

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт  
Кафедра Материаловедения и технологий материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ /В. И. Темных

подпись

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

**Направление:** 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

**Профиль:** 22.03.01.07 Материаловедение и технологии материалов  
в машиностроении

**Появление намагниченности в композиционных наноматериалах**

Руководитель

доктор физико-математических наук,  
профессор

\_\_\_\_\_ / Л. И. Квеглис  
подпись, дата

Выпускник

\_\_\_\_\_ / И. Н. Макаров  
подпись, дата

Нормоконтролер

\_\_\_\_\_ / Л. А. Свечникова  
подпись, дата

Красноярск 2021

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт  
Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ /В. И. Темных  
подпись

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

**ЗАДАНИЕ  
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**

Студент: Макаров Иван Николаевич.

Группа: МТ 17-01Б.

Направление (специальность): 22.03.01 Материаловедение и технологии обработки материалов.

Профиль: 22.03.01.07 Материаловедение и технологии материалов в машиностроении.

Тема ВКР: «Появление намагниченности в композиционных наноматериалах», утвержденная приказом по университету № 307/с, от 15.01.2021 г.

Исходные данные для ВКР: информационный обзор, исследования на кафедре.

Перечень разделов ВКР:

1 Обзор литературы по проблеме.

2 Оборудование и методы проведения исследований.

3 Исследования.

Перечень графического материала: презентационный материал.

Руководитель

\_\_\_\_\_

подпись, дата

проф., д-р физ.-мат. наук

должность, ученая степень

Л. И. Квеглис

инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_

подпись, дата

И. Н. Макаров

инициалы, фамилия

## АННОТАЦИЯ

В настоящее время исследовательская деятельность многих зарубежных материаловедов направлена на изучение и объяснение свойств нанокompозитных материалов. Некоторые свойства наноразмерных материалов нельзя объяснить моделями и методами, используемыми для изучения микроразмерных частиц и объёмных тел. Даже изученные материалы, такие как железо или углерод, изменяют своё поведение, если их объём становится достаточно малым.

Ферромагнетизм железа, никеля, кобальта и других переходных металлов считается достаточно изученной темой, однако, существуют вопросы, которые до сих пор остаются без ответов. В особенности, если речь идёт о наноразмерных объёмах и кластерных структурах.

Сегодня наноматериалы с магнитными свойствами применяются в приборостроении для медицины и биотехнологий, а также в радиоэлектронике. Применение наноматериалов в перспективе будет расширяться благодаря новым методам в их исследовании и создании.

Данная выпускная квалификационная работа посвящена магнитным свойствам, возникающим в нанокластерных частицах. Изучены некоторые аномалии в поведении материалов при рассмотрении их в наноразмерных объёмах, представлены результаты исследований. Сделаны выводы и предположения о возникновении магнитных свойств.

Ключевые слова: кластеры, нанокластеры, наноструктура, композиционные материалы, ферромагнетизм, магнитный момент, намагниченность, функционал электронной плотности.

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Появление намагниченности в композиционных наноматериалах» содержит 75 страниц, 65 рисунков, 7 таблиц и 103 источника литературы.

Цель работы – кластерное моделирование наноструктур с ненулевой намагниченностью.

Для выполнения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1 Установлена связь между структурой, фазовым составом и магнитными свойствами образца  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{C}$ , спечённого методом SPS.

2 Построить и исследовать различные кластерные модели для железа.

3 Объяснить возникновение магнитных свойств кластерных частиц.

4 Предложить новые кластерные модели, позволяющие объяснить уникальные магнитные свойства нанокластеров.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	7
1 Возникновение намагниченности в нанокластерах .....	8
1.1 Применение и изготовление магнитных наноразмерных композиционных материалов .....	8
1.2 Способы изготовления нанокomпозиционных материалов .....	10
1.3 Кластер и кластерные модели .....	12
1.4 Фазовые превращения в кластерных моделях .....	16
1.5 Намагниченность в нанокластерах разных размеров .....	18
1.6 Возникновение магнитных свойств в наноразмерных кластерах немагнитных материалов .....	23
2 Используемые методы.....	27
2.1 Масс-спектрометрия .....	27
2.2 3D-моделирование кластеров.....	28
2.3 Метод искрового плазменного спекания .....	29
2.4 Теория функционала плотности, метод рассеянных волн .....	30
2.5 Рентгеноструктурный анализ .....	34
2.6 Магнитометрия по методу крутящих моментов .....	36
3 Проведённые исследования .....	38
3.1 Возникновение спиралевидного кластера $Al_4C_3$ .....	38
3.2 Возникновение намагниченности для нанокластеров железа .....	53
3.3 Кластерные структуры с ненулевой намагниченностью .....	56
Заключение .....	67
Список используемых сокращений.....	68
Использованные источники .....	69

## ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнетизм железа и других переходных металлов известен человечеству издавна, однако есть вопросы, которые до сих пор остаются без ответов, особенно, если речь идёт о наноразмерных объёмах.

При исследовании наночастиц, наноматериалов возникает необходимость объяснить многие явления, которые не наблюдаются (или пренебрегаются) в микрообъёмах. Кроме того, в работе предлагается рассмотрение частиц в виде кластерных моделей и связь этих моделей с магнитными свойствами, что представляет научный интерес.

Практический интерес исследования намагниченности кластеров заключается в возможности управления ориентацией наночастиц посредством внешнего магнитного поля. Также исследования в этой области могут помочь получить наноматериалы с магнитомягкими, проводниковыми и полупроводниковыми свойствами.

Объектом исследования выступают в первую очередь стали, являющиеся основным конструкционным материалом машиностроения, а также некоторые соединения цветных металлов. Стали в основном являются ферромагнитными, и это свойство может определять их область применения. Усиление и создание магнитных свойств в материалах машиностроения позволяют усовершенствовать и удешевить ферромагнитные детали машин и промышленные магниты.

