math>Fe_{\phi}$ -Co<sub>ац</sub>/ПАН); 3 - FeCo/C (из прекурсора Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>au</sub>/ПАН)

Сопоставление результатов измерения магнитных свойств нанокомпозитов и магнитной проницаемости позволяет сделать вывод, что рост магнитной проницаемости определяется увеличением размеров ферромагнитных наночастиц, что приводит к росту удельной намагниченности нанокомпозита. Так с ростом температуры синтеза и концентрации металла происходит существенное возрастание намагниченности насыщения нанокомпозитов независимо от типа прекурсора.

Расчет тангенса магнитных потерь показал, что с ростом температуры синтеза потери возрастают (см. рис. 9.4.1.5).


Рис. 9.4.1.5. Частотная зависимость тангенса магнитных потерь:

*1* – FeCo/C (500 °C, из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН); 2 – ИК-ПАН (800 °C);
 *3* – FeCo/C (800 °C, из прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН),
 4 – FeCo/C (800 °C, из прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН)

Сопоставление с литературными данными показало, что полученные значения характерны для материалов, состоящих из ферромагнитных наночастиц, изолированных друг от друга матрицей. В работе [24] авторы показали, что комплексная компонента диэлектрической проницаемости є" снижается с 18 до 16, а затем остается постоянной с увеличением частоты в диапазоне 1–18 ГГц и составляет 2,2 в указанном диапазоне частот. При этом изучение частотной зависимости комплексной магнитной проницаемости показало постепенное снижение значений µ' с 2,2 до 1,1 с увеличением частоты, а кривая µ" имеет два резонансных пика на уровне 4,8 и 10,9 ГГц. Авторы полагают, что диэлектрические потери композита в СВЧ-диапазоне частот происходят в основном за счет поляризации эпоксидной смолы и межфазной поляризации в системе «эпоксидная смола – нанопластины». Для композиционных материалов, состоящих из металлического ядра и изолирующей оболочки, дополнительные границы раздела фаз приводят к межфазной поляризации. Магнитные потери возникают за счет ряда факторов: обменного резонанса, естественного резонанса и потерях на вихревые токи, при чем последние существенно ниже, чем потери на естественный резонанс.

Следует отметить, что значения тангенса магнитных потерь в нанокомпозитах FeCo/C на основе ПАН в диапазоне частот 0,2–3 ГГц практически совпадают с магнитными потерями для нанопластин сплава FeCo из работы [25]. То есть полученные под действием ИК-нагрева металлоуглеродные нанокомпозиты FeCo/C имеют магнитную проницаемость, характерную для наноразмерных частиц сплава FeCo. Таким образом, наиболее перспективными для радиопоглощения являются нанокомпозиты, синтезированные при температуре 800 °C, при этом максимальные диэлектрические и магнитные потери наблюдаются у нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe<sub>au,au</sub>Co<sub>au</sub>/ПАН, что определяется как более высокими значениями намагниченности, так и более высокой электропроводностью, определяемой степенью кристалличности углеродной матрицы.

# 9.4.2. Влияние условий синтеза на электромагнитные свойства нанокомпозитов FeCo/C в диапазоне 3–12 ГГц

Измерения комплексных значений магнитной и диэлектрической проницаемости проведено резонаторным методом на прямоугольном многомодовом резонаторе. В качестве генератора CBЧ и индикатора использован векторный анализатор цепей Е 8363 В фирмы Agilent Technologies. Измерения производились с использованием аппаратуры и методик, разработанных в ЦКП «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов» ТГУ [26].

Исследования электромагнитных характеристик нанокомпозитов FeCo/C показало корреляцию со структурными характеристиками и магнитными свойствами.

На рисунке 9.4.2.1 представлены результаты измерения комплексной магнитной проницаемости нанокомпозитов в зависимости от содержания металлов и температуры синтеза [27]. Спектры магнитной проницаемости отражают резонансный тип колебания магнитной системы под вынуждающим воздействием электромагнитного излучения.



Резонансный тип взаимодействия относится к добротным системам, поэтому имеет относительно небольшую ширину резонансной линии.

Рис. 9.4.2.1. *а–г* – зависимость комплексной магнитной проницаемости и *д* – тангенса магнитных потерь нанокомпозитов от содержания металлов и температуры синтеза

Полученные зависимости демонстрируют, что оптимальный размер наночастиц сплава FeCo достигается при температуре синтеза 700 °C, при этом магнитные потери сравнимы с нанокомпозитом FeCo/C полученном при 800 °C и концентрации металла 60 масс. %. Также измерения показали, что с ростом температуры синтеза максимум магнитных потерь смещается в высокочастотную область, тогда как рост концентрации металлов приводит к увеличению значений магнитных потерь без изменения полосы частот.

По-видимому, такая зависимость связана с размерами наночастиц сплава, так как с увеличением температуры синтеза и концентрации металлов возрастает и средний размер наночастиц, что проявляется в росте намагниченности и соответственно росте магнитных потерь на вращение магнитного момента и за счет естественного ферромагнитного резонанса.

Анализ диэлектрических потерь был проведен для нанокомпозитов, синтезированных при различных температурах, поскольку именно температура синтеза определяет структуру матрицы нанокомпозитов (рис. 9.4.2.2).



Рис. 9.4.2.2. *а, б* – зависимость комплексной диэлектрической проницаемости нанокомпозитов от содержания металлов и температуры синтеза:



Рис. 9.4.2.2. Окончание:

*в* – зависимость тангенса диэлектрических потерь нанокомпозитов от содержания металлов и температуры синтеза:

*1* – 700 °C; *2* – 800 °C

Исследования показали, что с ростом температуры синтеза наблюдается увеличение тангенса диэлектрических потерь, что связано с рекристаллизацией матрицы и формированием анизотропных углеродных структур в матрице, в том числе и графитовых оболочек на наночастицах FeCo.

С точки зрения практического применения создание радиопоглощающих элементов конструкций из полученных нанокомпозитов, обладающих наименьшими массогабаритными характеристиками наиболее эффективно в области частот естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), так как именно в этой области частот наблюдается максимальное значение тангенса угла магнитных потерь.

Для расчета было использовано соотношение, полученное в работе [28] при учете, что безграничный плоский слой находится на металле и плоская волна падает из свободного пространства:

$$R = \frac{Z_{ex} - 1}{Z_{ex} + 1},$$
(9.4.2.1)

где Z<sub>ex</sub> – входной импеданс на границе раздела свободное пространство – материал.

$$Z_{ex} = -iZtg(kd),$$
 (9.4.2.2)

где Z – волновое сопротивление плоского слоя при условии нахождения на металле; k – волновое число; d – толщина; R – коэффициент отражения.

$$Z = \sqrt{\frac{\mu' + \mu''}{\varepsilon' + \varepsilon''}}, \qquad (9.4.2.3)$$

$$k = \frac{2\pi f \sqrt{\varepsilon^* \mu^*}}{c}.$$
(9.4.2.4)

Оптимальная толщина определялась (рис. 9.4.2.3) при фиксированной частоте в области максимума мнимой составляющей магнитной проницаемости, то есть в максимуме поглощения.



Рис. 9.4.2.3. Выбор оптимальной толщины поглотителя

Анализ полученных зависимостей показал, что для нанокомпозитов, синтезированных при различных условиях толщина различна и составляет: 1,96 мм – (20 %, 700 °C); 5 мм – (20 %, 800 °C); 1,68 мм – (20 %, 700 °C); 1,8 мм – (20 %, 700 °C). Расчет коэффициента отражения с учетом толщины представлен на рисунке 9.4.2.4.



Рис. 9.4.2.4. Частотная зависимость коэффициента отражения нанокомпозитов FeCo/C от температуры и концентрации металлов

Из построенных зависимостей видно, что наименьшим коэффициентом отражения обладает нанокомпозит, синтезированный при 800 °C и концентрации металлов 40 масс. %. При этом область менее -10 дБ простирается выше 12 ГГц. Взаимосвязь условий синтеза, размеров наночастиц, магнитных характеристик и коэффициента отражения показана в таблице 9.4.2.1.

Таблица 9.4.2.1

N⁰	Т <sub>синт</sub> , °С	C <sub>Me</sub> ,	M <sub>s</sub> ,	M <sub>r</sub> ,	Н <sub>с</sub> , Э	R <sub>min</sub> , дБ	$f_{min}$ - $f_{max}$	d <sub>HY</sub> ,
п/п		масс. %	А•м•кг -1	А•м•кг -1			(R < -10дБ)	HM
1	700	20	33	9,8	530	-16,8	2,8–4,3	14
2		20	52	14,7	622	-11	9,1–11,4	18
3	800	40	84	6,8	346	-13,9	9,2 – выше диапазона измерений	24
4		60	144	9,3	175	-28,3	9,8 - выше диапазона измерений	32

Характеристики металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C

Для учета интерференционных свойств материалов проведен расчет зависимости коэффициентов отражения от толщины конструкции. Для удобства сравнения электромагнитных характеристик приведем результаты для трех толщин соответствующих частотному диапазону от 3 до 12 ГГц (рис. 9.4.2.5).



Рис. 9.4.2.5. Частотная зависимость коэффициента отражения нанокомпозитов для различной толщины поглотителя:

*а* – 2,5 мм; *б* – 3 мм; *в* – 3,5 мм

Анализ полученных зависимостей выявил ряд тенденций. Так, с ростом толщины слоя поглотителя наблюдается сдвиг минимума коэффици-

ентов отражения в низкочастотную область, что связано с интерференционными эффектами в материалах. С ростом температуры синтеза нанокомпозитов коэффициент отражения снижается, что вызвано увеличением значений магнитных потерь. С ростом толщины покрытия наблюдается взаимное изменение коэффициента отражения для материалов с различным содержанием металлов. Так в области более высоких частот и малой толщине поглотителя наименьший коэффициент отражения достигается для нанокомпозитов, содержащих 20 масс. % металлов в виде наночастиц сплава FeCo. Тогда как с ростом толщины слоя поглотителя от 2,5 до 3 мм минимум отражения имеют материалы, содержащие 40 масс. % FeCo. При этом происходит смещение минимума в низкочастотную область. При содержании FeCo 60 масс. % минимум R практически совпадает с результатами для материала, содержащего 40 масс. % наночастиц FeCo. Это вызвано лучшим согласованием волновых сопротивлений конструкций из исследуемых материалов со свободным пространством, которое определяется уровнем магнитных и диэлектрических потерь. Данный факт позволяет сделать вывод о возможности получения материалов с заданными электромагнитными характеристиками при варьировании структурных параметров определяемых технологией синтеза.

Таким образом, установлено, что путем изменения условий процесса синтеза (температуры ИК-нагрева, концентрации металлов) можно управлять размером наночастиц FeCo, структурой углеродной матрицы нанокомпозитов и, соответственно, электромагнитными свойствами нанокомпозитов. Электромагнитные параметры синтезированных материалов существенно зависят от структурных параметров определяемых технологией синтеза. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данные материалы могут эффективно применяться для снижения уровня отраженного электромагнитного излучения.

# 9.4.3. Влияние условий синтеза нанокомпозитов FeCo/C на поглощение электромагнитного излучения

Исследование радиопоглощающих свойств образцов порошка нанокомпозитов FeCo/C в CBЧ диапазоне длин волн 20–40 ГГц осуществляли через определение интегральных характеристик с помощью методики, основанной на измерении прошедшей и рассеянной (отраженной) образцом энергии ЭМ-волны в волноводном пространстве.

Коэффициент пропускания  $S_{21}$  и коэффициент отражения  $S_{11}$  для полученных образцов были измерены с помощью векторного анализатора цепей AnritsuWiltron 37369A в объемном резонаторе (28WCAK, КСВН=1.30), который обеспечивал выделение и детектирование уровней падающей и отраженной волн электромагнитного излучения, прошедших и отраженных от образца. Перед началом измерений экранирующих характеристик производилась калибровка AnritsuWiltron 37369A по стандартной методике.

В диапазоне частот 20–40 ГГц были получены абсолютные величины частотных зависимостей  $S_{21}$  – коэффициента (коэффициента пропускания) ослабления электромагнитного излучения (*RL*) и  $S_{11}$  – коэффициент отражения стоячей волны по напряжению (КСВН).

Волноводные измерения проводили на помещенном в полиэтиленовый контейнер порошке нанокомпозита FeCo/C, который размещался в резонаторе (коаксиально-волноводный переход). Исследуемые пакетированные в полиэтилен порошки плотно заполняли резонатор. Параметрами, измеряемыми с помощью указанных установок, являлись отношения плотности потоков мощности ЭМИ, отраженного и прошедшего сквозь слой нанокомпозита FeCo/C к плотности потока мощности падающей волны, то есть коэффициент отражения (R<sub>отр</sub>) и коэффициент передачи (T<sub>п</sub>) соответственно [29].

Для исследования были выбраны образцы нанокомпозитов, синтезированных при температуре 800 °С, содержащих металлы в различной концентрации, синтезированных с использованием различных соединений железа [5]. Выбор материалов определялся на основании результатов изучения структуры и фазового состава, электрофизических и магнитных свойств материалов. Результаты исследований образцов нанокомпозитов FeCo/C приведены на рисунках 9.4.3.1–9.4.3.3, а максимальные параметры – в таблице 9.4.3.1.