## **1 Возникновение намагниченности в нанокластерах**

Изучение нанокластеров необходимо и обусловлено на сегодняшний день их уникальными свойствами: магнитными, электронными, сверхпроводниковыми [1–3]. Наноструктурное материаловедение в последние десятилетия имеет всё больший научный и практический интерес, поскольку дешевеют методы синтеза наноструктурных материалов. Молекулярные нанотехнологии включают в себя разработку структур на атомарном уровне [4].

Кластерные соединения характерны в первую очередь для металлов: переходных и непереходных и их соединений. В физике термин кластеры обозначает маленькие многоатомные частицы. В научной литературе кластером могут назвать любую частицу, содержащую от 3 до 30 миллионов атомов, а иногда даже по 2 атома (хотя объединения в 2 атома скорее просто молекула).

В химии кластерными материалами называют материалы, представляющие собой матрицу с равномерно расположенными в ней соединений или частиц в виде кластеров [5]. Матрицей служит полимер или другая связка. Такой композитный материал довольно дорог и трудозатратен в производстве, поскольку кластер из нескольких атомов затруднительно получить даже в лабораторных условиях. Но стоит понимать, что отдельные кластеры появляются в реальных металлах повсеместно на границах раздела и на поверхностях разрушения, а также вследствие деформаций или возникновения других, в том числе температурных, напряжений [6].

Данная работа посвящена магнитным свойствам нанокластеров металлов, поэтому стоит обозначить возможные области применения материалов, содержащих кластеры.

В первую очередь, повышение намагниченности уже применяемых в производстве сталей: У10–У12, ЕХ3, ЕВ6, ЕХ5К5, ЕХ9К15М2 и т.д. позволит создавать более сильные магниты. Материал из кластеров железа в теории может быть сравним по характеристикам с более редкими и дорогими кобальтом, самарием и неодимом. А кластеры из атомов уже этих материалов будут давать запредельные значения намагниченности.

### **1.1 Применение и изготовление магнитных наноразмерных композиционных материалов**

Постоянные магниты повсеместно используются для создания дефектоскопов, применяемых для контроля качества и целостности конструкционных деталей в разных сферах производства, например, коэрцитиметры, флюксометры, акустический дефектоскоп.

Магнит необходим для создания промышленного электромагнита в качестве сердечника. Чем мощнее магнит-сердечник, тем более грузоподъемным будет и сам электромагнит, и тем меньше потребуется слоёв электропроводки и меньшие частоты тока. Новейшие магнитомягкие материалы являются не кристаллическими, а аморфными и нанокристаллическими [7].



Известно, что магнитное поле может влиять на ориентировку целых доменов (рис. 1.1). В композиционном материале, содержащем нанокластеры, каждый кластер, по сути своей, будет являться и отдельным доменом. Смена ориентировки является способом поглощения энергии материалом, то есть потенциальная энергия взаимодействия магнитных полей (внешнего и внутреннего) переходит в кинетическую энергию движения, а далее в тепловую.

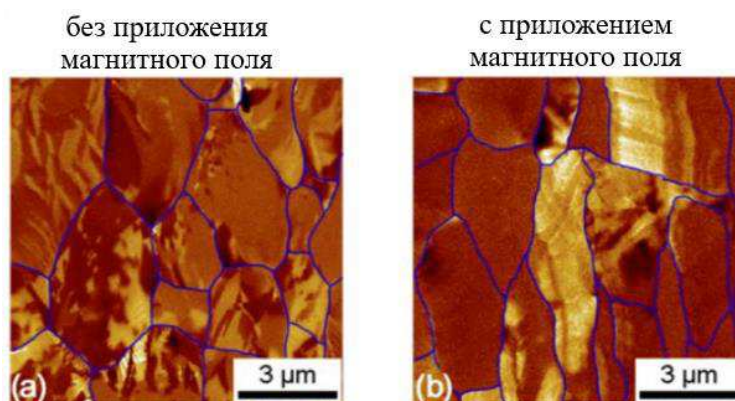


Рисунок 1.1 – Смена ориентировки доменной структуры в керамике  $\text{BeFeO}_3$  [8]

Такой принцип можно применить для создания радиопоглощающего материала, способные преобразовывать магнитное излучение в тепло [9]. В классическом радиопоглощающем материале излучение, действуя на покрытие, вызывает молекулярные колебания, которые и «гасят» излучение. Само же колебание является возрастанием внутренней энергии, которая со временем перейдет в тепло. Процесс сопровождается поглощением, рассеянием, интерференцией и дифракцией электромагнитных волн.

Радиопоглощающие материалы активно используются для скрывания секретных объектов, военной техники и вооружения. В космической промышленности также используются радиопоглощающие экраны на облицовке и корпусах для защиты техники. В гражданской промышленности материалы решают проблемы электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств, защиты компьютерных систем и систем связи. В последнее время материалы также используются для защиты биологических объектов от СВЧ-излучения [10].

Разработка магнитных нанокмозитов чрезвычайно важна сегодня для информационных технологий, биомедицинской информатики и телекоммуникаций. Основное использование магнитных наночастиц планируется в носителях информации большой ёмкости, а также такие детали, как магнитный барабан, сердечник, магнитная ячейка [11–13]. В информационных технологиях с самого появления электронно-вычислительной техники стояла проблема памяти устройств, которой зачастую и ограничивались вычислительные мощности. Технологические скачки в индустрии происходили благодаря созданию новых носителей информации – магнитных плёнок, дисков, карт памяти и т.д.