Рис. 9.4.3.1. Коэффициент передачи, выраженный *а* – в дБ, *б* – в %, для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из:

*l* – прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с содержанием металлов 40 масс. % при температуре 700 °C; *2* – прекурсора Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с содержанием металлов 20 масс. % при температуре 800 °C; *3* – прекурсора Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН с содержанием металлов 20 масс. % и температуре 800 °C



Рис. 9.4.3.2. Коэффициент отражения, выраженный *а* – в дБ, *б* – в % для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных при различных условиях:

```
l – прекурсор Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН (700 °C, 40 масс. % Me);

2 – прекурсор Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН (800 °C, 20 масс. % Me);

3 – прекурсор Fe<sub>ац.ац</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН (800 °C, 20 масс. % Me)
```



Рис. 9.4.3.3. Коэффициент поглощения, выраженный *а* – в дБ, *б* – в %, для нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных при различных условиях:

*l* – прекурсор Fe<sub>ф.</sub>-Co<sub>ац.</sub>/ПАН (700 °C, 40 масс.% Me); 2 – прекурсор Fe<sub>ф.</sub>-Co<sub>ац.</sub>/ПАН (800 °C, 20 масс. % Me); *3* – прекурсор Fe<sub>ац.ац.</sub>-Co<sub>ац.</sub>/ПАН (800 °C, 20 масс. % Me)

Таблица 9.4.3.1

# Максимальные значения коэффициента поглощения ЭМИ порошком нанокомпозита FeCo/C в CBЧ диапазоне ЭМИ 20÷40 ГГц

№ п/п	Состав, Т <sub>синтеза</sub>	T, %	S <sub>0</sub> , %	R, дБ	f, ГГц
1	$C_{Fe\phi} = C_{Co} = 20$ масс. %, 700 °C	1,2*10 <sup>-4</sup>	86	-8,4	34,1
2	$C_{Fe\phi} = C_{Co} = 10$ масс. %, 800 °С	3,2*10 <sup>-4</sup>	99,5	-22,7	34,7
3	$C_{\text{Feacac}} = C_{\text{Co}} = 10 \text{ macc. \%, } 800 \text{ °C}$	2,1*10 <sup>-4</sup>	99,4	-22.1	34,5

Как показали измерения, нанокомпозиты способны поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне частот, при этом для всех материалов максимальное поглощение наблюдается в диапазоне частот 33–35 ГГц. Следует отметить, что увеличение температуры синтеза материалов приводит к росту коэффициента поглощения. Данная тенденция характерна как для нанокомпозитов на основе прекурсоров Fe<sub>ф</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН, так и для нанокомпозитов на основе прекурсоров Fe<sub>au.au</sub>-Co<sub>ац</sub>/ПАН.

Различия в результатах исследования образцов, синтезированных при различных температурах, можно объяснить двумя факторами: изменениями в структуре углеродной матрицы нанокомпозита, изменени-

ем размеров и фазовым составом наночастиц ферромагнитного сплава. Так по результатам РФА и КР-спектроскопии было установлено, что с ростом температуры синтеза нанокомпозитов наблюдается рост кристаллитов углеродной графитоподобной матрицы, при этом снижается степень аморфности матрицы, то есть рост кристаллитов происходит за счет аморфной фазы углерода. Структурирование углеродной матрицы, уменьшение аморфной составляющей, рост размеров кристаллитов за счет разделения слоев, сопровождающегося сокращением областей перекрывания π-орбиталей соседних кристаллитов, приводит к снижению проводимости кристаллитов графитоподобной фазы вдоль оси «с», что в свою очередь приводит к возрастанию величины безотражательного проникновения волны в материал. Это приводит к снижению коэффициента отражения. С другой стороны, рост размеров кристаллитов углеродной матрицы и их сильная разориентация в объеме материала приводят к более эффективной диссипации энергии электромагнитной волны за счет электрон-фононного взаимодействия, то есть рассеяния на тепловых колебаниях электростатических полей кристаллической решетки кристаллитов углеродной матрицы, а также за счет рассеяния на дефектах кристаллической структуры, в том числе, границе раздела кристаллитов матрицы. Также по результатам КР-спектроскопии установлено, что в нанокомпозитах возможно присутствие различных графеновых структур, за счет чего возможно поглощение в области частот, совпадающей с резонансными частотами таких включений.

# 9.5. Оценка объектов интеллектуальной собственности в сфере наноиндустрии на примере разработанной технологии синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C

Объекты интеллектуальной собственности (ОИС) наноиндустрии являются крупнейшим активом экономики России, вовлечение которого в рыночные отношения позволит повысить эффективность экономики России в целом, увеличить ее капитализацию, сгладить кризисные явления, осуществить импортозамещение и совершить прорыв в современный технологический уклад.

Одним из факторов, обеспечивающих успешную коммерциализацию объектов интеллектуальной собственности, является их оценка стоимости.

Оценка стоимости ОИС необходима для совершения следующих экономических операций [30]: определения цены при покупке, продаже или передаче исключительных прав на ОИС; определения дохода от ОИС в собственном производстве; патентования прав на интеллектуальную собственность; лицензирования и оценки ущерба от нарушения прав владельца объекта интеллектуальной собственности; определения вклада в уставный капитал при учреждении вновь образующихся или расширении действующих малых инновационных предприятий; определения доли интеллектуальной собственности в инвестиционных проектах; переоценки нематериальных активов предприятия; оптимизации налогов, выплачиваемых предприятием; страхования имущества, в состав которого входит ОИС; получение кредита под залог прав на ОИС; дарения и наследования прав на объекты интеллектуальной собственности; определения стоимости активов предприятия при корпоративных транзакциях, то есть при ликвидации, слиянии, акционировании, разделении, покупке и продаже предприятий, в активы которых входят права на ОИС.

Оценка стоимости ОИС должна производится в соответствии с международными и национальными стандартами оценки имущества и имущественных прав [31].

Рассмотрим состояние стоимостной оценки результатов инновационной деятельности. В соответствии с действующим бюджетным законодательством образовательным и научным учреждениям предоставляются широкие возможности для самостоятельной денежной оценки права на использование результатов интеллектуальной деятельности. Каким образом проводить рыночную оценку? В стране созданы и работают оценочные компании, но оценка стоимости ОИС в этих компаниях довольно сложная и дорогая для вуза. Оценив по рыночной стоимости интеллектуальную собственность, ее необходимо поставить на баланс вуза или научного учреждения.

Экономический кризис увеличивает спрос на новые инновационные нанотехнологии, так как основным выходом из экономического кризиса является переход на технологии с меньшим потреблением ресурсов, создание новых материалов с новыми свойствами.

Процедура оценки интеллектуальной собственности включает несколько этапов: правовая экспертиза прав на интеллектуальную собственность; проведение оценочных расчетов, включая выбор методов оценки; сбор и анализ исходной информации, необходимой для оценки объекта; расчет стоимости по выбранным методикам и согласование расчетов, полученных различными методами; подготовку заключительного отчета об оценке ОИС и сравнение результатов оценки стоимости ОИС с существующими аналогичными объектами.

В настоящее время «Методическими указаниями по оценке ОИС» рекомендуется использовать следующие методы [30]: затратный (по фактически произведенным затратам на создание ОИС, правовую охрану, приобретение и использование оцениваемого ОИС); сравнительный (на основе сравнительного анализа продаж, на основе цены сделок купли-продажи аналогичных ОИС); доходный (на основе доходов, которые ОИС может приносить в будущем).