Упрощённая схема работы магнитных накопителей такова: материал накопителя состоит из микродоменов, которые ориентируются под действием магнитного поля определённым образом. Сильное магнитное поле ориентирует домен в сторону, совпадающую с направлением его магнитных линий – считается, что такая ориентировка соответствует единице в двоичном коде. Слабое магнитное поле практически не воздействует на домен – его ориентировка соответствует нулю.

Если раньше размер таких доменов составлял десятые сотые доли миллиметра, а ёмкость накопителей – несколько мегабайт, на сегодня требуется диаметр частицы около 8 нм для эффективной записи информации [14]. Необходимые на сегодня ёмкости – сотни терабайт. Малые частицы типа кластеров будут являться целыми доменами определённого размера, и ими удобно управлять.

Применение нанокластерных магнитов предполагается для электронных, оптических устройств, средств магнитного перекодирования, катализа. Из нанокompозитных материалов уже сегодня создаются сверхпроводники и феррожидкости [15]. Нанокристаллические магниты позволят миниатюризировать сенсорные элементы.

В экспериментальной физике необходимы устройства и материалы, из которых можно изготавливать ионные ловушки, которые позволяют удерживать ионы в одном месте достаточно долго, магнитные датчики, в том числе для масс-спектрометрии.

## **1.2 Способы изготовления нанокompозиционных материалов**

Магнитные нанокompозиты обычно состоят из ферромагнитных материалов. Обычно используются частицы [16, 17] нанометрового размера, распределённые либо в немагнитной, либо в магнитной матрице. Размер и распределение частиц играют важную роль в определении свойств этих материалов.

Для использования наночастиц необходимо объединить их в объёмные тела. Важная задача – собрать магнитные структуры эффективным способом.

Как правило, электрическое и магнитное поведение наноструктурированных систем определяется как внутренними свойствами наноструктур, так и их взаимодействием с матрицей. Таким образом, магнитным поведением системы можно управлять размером, формой, химическим составом и структурой наночастиц и / или природой матрицы, в которую они встроены [15].

Получение магнитного кластерного материала для нужд машиностроения и других сфер производства предлагается путём порошкового спекания. Кластеры являются по сути своей наноразмерным порошком, являющимся наполнителем композитного материала. Матрица спечённого композита выбирается в зависимости от требуемых механических свойств. Достаточно дешёвым вариантом будет матрица на основе оксидной керамики  $Al_2O_3$ .

Также уже сегодня известны способы создания нанокompозитов с матрицами из стекла или аморфных тел [15]. Аморфные магниты были впервые изготовлены в 1967 году из жидкого состояния с помощью техники быстрой закалки.

Аморфные магниты демонстрируют широкий спектр новых явлений, в отличие от их кристаллических аналогов. Атомы в аморфном магните распределены случайным образом, что приводит к неупорядоченному состоянию, и физики из всех сил пытаются объяснить магнитный порядок, возникающий из-за полного отсутствия определенной кристаллической структуры.

Нанокристаллические магнитные материалы обычно получают путем частичной кристаллизации их аморфных тел. Микроструктура этих материалов состоит из наноразмерных ферромагнитных материалов, заключенных в аморфную матрицу. Фаза матрицы также должна быть ферромагнитной для облегчения обменного взаимодействия между наночастицами. В результате такого взаимодействия они часто проявляют исчезающую магнитокристаллическую анизотропию.

Интересные свойства нанокристаллических магнитных материалов являются следствием эффектов, вызванных нанокристаллической структурой. К ним относятся влияние границ зерен, усреднение магнитной анизотропии за счет обменных взаимодействий, уменьшение длины обмена и существование минимальной двухфазной структуры в таких материалах.

Аморфные и нанокристаллические материалы были исследованы для применения в магнитно-мягких материалах, например, в трансформаторах и индуктивных устройствах. Решающими параметрами, определяющими их применимость в таких устройствах, являются высокая индукция, высокая проницаемость и высокая температура Кюри. Помимо этих требований, материалы должны обладать хорошими механическими свойствами и коррозионной стойкостью.

Наиболее распространенными композициями для магнитомягких применений в аморфном или нанокристаллическом состоянии являются сплавы на основе металл-металлоид (Fe, Co, Ni)–(Si, B) с небольшими добавками Mn, Nb, C, Cu. Эти системы производятся в виде тонкой ленты в крупномасштабном производстве. Они имеют большую магнитострикцию насыщения, высокую намагниченность насыщения, низкие энергии анизотропии и низкую коэрцитивную силу. Применяются в качестве магнитомягких магнитострических датчиков. Несмотря на свои превосходные магнитные свойства, ленты имеют сложную доменную структуру и беспорядочную намагниченность, что снимается отжигом. Для удобного использования изготавливаются композитные материалы с матрицей из эпоксидной смолы, стекла или полимера, а наполнителем выступает магнитная лента.

Один из способов изготовления наноструктур на площадях – на тех же лентах – осаждение из паровой фазы под косым углом. Атомы пара попадают на подложку под косыми углами относительно нормали к поверхности подложки. Обычно таким образом образуются изолированные столбчатые структуры, поскольку кластеры «нарастают» на себеподобные атомные структуры.

Также используется получение тонких пленок аморфных сплавов Fe–Ni методом термического напыления. Высокотемпературную паровую фазу кристаллизируют, из-за чего получается аморфная наночастица. Микроструктура и размер зерна также зависит от температуры отжига – повышение температуры приводит к росту кристаллитов.

Основное внимание уделяется Fe–Ni из-за их превосходных магнитомягких свойств. Их намагниченность насыщения и магнитострикция высоки по сравнению с аморфными сплавами на основе Co, что делает их интересными кандидатами для устройств магнитного экранирования благодаря их более высокой проницаемости.