Затратный метод основан на определении стоимости ОИС по фактически произведенным затратам их правообладателей и не учитывает будущих доходов от использования ОИС. Оценка стоимости ОИС по затратному методу предусматривает выполнение следующих операций [30]: установление фактических затрат на создание ОИС; приведение разновременных затрат предыдущего периода к текущей стоимости на дату оценки с учетом изменения цен, инфляции и ставок банковских процентов по вкладам и кредитам; определение суммы амортизационных отчислений по ОИС.

Затратный метод при оценке стоимости ОИС предлагает приведение разновременных затрат к дате оценки, что связано с выбором соответствующих коэффициентов перерасчета цен и других параметров, искажающих достоверность оценки. В затратном методе не учитываются будущие выгоды от использования ОИС в хозяйственной деятельности, которые могут значительно превышать фактические затраты на их создание, приобретение и введение в хозяйственный оборот. Расчетную стоимость ОИС, полученную затратным методом, следует рассматривать как минимально возможную в текущих условиях их использования. Сравнительный метод основан на анализе фактических продаж аналогичных или сопоставимых ОИС. Стоимость нового ОИС при этом определяется по рыночным ценам продаж сопоставимых объектов с учетом корректировки показателей сопоставления (ставок роялти, индексов цен, инфляции и др.).

Выбор метода оценки ОИС определяется целью оценки, типом оцениваемого ОИС, а также наличием и полнотой исходной информации. Систематизация информации о подходах к оценке ОИС представлена в таблице 9.5.1 [32].

Рассмотрим методы оценки стоимости ОИС.

Затратный подход используется [32]: при инвентаризации и постановке ОИС на учет в качестве нематериальных активов предприятия, при этом обязательно наличие первичных бухгалтерских документов, подтверждающих фактические расходы (осуществляется суммирование затрат без приведения по фактору времени); при оценке результатов НИР и ОКР; в ситуации монопольного положения создателя ОИС на рынке в случае дефицита аналогичных объектов; при оценке специализированных ОИС (в частности, программных продуктов), то есть при оценке стоимости на ограниченном рынке; для оценки ОИС, не участвующих в формировании будущих доходов и не приносящих прибыли в настоящее время; при оценке ОИС, имеющих социальное, экологическое, оборонное значение, участвующих в обеспечении безопасности и т. п.

Стоимость объектов нанотехнологической ИС целесообразно оценивать с помощью затратного метода с использованием предложенной шестифакторной модели производства Q = F(A, T, Rn, Ins, O, Inf), где Q произведенный А человеческий, Т продукт, \_ техникотехнологический, Rn – природно-ресурсный, Ins – институциональный, О – организационный и Inf – информационный факторы его создания [33]. Таким образом, в стоимость необходимо включить: оплату труда всех специалистов, участвующих в создании нанотехнологической разработки и получении на нее патента: руководителей проекта, ученых-исследователей, изобретателей, обслуживающего персонала, патентоведов (А-фактор); стоимость обслуживания научного оборудования, офисной техники (компьютеров, принтеров, сканеров, копиров и т. д.), инструментов, материалов, коммунальных услуг (водоснабжения, газоснабжения, электроэнергии) (Т и Rn-факторы); а также затраты на разработку процедур, правил и планов работы научной группы, накладные расходы на организационное сопровождение работы, обеспечение доступа к библиотекам научнотехнической информации, патентным базам данных и другим специфическим платным информационным источникам (Ins, O и Inf-факторы).

Таблица 9.5.1

Подход	Достоинства	Недостатки	Условия	Методы,
к оцен-			применения	реализуемые
ке ОИС				в рамках подхода
Затрат-	Пригоден для	Практически	В качестве основ-	Метод стоимости
ный	оценки стои-	неприменим	ного метода для	создания (метод
	мости ОИС	для некото-	целей инвентариза-	восстановления или
	любого типа	рых ОИС,	ции, балансового	замещения).
	(включая аб-	например,	учета и определе-	Метод историче-
	солютно но-	для на-	ния минимальной	ских затрат
	вые), а также	именований	цены ОИС, ниже	
	при отсутст-	мест проис-	которой сделка для	
	вии инфор-	хождения то-	владельца ОИС	
	мации по	варов. Требу-	становится невы-	
	сравнитель-	ет выполне-	годной.	
	ным прода-	ния большого	В качестве вспомо-	
	жам и дохо-	объема экс-	гательного метода	
	дам от ис-	пертных оце-	для корректировки	
	пользования	нок и расче-	данных, получен-	
	ОИС	ТОВ	ных с использова-	
			нием других под-	
			ХОДОВ	
Доход-	Пригоден для	Достаточно	Применим всегда,	Метод прямой ка-
ный	оценки стои-	сложный и	когда можно найти	питализации дохо-
	мости любых	носит веро-	данные о доходах,	дов.
	приносящих	ятностный	которые могут	Метод дисконтиро-
	доход ОИС	характер, так	быть получены в	вания денежных
	при наличии	как требует	результате исполь-	ПОТОКОВ.
	достаточно	широкого	зования оценивае-	Метод выделения
	достоверной	использова-	мого ОИС	доли прибыли, при-
	информации	ния прогноз-		ходящейся на ОИС.
	о доходах от	ных и экс-		Метод преимуще-
	использова-	пертных дан-		ства в прибыли.
	ния ОИС	ных		Метод освобожде-
				ния от роялти.
				Метод выигрыша в
		1		себестоимости

#### Сравнительная характеристика методов оценки ОИС

#### Окончание таблицы 9.5.1

Подход	Достоинства	Недостатки	Условия	Методы,
к оцен-			применения	реализуемые
ке ОИС				в рамках подхода
Сравни-	Наиболее	Сложность	Применим при ус-	Метод анализа
тельный	точный из	получения	ловии наличия об-	сравнения продаж
	всех подхо-	информации	ширных статисти-	ОИС
	дов при на-	о сделках с	ческих данных о	
	личии дос-	аналогичны-	рыночных прода-	
	таточного	ми ОИС.	жах	
	объема ин-	Необходимо		
	формации по	выполнение		
	рыночным	сложных кор-		
	продажам	ректировок.		
		Возможно		
		получение		
		субъ-		
		ективных и		
		недостовер-		
		ных оценок		

Информационная система поддержки участников процесса создания и производственного применения объектов ИС в наноиндустрии включает: специализированные базы данных об информационных ресурсах, посвященных нанотехнологиям и наноиндустрии (ориентиром может стать функционирующая с 2013 г. в США база данных о стандартах в области нанотехнологий и связанных с ними инициативах и проектах [34]; подсистемы мониторинга мероприятий, проектов научно-исследовательского, коммерческого или производственного назначения в сфере наноиндустрии; отчеты о результатах проделанной работы в области создания, продвижения и промышленного применения нанотехнологической ИС; информационные площадки, занимающиеся организацией научных форумов, конференций, семинаров, выставок с целью популяризации достижений в области нанотехнологий.

В сравнительном методе оценки стоимости ОИС экономические преимущества и недостатки оцениваемых ОИС по сравнению с выбранными аналогами учитываются с помощью введения соответствующих поправок. При этом вводятся поправки, учитывающие качественные различия между оцениваемыми ОИС и их аналогами, в том числе в уровне технической значимости (величина поправок 15–20 %) [35]. Сравнительный метод можно использовать при наличии достоверной и доступной информации о ценах аналогов объекта оценки и действительных условиях сделок с ним. В силу специфики и разнообразия ОИС, а также недостаточного развития рынка интеллектуальной собственности в России, сравнительный подход практически не применяется, используются только отдельные элементы сравнения. Экономическая сторона сделок с ОИС, как правило, является коммерческой тайной.

Доходный метод при оценке ОИС основан на расчете экономических выгод, ожидаемых от использования оцениваемого ОИС. Определение стоимости ОИС на основе доходного метода осуществляется с использованием дисконтирования или капитализации денежных потоков от использования интеллектуальной собственности. При применении доходного подхода требуется тщательный анализ для выделения денежных потоков, генерируемых отдельными оцениваемыми ОИС.

Источниками получения дохода от использования ОИС могут быть: выпуск или увеличение объемов выпуска и реализации конкретных видов или всей продукции предприятия с использованием ОИС; увеличение объемов реализации продукции, вследствие повышения цен на продукцию с использованием ОИС, при этом рост цен обусловлен ростом качества продукции; увеличение выручки за счет сокращения времени вывода продукции на рынок (в особенности в высокотехнологичных отраслях); выручка от реализации самих ОИС; снижение себестоимости при использовании ОИС в производстве продукции, проектировании и т. п.; экономия на капиталовложениях в разработку самих ОИС.

При оценке ОИС с использованием доходного метода важно правильно определить остаточный срок полезного использования ОИС или остаточный целесообразный срок службы ОИС, в течение которого он способен генерировать денежный поток на определенном уровне (например, не меньшем, чем на дату оценки). На данный срок влияют различные факторы, в частности технический прогресс, изменение конъюнктуры рынка, скорость внедрения инноваций, сфера применения самого ОИС.

Следует отметить, что остаточный срок службы, определяемый в целях оценки ОИС, может быть меньше периода, остающегося до

окончания срока действия исключительных прав на ОИС (например, моральное устаревание патента и существенное уменьшение обеспечиваемых им экономических выгод могут произойти раньше, чем через 20 лет [35].

Для оценки стоимости ОИС в дополнение к методам, рекомендованным «Указаниями», могут использоваться и другие методы [31, 36, 37]: метод реальных опционов, экспертный метод и метод, основанный на методологии нечеткой логики (нечетных множеств).

Метод реальных опционов предполагает оценку стоимости компонентов ОИС с использованием модели реальных опционов Блэка-Шоулза, на которой основана традиционная методология оценки финансовых опционов. Однако при применении данного метода в качестве его входных данных используются нефинансовые показатели [36].

Экспертный метод основывается на оценке стоимости ОИС квалифицированными и опытными экспертами-оценщиками. Метод отличается простотой и возможностью получить оценку стоимости ОИС в короткие сроки. Однако в целях достижения более точных оценок рекомендуется использовать пошаговую оценку стоимости ОИС в составе нескольких экспертов-оценщиков.

Метод, основанный на методологии нечеткой логики (нечетких множеств), стал применяться в экономических исследованиях в связи с необходимостью «раскрытия» неопределенности будущих экономических и технологических возможностей использования ОИС и остаточных рисков, обусловленных неточностью исходных данных.

Метод позволяет формировать непрерывный спектр вариантов (сценариев) реализации по каждому из возможных параметров ОИС (в отличие от обычных интервальных подходов), оперировать как количественными, так и качественными критериями и определять вероятную интегральную рыночную стоимость ОИС, используя математический аппарат теории нечетких множеств, апробированный для решения многих подобных задач [37].

Рассмотрим в качестве примера этапы разработки новой технологии синтеза нанокомпозита FeCo/C, включая его применение, выбор проектного решения по созданию новой технологии синтеза, оценку стоимости ОИС, технико-экономическое обоснование производства на-

нокомпозита FeCo/C и определение рыночной стоимости разработанной технологии [38–40]. На разработанную технологию синтеза металлоуглеродного нанокомпозита FeCo/C авторами статьи получен патент РФ № 2552454 от 08.10.2013.

В данной работе синтезируемый по новой технологии нанокомпозит FeCo/C используется для поглощения электромагнитных излучений.

### 9.5.1. Выбор проектного решения

## по технологии производства нанокомпозита FeCo/C

Разработка методов получения нанокомпозитов с заданными свойствами является одной из приоритетных задач современного материаловедения. В настоящее время в литературе представлено значительное количество методов синтеза наночастиц металлов и сплавов, использующих как физический, так и химический подходы.

При выборе метода синтеза наночастиц металлов и сплавов целесообразно учитывать следующие факторы: защиту наночастиц от окисления; возможность управления морфологией и размерами наночастиц; обеспечение равномерности распределения наночастиц в матрице; возможность синтеза наночастиц сплавов сложного состава с добавками легирующих компонентов; возможность в одном процессе реализовать синтез наночастиц металлов и сплавов с их защитой от окисления и коалесценции; низкие энергозатраты; простота технологической схемы; исключение дорогостоящих импортных реактивов и материалов; использование российского оборудования.

Одной из основных проблем синтеза наночастиц является необходимость их защиты от окисления и агломерации. Одним из решений является включение наночастиц в состав матрицы [41–43], что позволяет контролировать размеры наночастиц, обеспечить их стабильность при хранении на воздухе, а также уменьшить плотность и массу композиционных покрытий.

В работах [44–47] было показано, что в условиях ИК-пиролиза прекурсоров на основе полиакрилонитрила (ПАН) и соединений различных металлов железа, кобальта, гадолиния, платины, меди происхо-

дит формирование металл-углеродных нанокомпозитов. Под действием интенсивного нагрева некогерентным ИК-излучением одновременно происходит карбонизация ПАН с образованием графитоподобной структуры матрицы и выделением H<sub>2</sub>, Co, и NH<sub>3</sub>, которые восстанавливают соли металла. В результате формируется нанокомпозит, в котором металлические наночастицы диспергированы в структуре углеродной матрицы. Одновременное введение в состав прекурсора солей двух различных металлов позволяет получить in situ наночастицы сплавов в структуре графитоподобной матрицы [48].

Разработанный новый метод позволяет синтезировать наночастицы FeCo и матрицу за одну стадию под действием ИК-нагрева, то есть в едином процессе одновременно формируются углеродная наноструктурированная матрица нанокомпозита и наночастицы сплава FeCo [49–51]. Созданы демонстрационные образцы радиопоглощающих материалов с дисперсным компонентом на основе нанокомпозита FeCo/C с коэффициентом отражения в диапазоне частот 25–40 ГГц не больше -12 дБ и коэффициентом поглощения электромагнитного излучения более 90 %. Полученные результаты показали перспективность использования металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C в качестве эффективных материалов для создания поглотителей СВЧ-излучения.