Электропрядение – самый популярный метод производства функциональных нановолокон из-за его простоты, низкой стоимости и высокого выхода. Нановолокна на основе металла производятся путем электроспиннинга золь-геля, состоящего из металла и соответствующего полимера. Для синтеза используют Co, Cu, Ag, Fe, Ni. Волокна прокаливаются в атмосфере аргона. Включение наночастиц ферромагнетиков в нановолокно приводит к улучшению проводниковых свойств и повышенным магнитным свойствам, по сравнению с объёмным материалом [15].

Проблемой спекания и аморфных магнитов является температура. Необходимо эмпирически установить температуры, при которых кластеры будут релаксировать и терять свои магнитные свойства. Для того, чтобы не происходила перестройка структуры, матрица композиционного материала должна быть достаточно легкоплавкой. При необходимости использования в условиях трения или для получения уникальных электропроводящих свойств – в виде легкоплавких металлов. Для создания магнитов и средств записи информации – в виде полимеров разной формы.

### 1.3 Кластер и кластерные модели

Кластерами в материаловедении и физической химии называют группы тесно связанных атомов. Кластер – система объединённых атомов вещества, а кластерный агрегат – комбинация элементарных кристаллических кластеров (обычно тетраэдров и октаэдров) [18]. Наиболее изучены кластеры металлов, однако, и они до сих пор являются малоисследованными.

Считается, что реальные атомы всегда будут объединяться в кластеры вследствие своих открытых связей. Кластерные соединения с однородными атомами (атомами одного химического элемента) будут стремиться к объединению в правильные объёмные фигуры (рис. 1.2). Наиболее характерные для металла объединения – тетраэдр (четыре вершины) и октаэдр (шесть вершин).

Кроме того, что атомы объединяются в кластеры при малом количестве, кластерное разбиение можно применить к металлическим решёткам. По рисункам 1.5–1.7 становится очевидно, что они состоят из кластеров.

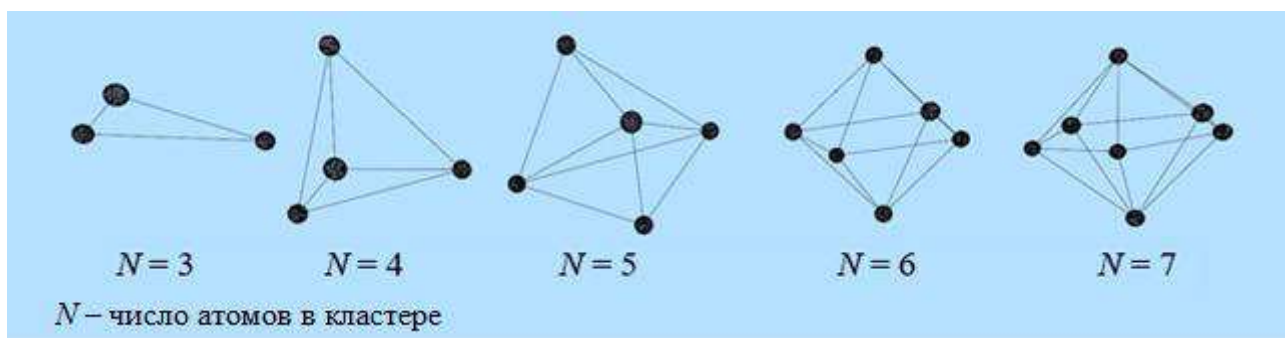


Рисунок 1.2 – Модели кластеров минимальных размеров

Прообраз кластеров – объединения Лавеса [19], которые описывали интерметаллидные фазы, и объединения Бернала [20], описывающие жидкие и аморфные металлы (рис. 1.3).

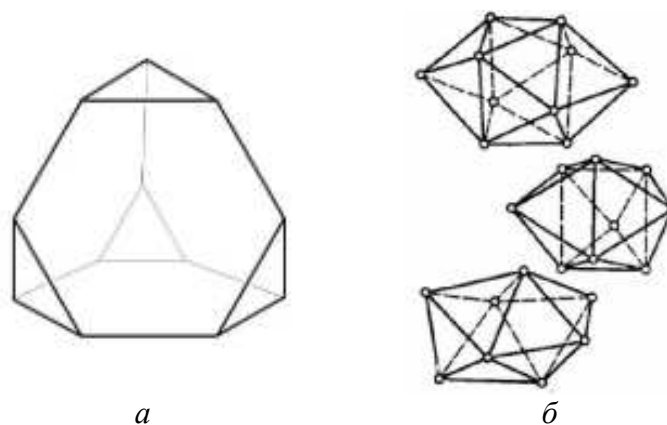


Рисунок 1.3 – Изображения предполагаемых кластерных образований: *a* – полиэдр Лавеса [19]; *б* – полиэдры Бернала [20]

Изначально кластеры и кластерные агрегаты были обнаружены именно в интерметаллидах, жидкостях, аморфных телах. Кроме прочего, структуры, соответствующие кластерным, на границах раздела фаз и даже на поверхностях разрушения – эти области в классической кристаллографии зачастую считаются реорганизованными, однако группам атомов энергетически выгодно объединяться в кластеры [18].

Структура аморфного сплава не имеет дальнего порядка, однако, её тем не менее можно разбить на структурные составляющие в виде кластеров (рис. 1.4). Кластеры объединяются в наноструктуры с ближним порядком, это сборки из октаэдрических и тетраэдрических кластеров. По геометрическим причинам они не могут иметь размер больше четырёх межатомных расстояний от центра, т.к. имеют большие углы атомных смещений. Между кластерными сборками с ближним порядком существует атомная сетка из искажённых кластеров. В межузлиях таких сеток существуют сильно искажённые кластеры с большими потенциальными энергиями, они могут даже быть подобны жидкости [21–24]. Таким образом, аморфное тело является наноструктурированным материалом.