# 9.5.2. Технико-экономическое обоснование проекта производства нанокомпозита FeCo/C

Для осуществления предложенной технологии было выбрано отечественное оборудование и определен цикл производства. На основе заданных объемов производства нанокомпозита FeCo/C, производительности оборудования и сменности работы были определены: площадь и объем производственного помещения, расход исходных материалов, количество единиц оборудования, численность персонала, инвестиции, а также рассчитана себестоимость.

Годовой объем производства нанокомпозита был установлен на уровне 5000 кг. Производство нанокомпозита FeCo/C планируется разместить на территории предприятия, которое обладает производственными площадями и квалифицированными специалистами. Проектный уровень производства обеспечит комплексная бригада численностью 5 человек.

По проекту годовой фонд оплаты труда составит 4,2 млн руб., что соответствует среднемесячной зарплате одного работника 50 тыс. руб.

Для организации производства нанокомпозита FeCo/C определено помещение общей площадью 100 м<sup>2</sup> (рабочая зона, подсобное и складское помещения, раздевалка, душевая комната).

Технологическое оборудование: сушильный шкаф SNOL 220/300 и электропечь с резистивным нагревом типа SNOL 4.8-25/1043. Затраты на оборудование составят 4,7 млн руб., на аренду производственной площади 1,0 млн руб.; на формирование оборотных средств потребует-ся 1,3 млн руб.

Оценка стоимости прав на использование технологии производства нанокомпозита FeCo/C (патент на технологию синтеза нанокомпозита FeCo/C пиролизом прекурсоров (соли железа и кобальта – полиакрилонитрил (ПАН) – диметилформамид) выполнена затратным методом [33].

Оплата труда всех специалистов, участвовавших в течение трех лет в создании нанотехнологической разработки и получении на нее патента составила 6,6 млн руб.

Нормы расхода исходных материалов для синтеза 1 кг нанокомпозита составляют: полиакрилонитрил – 2 кг; ацетил ацетонат железа – 0,25 кг; ацетат кобальта – 0,25 кг и диметилформамид – 10 л, стоимость исходных материалов для синтеза 1 кг нанокомпозита FeCo/C составляет 2880 руб.

Стоимость исходных материалов (соли металлов, ПАН и ДМФА); амортизация научного оборудования и его ремонт; водоснабжение, газоснабжение и электроэнергия; анализов нанокомпозитов (рентгенофазовый, электронная микроскопия, УФ- и ИК-спектроскопия прекурсоров и др.) измерений магнитных и радиопоглощающих свойств нанокомпозитов FeCo/C составила 3,0 млн руб.

Затраты на обеспечение доступа к библиотекам научнотехнической информации, патентным базам данных и другим специфическим платформам информационных источников, изготовление ксерокопий, организационное сопровождение работы (участие в конференциях, издание статей и трудов, оформление патентов и др.) составили 0,4 млн руб.

Общие расходы на создание ОИС (технология синтеза нанокомпозита FeCo/C) по затратному методу составили 10,0 млн руб. Таким образом приобретение прав на патент стоит 10,0 млн рублей.

В общепроизводственные затраты включены расходы на ремонт и содержание основных средств, внутризаводское перемещение грузов, страхование имущества производственного назначения и затраты на охрану труда. Указанные расходы составят 0,6 млн руб./год. По проекту годовая сумма амортизационных отчислений составит 0,4 млн руб. при их средней норме 10 %.

В затраты на подготовку и освоение производства включены монтаж вентиляции и газораспределительных систем печей, установка и наладка оборудования. По проекту данные расходы составят 0,5 млн руб.

Общехозяйственные расходы составят 2,5 млн руб./год, на маркетинг и организацию продажи продукции расходы определены в размере 0,5 млн руб. Затраты на сертификацию составят 2,0 млн руб.

Полная себестоимость всего объема выпуска нанокомпозита FeCo/C составит 44,0 млн руб., себестоимость 1 кг продукции – 8800 руб. Цена 1 кг готового нанокомпозита принята равной 15 тыс. руб., с учетом НДС – 17,7 тыс. руб. Проектный уровень цены меньше цены на отечественном рынке, но его достаточно для обеспечения экономической эффективности проекта: затраты на 1 руб. реализации составят 0,5 руб., а чистая прибыль – 31 млн руб./год. По мере привлечения новых потребителей и увеличения спроса на нанокомпозит цена на продукцию и экономические показатели проекта будут пересмотрены. На следующий год затраты на приобретенного оборудования, а прибыль увеличится.

### 9.5.3. Оценка рыночной стоимости технологии

Рыночную стоимость технологии производства нанокомпозита FeCo/C определяли с использованием двух методов – затратного и доходного. Сравнительный метод из-за отсутствия аналогов не применяли. Затратный подход предполагает определение стоимости ОИС на основе калькуляции затрат, необходимых для его создания. Общие затраты на создание ОИС с учетом выполнения всего комплекса работ, как было определено ранее, составили 10 млн руб.

Доходный подход предполагает расчет рыночной стоимости ОИС путем приведения к дате оценки прогнозируемых будущих выгод в виде выплатыроялти. Ставка роялти в зависимости от страны, отрасли, продукции колеблется в значительном диапазоне. В проекте с учетом различных факторов обоснована ставка роялти по технологии производства нанокомпозита FeCo/C в размере 10 % [31].

Для расчета денежного потока будущих поступлений использован метод дисконтирования, при котором денежные потоки конвертируются в стоимость путем введения ставки дисконтирования для их приведения к дате оценки. Этот метод используется для оценки ОИС, имеющих конкретный срок службы. В проекте принят период дисконтирования 10 лет, укладывающийся в срок действия патента. Для высокотехнологичной продукции и ее производства наиболее приемлемой является ставка дисконтирования не менее 30 %, как более соответствующая высоким рискам данного производства.

В проекте обоснована и рассчитана рыночная стоимость технологии получения нанокомпозита FeCo/C при ставке дисконтирования %, которая составляет 14,5 млн руб.

Таким образом, рыночная стоимость разработанной технологии находится в диапазоне 10,0–14,5 млн руб. В настоящее время проводятся исследования магнитных и радиопоглощающих свойств нанокомпозита FeCo/C.

В соответствии с решением Правительственной комиссии по высоким технологиям и инновациям от 3 августа 2010 года (протокол № 4) субъекты естественных монополий и крупных государственных компаний могут быть включены в программы инновационного развития и технической модернизации промышленности. Программа инновационного развития предприятия нацелена на значительное улучшение основных показателей эффективности производства, а именно:

- снижение себестоимости продукции более 10 %;

– экономию энергетических ресурсов не менее 5 % ежегодно;

- повышение потребительских свойств выпускаемой продукции;

– повышение производительности труда не менее 5 % ежегодно;

– повышение экологичности процесса производства и утилизации отходов;

- освоение не менее двух новых технологий.