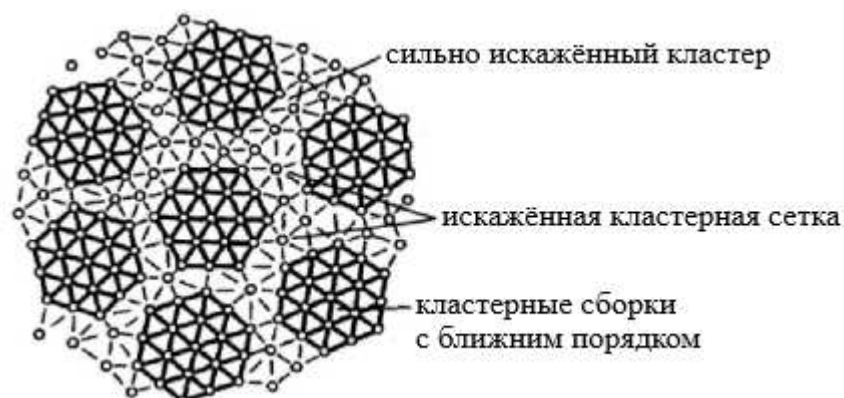


Рисунок 1.4 – Схема структуры аморфного сплава [18]

Однако, кластерные модели оказались удобными не только для представления структур без дальнего порядка. При рассмотрении периодических решёток выяснилось, что любую можно разбить на простые кластеры в виде тетраэдров и октаэдров. Такое представление соответствует моделям Пирсона [25].

Объёмноцентрированная кристаллическая решётка (ОЦК) является схематичным представлением кристалла металла, которое удобно благодаря своей кубической форме – более простой для восприятия. Однако, более реальным представлением будет именно в виде кластеров. Таким образом, в рассматриваемых нами моделях кластер, а не кубическая ячейка, – элементарная минимальная единица металлического кристалла. Видно, что ОЦК является компиляцией шести половин октаэдров, а значит, при продолжении в пространстве это будет решётка, полностью состоящая из октаэдрических кластеров (рис. 1.5) [26]. Это доказывают и теоретические сведения о том, что ОЦК имеет октаэдрические пустоты [27].

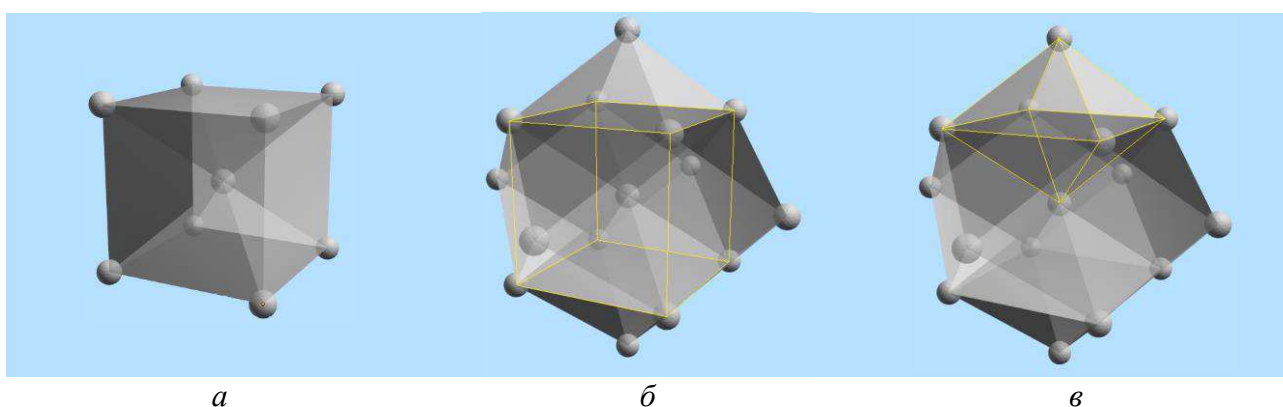


Рисунок 1.5 – ОЦК-решётка: *a* – кубическая ячейка; *б* – кластерное представление с достраиванием соседних атомов; *в* – выделение октаэдрического кластера

Те же выводы справедливы для гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексогональной плотноупакованной (ГПУ) решёток. ГЦК и ГПУ разбиваются на октаэдры и тетраэдры (рис. 1.6, 1.7).

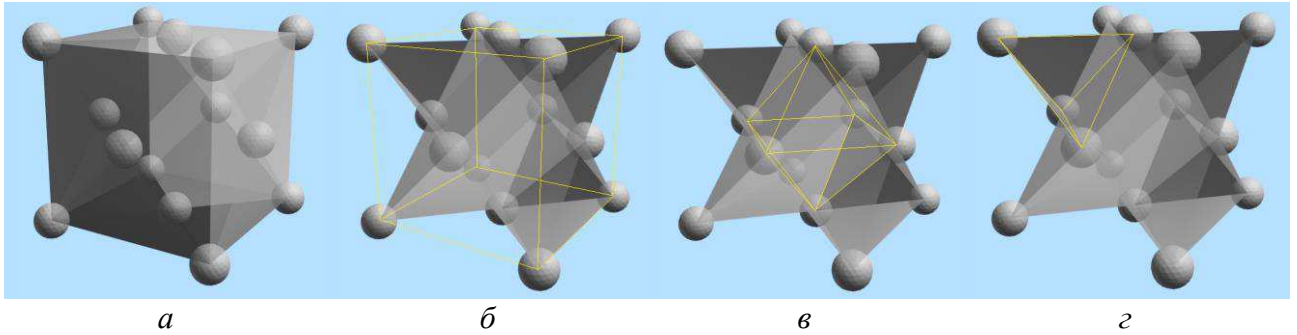


Рисунок 1.6 – ГЦК-решётка: *a* – кубическая ячейка; *б* – кластерное представление; *в* – выделение октаэдрического кластера; *г* – выделение тетраэдрического кластера