При подготовке Программы инновационного развития Приокского завода цветных металлов НИТУ «МИСиС» предложил две технологии синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов FeNi<sub>3</sub>/C и Ag/C, которые и были приняты заводом к освоению. В рамках заключенного хоздоговора на оборудовании завода и с участием специалистов завода было налажено производство металлоуглеродного нанокомпозита и получен совместный патент НИТУ «МИСиС» и ПЗЦМ «Способ получения нанокомпозита FeNi<sub>3</sub>/C в промышленных масштабах». В настоящее время проводится сертификация металлоуглеродного нанокомпозита FeNi<sub>3</sub>/C с последующим выводом нанокомпозита на рынок нанопродукции.

### Список литературы к главе 9

1. Запороцкова И. В., Кожитов Л. В., Аникеев Н. А. Механизм внедрения атомов железа и меди в межслоевое пространство пиролизованного полиакрилонитрила //Journal of Nano- and Electronic Physics. 2016. Т. 8, № 3. С. 03021-1 – 03021-4. DOI: 10.21272/jnep.8(3).03021.

2. Исследование двухслойного ик-пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллическими структурами железа и меди / И. В. Запороцкова, Н. А. Аникеев, О. А. Давлетова, П. А. Запороцков // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов : тр. XIII Междунар. конф. Ч. 1. Курск, ЮЗГУ, 2016. С. 263–270.

3. Theoretical studies of the structure of the metal – carbon composites on the base of acryle – nitrile nanopolimer / N. A. Anikeev, I. V. Zaporotskova, L. V. Kojitov, O. A. Davletova, A. V. Popkova // Journal of nano and electronic phisics. 2014. Vol. 6, № 3. P. 03035–03036.

4. Золотухин И. В., Соколов Ю. В. Фрактальная структура и некоторые физические свойства углеродного депозита, полученного распылением графита в электрической дуге // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, № 13. С. 71–75. 5. Попкова А. В., Разработка основ технологии получения нанокомпозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева : дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. 221 с.

6. Получение металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ИКпиролизованного полиакрилонитрила. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств / Муратов Д. Г., Козлов В. В., Крапухин В. В., Кожитов Л. В., Земцов Л. М., Карпачева Г. П. // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники : тр. V Российско-японского семинара. Саратов, 2007. Т. 1. С. 400–407.

6. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ((C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>n</sub>) / Д. Г. Муратов, В. В. Козлов, В. В. Крапухин, Л. В. Кожитов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2007. № 3. С. 26.

7. Renschler C. L., Sylwester A. P., Salgado L. V. // Carbon films from polyacrylonitrile // J. Mater. Res. 1989. Vol. 4, № 2. P. 35–39.

8. Rafil A. Basheer, Shehdeh Jodeh. Electrically conducting thin films obtained by ion implantation in pyrolyzed polyacrylonitrile // Mat. Res. Innovat. 2001. Vol. 4. P. 131–134.

9. Godet C. Hopping model for charge transport in amorphous carbon // Philos. Mag. B 81. 2001. Vol. 81, № 2. P. 205–222.

10. Magnetic Properties of Nanocomposites Fe-Co/C Based on Polyacrylonitrile / M. F. Bulatov, D. G. Muratov, L. V. Kozitov, G. P. Karpacheva, A. V. Popkova // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2014. Vol. 9. P. 828–833.

11. The structure and magnetic properties metal-carbon nanocomposites FeCo/C on based of polyacrylonitrile / L. V. Kozhitov, D. G. Muratov, V. G. Kostishin, A. G. Savchenko, I. V. Schetinin, V. A. Tarala, A. V. Popkova, L. M. Chervjakov // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6,  $N_{\rm P}$  3. P. 03039 (4 p.).

12. Infrared heating mediated synthesis and characterization of FeCo/C Nanocomposites / D. Yu. Karpenkov, L. V. Kozitov, D. G. Muratov, K. P. Skokov, A. Yu. Karpenkov, A. V. Popkova, O. Gutfleisch // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol. 429. P. 94–101.

13. A bench top magnetic separator for malarial parasite concentration / F. Paul, D. Melville, S. Roaih, D. Warhurst // IEEE Trans. Magn. 1981. № 17. P. 2822.

14. The Formation of Nanocomposites Fe-Co/C of Different Phase Composition Based on Polyacrylonitrile / L. V. Kozitov, D. G. Muratov, M. F. Bulatov, A. P. Kuzmenko, A. V. Popkova // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2014. Vol. 9. P. 823–827.

15. Majtejch S.–J. Y. Magnetization Directions of Individual Nanoparticles // Science. 1999. Vol. 284. 470 p.

16. Pokorná A., Velíšek J. A contribution to the study OP "550°C anomaly" in Fe-Co alloys // Czech. J. Phys. B. 1973. Vol. 23. 250 p.

17. Z.Turgut Magnetic evidence for structural-phase transformations in Fe-Co alloy nanocristals produced by a carbon arc / Z.Turgut, M.-Q. Huang, K. Gallagher, M. E. McHenry, S. A. Majetich. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81 (8). P. 4039–4041.

18. Костикова А. В. Разработка основ технологии получения нанокомпозита FeNi3/C на основе полиакрилонитрила, FeCl3.6H2O и NiCl2.6H2O под действием ИК-нагрева : дис. ... канд. техн. наук : 05.27.06 / Анна Владимировна Костикова. М., 2013. 157 с.

19. Костикова А. В. Разработка способа получения пленки на основе углеродного композита с наночастицами пермаллоя FeNi при помощи ИКнагрева для применения в эффективных электромагнитных экранах // Микроэлектроника и информатика : тез. докл. 18-й Всерос. межвуз. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. М. : МИЭТ, 2011. С. 38.

20. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии. М. : БИ-НОМ. Лаборатория знаний, 2008. 431 с.

21. Effects of Caddition in Fe65Co35 and Fe 0.9Co90.5 soft magnetic films / V. Edon, S. Duborg, B. Warot-Fonrose [et al.] // J. jfApplied Phusics. 2010. Vol. 107. P. 09A 321-1-09 A 321-3.

22. Дворяшин Б. В., Кузнецов Л. И. Радиотехнические измерения : учеб. пособие. М. : Сов. радио, 1978. 360 с.

23. Бычков И. В., Зотов И. С., Федий А. А. Исследование прохождения и отражения СВЧ-излучения в многослойных композитных материалах Са-SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-графит // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, № 14. С. 90–94.

24. Tang X., Hu K. // Mater. Sci. Eng. B. 2007. Vol. 139. P. 119-123.

25. Synthesis and microwave absorption properties Fe-Co nanoplates / Yong Yang, Caing Xu, Xogxin Xia, Tao Wang, Fashen Li // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 493. P. 549–552.

26. Методики измерения ТГУ. URL: http://www.ckp.tsu.ru/about /directions/radiophysics.

27. Синтез, магнитные и электромагнитные свойства нанокомпозитов FeCo/C / Л. В. Кожитов, Д. Г. Муратов, В. Г. Костишин, В. И. Сусляев, Е. Ю. Коровин, А. В. Попкова // Журнал Неорганической химии. 2017. Т. 62, № 11. С. 1507–1514.

28. Бреховских Л. М. Волны в слоистых средах. М. : Изд-во АН СССР, 1957. 501 с.

29. Influence of Structural Features and Physico-chemical Properties of Metal-carbon Nanocomposites with Ferromagnetic Metal Inclusions on Microwave Radiation / L. Kozhitov, A. Kuzmenko, D. Muratov V. Rodionov, A. Popkova, E. Yakushko, M. Dobromyslov // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6, № 3, 03024 (5 p.).

30. Protection and commercialization of the results of intellectual activity in the mode of commercial secrecy / M. R. Filonov, L. V. Kozhitov, T. V. Raikova, M. G. Balykhin // Higher education segodnod. 2014. № 1. P. 32–40.

31. Kozhitov L.V, Raikova T. V. Protection of intellectual property – the basis for the commercialization of the results of scientific and technical activities // Innovations. 2011.  $N_{2}$  11. (In Russian).

32. Kozhitov L. V., Raikova T. V., Kosushkin V. G. Know-how as a basis for the creation of a small innovative enterprise on FZ-217 // Innovations. 2012.  $N_{2}$  7. (In Russian).

33. Nanotechnology. ABC for all. Under the editorship of Academician Yu.D. Tretyakov. The 2 nd ed. M. : Fizmatlit, 2009. 368 s. (In Russian).

34. Shulgin D. B., A.S. The bells. Methodical aspects of work on innovative projects at an early stage of development // Innovations. 2011. № 3. P. 96–101. (In Russian).

35. Smolyak S. A. Accounting for the specifics of investment projects in assessing their effectiveness // Audit and financial analysis. 2002. № 1. (In Russian).

36. Methodological recommendations for determining the market value of intellectual property. Ministry of Property Relations of the Russian Federation, No. SK-4/2197 of November 26, 2002. (In Russian).

37. Okorokov V. R., Timofeeva A. A. Principles and methods for assessing the market value of intellectual property in the innovation economy // Innovation. 2011. № 3. P. 51–55. (In Russian).

38. Inshakova E. I., Manyakin M. A. Infrastructural support of the commercialization of intellectual property in the sphere of the nanoindustry of the Russian Federation // IX International Scientific and Practical Conference "Innovative Development of the Russian Economy" : in 6 vols. Vol. 6 : Regional and branch potential of innovative economy. M. : FGBOU V "RER. G.V. Plekhanov", 2016. P. 204–208. (In Russian).

39. Inshakov O. V. The core of development" in the context of the new theory of factors of production, Economic Science of Modern Russia. 2003. No 1. P. 11–15. (In Russian).

40. NSP presented a database on standards in the field of nanotechnology // OOO "Independent Expert Company" NOVOTEST : [site]. URL: http://www.novotest.ru/news/word\_cert\_nows/news21592.phpj.

41. Yelenova Yu. A. Evaluation of intellectual property and intangible assets. M. : MGTU "Stankin", 2009. (In Russian).

42. Management of the processes of commercialization and valuation of the intellectual capital of knowledge-intensive enterprises / L. I. Lukicheva, D. N. Egorychev, M. R. Salikhov, E. V. Egorychev // Management in Russia and abroad. 2009. № 4. (In Russian).

43. Diligensky N. V., Dimova L. G. Unclear modeling and multi-criteria optimization of production systems in conditions of uncertainty: technology, economics, ecology. M. : Publishing house Mechanical engineering, 2004. (In Russian).

44. University entrance to the market of professional services for realization of its intellectual potential / A. A. Chernikova, L. V. Kozhitov, A. P. Lunev, M. G. Balykhin // Higher education today. 2014. № 3. P. 2–6. (In Russian).

45. The conclusion of the university on the market of professional business services / A. A. Chernikova, L. V. Kozhitov, M. G. Balykhin, V. S. Verkhovich // Higher education today. 2014.  $N_{2}$  3. P. 32. (In Russian).

46. The role of cross-functional teams of higher education institutions in the formation of graduates' kympets / A. A. Chernikova, L. V. Kozhitov, V. G. Kosushkin, A. A. Liev, V. S. Verkhovich, V. G. Bebenin // In the collection: Perspective technologies, equipment and analytical systems for materials science and nanomaterials proceedings of the XI International Conference. Managing editor: L.V. Kozhitov. 2014. P. 403–410. (In Russian).

47. Audit of the results of scientific and technical activities of the university-the foundation for the success of the commercialization of technology / A. A. Chernikova, L. V. Kozhitov, M. G. Bebenin, V. S. Verkhovich // Perspective technologies, equipment and analytical systems for materials science and nanomaterials proceedings of the XI International Conference. Managing editor: L.V. Kozhitov. 2014. P. 438–443. (In Russian).

48. Kiselev B. G., Kozhitov L. V. Problems of commercialization of intellectual property objects // Non-ferrous metals. 2004. № 11. P. 15–19. (In Russian).

49. Feasibility Study for Determining the Market Value of the Technology for the Production of Metallocarbon Nanocomposites / B. G. Kiselev, L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, M. V. Ponomarev // Non-Ferrous Metals. 2010. № 3. P. 15–20. (In Russian).

50. Feasibility study of production of a composite with silver nanoparticles and determination of its market value / B. G. Kiselev, L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, I. V. Eltsyna // Tsvetnye Metally. 2011. № 7. P. 6–10. (In Russian).

51. The market of nanoproducts: perspectives and limitations / B. G. Kiselev, L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, I. V. Eltsyno, A. V. Kostikova // Non-ferrous metals. 2011. № 11. P. 6–10. (In Russian). Научное издание

# Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова, В. С. Сонькин, Н. П. Борознина, А. В. Попкова, С. В. Борознин, А. В. Шадринов

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, СПЛАВОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### Коллективная монография

Под общей редакцией доктора физико-математических наук, профессора И.В. Запороцковой

> Главный редактор А.В. Шестакова Редакторы: С.А. Бабенко, В.Е. Ильяшенко, Е.С. Решетникова Верстка и техническое редактирование Е.С. Решетниковой Оформление обложки Н.Н. Захаровой

Подписано в печать 04.12 2017 г. Формат 60х84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Усл.-печ. л. 37,43. Уч.-изд. л. 40,25. Тираж 500 экз. (1-й завод 1–100 экз.). Заказ 184. «С» 107.

Волгоградский государственный университет. 400062 Волгоград, просп. Университетский,100. www.volsu.ru

Отпечатано в издательстве Волгоградского государственного университета. 400062 Волгоград, ул. Богданова, 32. E-mail: izvolgu@volsu.ru