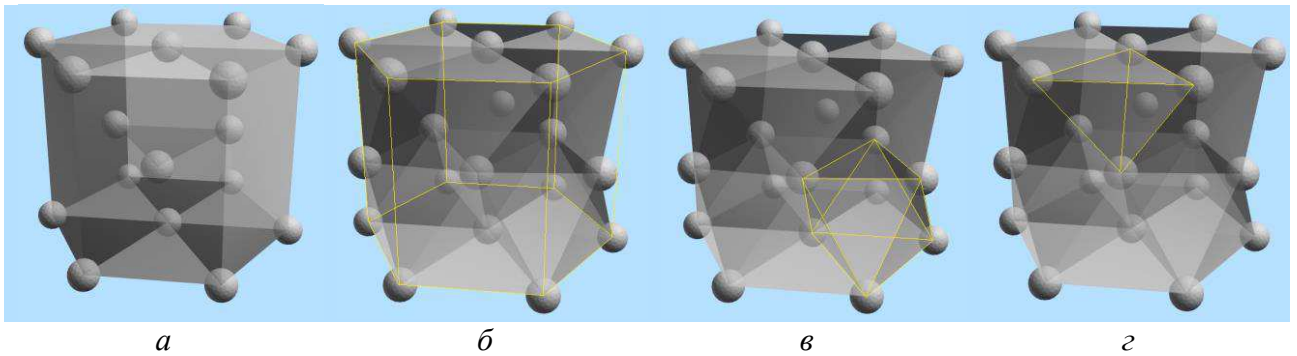


Рисунок 1.7 – ГПУ-решётка: *a* – гексогональная решётка; *б* – кластерное представление; *в* – выделение октаэдрического кластера; *г* – выделение тетраэдрического кластера

Известно, что тип и компактность кристаллической решётки влияет на свойства материала. Более плотная упаковка, скорее всего, будет иметь более высокие прочностные свойства. Кластерная модель помогает сделать выводы о плотности упаковки более очевидными. Октаэдр геометрически имеет почти в три раза больший объём по сравнению с тетраэдром (если считать, что длина ребра, т.е. расстояние от атома до атома, одинакова), при этом октаэдр имеет лишь в полтора раза больше вершин (атомов). Отсюда можно сделать вывод, что тетраэдр – более плотная структура.

Идеальный тетраэдр имеет плотность упаковки 89 %, а для ГЦК и ГПУ, имеющих также октаэдрические кластеры, имеют плотность 74 %. Плотность аморфных сплавов равна 71–73 %, хаотическая плотная упаковка 66 % [28].

При повышенных термодинамических напряжениях структура обычно переходит в более плотноупакованные состояния, хотя бывают и исключения, когда упаковка становится менее плотной [29]. Такое явление можно связать с тем, что энергия напряжений трансформируется не в энергию взаимодействия атомов при их сближении, а в другой вид: в излучение, испускание тепла и др.

Сближение атомов на близкие расстояния требуют высоких энергетических затрат, а значит, тетраэдрические кластеры возникают при более напряжённом состоянии внешней среды и требуют определённых значений давления, температуры, концентрации вещества.

## 1.4 Фазовые превращения в кластерных моделях

Рассмотрение структурообразования в виде решёток основано на представлениях о двумерных сдвигах, происходящих в атомных сетках при структурно-фазовых превращениях [30]. Такая кристаллогеометрическая концепция является приближённой и проблемы проявляются при рассмотрении сложных процессов структурообразования. К тому же в реальных кристаллических решётках невозможно выделить действительно двумерную сетку, ведь всегда будут присутствовать отклонения, различие межатомных расстояний, дефекты. Дислокации не движутся по прямой линии и межатомные смещения будут происходить по более сложным траекториям.

Поскольку в реальности структурные превращения более сложны, необходимо привлечение новых элементарных моделей структурообразования, роль которых в этой работе выполняют кластерные модели.

При описании превращений в решётках считается, что происходят сдвиги и повороты отдельных атомов, хоть и согласованно. Однако, в реальности зачастую могут двигаться целые образования (кластеры и их объединения), поскольку имеют достаточно сильные связи [31]. Рост кристаллита в кластерных моделях описывается как рост кластерного агрегата, присоединение новых кластеров или возникновение кластеров при присоединении атомов.

Сдвиги атомов происходят посредством массопереноса. Массоперенос [32] – явление перемещения атомов в твёрдых телах на макроскопические расстояния за чрезвычайно короткое время по сравнению с диффузией. Такой эффект обнаружен при термодинамическом воздействии на образец, при сверхвысоких давлениях. По факту, это сдвиговые деформации, скорость которых может превышать скорость диффузии на 15 порядков. При таком движении в зонах контакта в местах встречи атомов с перекрёстными потенциалами, возникают химические силы, за счёт чего могут протекать твердофазные реакции, возникать новые фазы.

Кластерный подход позволяет выявить механизмы структурообразования в условиях изменения факторов внешней среды – градиентов температуры, давления, концентрации на наноуровне. Кластерные модели объясняют когерентную связь плотноупакованных атомных плоскостей, к тому же наглядно: плоскости октаэдров и тетраэдров геометрически совмещаются друг с другом треугольными гранями (рис. 1.8) [33].

Самоорганизация структуры происходит при достижении системы определённых критических условий. При выполнении этих условий наблюдается качественный скачок, который приводит к фазовому переходу, а при сильных отклонениях от равновесия – к формированию новых структур [Н.1]. При разрыве ковалентных связей происходит рекомбинация, то есть атом в любом случае будет стремиться объединиться в молекулярную связь.



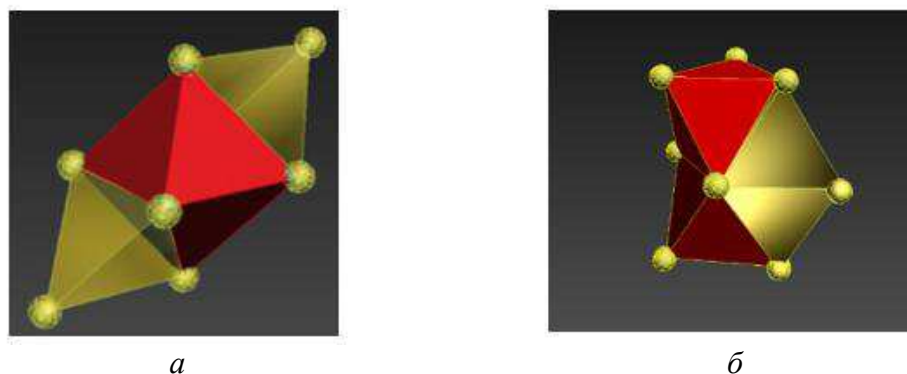


Рисунок 1.8 – Совмещение октаэдрических и тетраэдрических кластеров: *a* – фрагмент ГЦК решётки, *б* – фрагмент ГПУ решётки [33]

Считаем, что при термодинамическом воздействии в первую очередь происходит изменение порядка не атомов, а целых атомных образований в виде кластеров, из-за чего при пластических макро- и микродеформациях свойства не изменяются скачкообразно [25, 35–37].

Переход между ОЦК и ГЦК модификациями осуществляется посредством небольших атомных сдвигов и поворотов (рис. 1.9, 1.10). Переход обусловлен изменением энергии системы из-за градиентов температуры, давления, концентрации – за счёт этого происходит изменение атомных расстояний. Из-за смещений в ОЦК решётке октаэдрические кластеры являются неправильными, «приплюснутыми», а также из-за смещений происходит переход между тетраэдрическими и октаэдрическими кластерами [38].

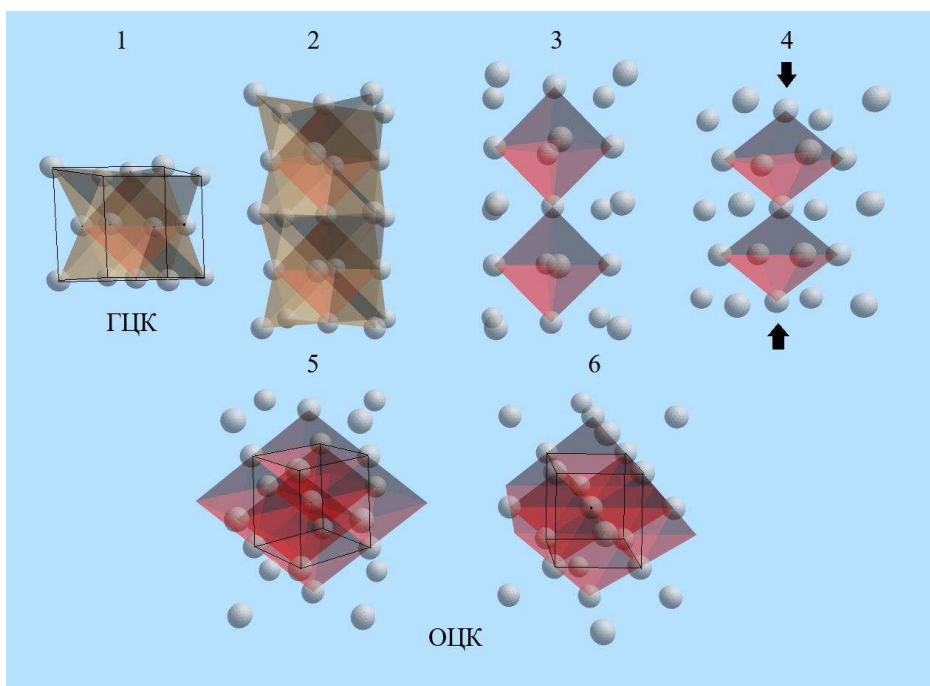


Рисунок 1.9 – Моделирование перехода ГЦК в ОЦК с использованием кластеров: 1 – ГЦК в виде октаэдрических и тетраэдрических кластеров; 2 – достраивание соседней ячейки; 3, 4 – сдвиг атомов по одной оси; 5, 6 – ОЦК в виде октаэдрических кластеров

Превращения в кластерных моделях происходят путём смещения атомов на расстояния, меньше межатомных, что ведёт к перестройке кластера в другую форму по граням. Такая модель энергетически проще объясняет превращения, чем теория элементарных ячеек, поскольку атомные сдвиги минимальны.

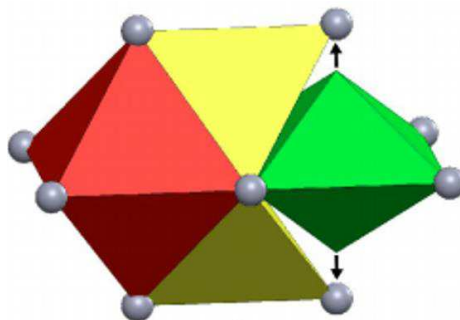


Рисунок 1.10 – Схема кластерного перехода из ОЦК в ГЦК [39]

Также изучены изменения в структуре при приложении давления системе. При механической деформации в зависимости от импульса и времени воздействия происходит сначала релаксация, повышение внутренней энергии, накопление внутренних напряжений и разрушение, диспергирование, а затем – формирование метастабильных фаз, полиморфных модификаций [40, 41]. Деформация характерна изменением порядка расположения атомов и изменением структуры, что влияет на свойства материала. Внутренние напряжения нарушают межатомные, межмолекулярные, молекулярные взаимодействия в кристалле. За счёт повышенной энергии системы возможно протекание твердофазных химических реакций. Место имеет не только механическое воздействие, т.е. давление, но и другой термодинамический фактор – температура [42, 43].

Большие скопления дефектов приводят к концентрации напряжений, которые характеризуют потенциальную энергию. Для минимизации свободной энергии решётка может перестраиваться в неравновесные наноструктуры. Обычно такие образования считаются дефектами, но в кластерных моделях такие образования являются регулярными структурными составляющими, которые могут находиться на границах и субграницах кристаллитов.

### 1.5 Намагниченность в нанокластерах разных размеров

Подтверждается, что наноструктуры ферромагнитных металлов проявляют физические и химические свойства, которые не характерны ни для атома, ни для объемных аналогов. Квантовые размерные эффекты и большая площадь поверхности магнитных наночастиц резко меняют некоторые магнитные свойства и демонстрируют суперпарамагнитные явления и квантовое туннелирование намагниченности, поскольку каждую частицу можно рассматривать как единый магнитный домен [15].

В работе [44] было проведено исследование небольших кластеров разных металлов: железа, кобальта и никеля в температурном интервале от 80 до 1000 К. Исследования показали, что ферромагнитные свойства разнятся для кластеров разных размеров. Для кластеров размером 30 атомов и менее магнитные моменты атомоподобны, а по мере увеличения размера до 700 и более атомов, моменты приближаются к объёмному пределу. Авторы делают вывод, что разница вызвана тем, что для малых кластеров большая часть атомов находится на поверхности, а значит и спиновая плотность будет сконцентрирована не в объёме, а на поверхности. Возникает так называемая магнитная оболочка.

Важно понимать, что магнитный момент зависит от температуры ферромагнетика. Были проведены эксперименты на молекулярном пучке (Molecular beam method) для кластеров Fe, Co, Ni при разных температурах. Метод молекулярного пучка позволяет сортировать частицы по массе с высокой точностью.

Атомы железа, кобальта и никеля имеют 8, 9 и 10 валентных электронов соответственно. Электроны расположены на уровнях  $3d$  и  $4s$ . По правилу Хунда, чтобы спин был максимален, необходимо, чтобы пять электронов со спином вверх было на  $3d$  уровне и два электрона на  $4s$  уровне, а остальные со спином вниз – на  $3d$  уровне [45]. Таким образом, атомы будут иметь ненулевой суммарный спин. Магнитный момент одного электрона равен одному магнетону Бора.

Сближаясь, атомные орбитали делокализуются, атомы сцепляются, и возникают зоны перекрытия электронов. В объёме каждый атом «отдаёт» электрон с  $4s$  уровня. Тем не менее, электроны на  $3d$  уровне остаются на своих прежних местах, то есть сохраняют одноатомоподобное положение. Авторы [44] предполагают, что электроны на  $3d$ -орбитали вовсе не делокализуются.

Суммарно выходит, что  $3d$  уровень имеет максимум электронов со спином вверх (орбиталь полностью занята), а со спином вниз остаётся два электрона у железа, три у кобальта и четыре у никеля. Таким образом, возникает дисбаланс – неравное количество спинов, направленных вверх и вниз на атом.

Нецелочисленные магнитные моменты объясняются тем, что электроны  $3d$  уровня всё же частично отклоняются от орбитали, в результате чего магнитные моменты не полностью локализованы на атомных ядрах, что способствует взаимному выравниванию магнитных моментов.

Средний магнитный момент зависит от температуры, а при температуре Кюри ферромагнетизм пропадает вовсе. Согласно модели Гейзенберга, это вызвано тепловым беспорядком за счёт выравнивания локальных магнитных моментов, что в итоге приводит к взаимной компенсации моментов, средний момент обращается в ноль – тело ведёт себя как парамагнетик [45].

Для кластеров объёмная картина не адекватна, поскольку большая часть атомов находится на поверхности, а не в объёме. Электронная структура таких атомов отличается. Это связано в том числе с уменьшением числа ближайших соседних атомов, что приводит к большой локализации электронов на  $3d$  уровне. Также на магнитный момент влияют колебания Фриделя – электронные волны распространяются в кластер.

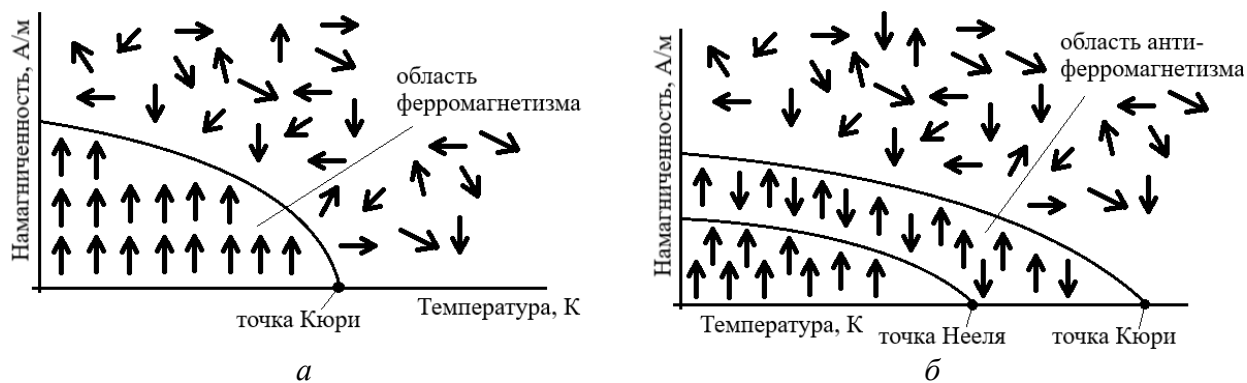


Рисунок 1.11 – Области упорядочения доменов на зависимости намагниченности  $H$  от температуры  $T$ :  $a$  – для металлов с точкой Кюри;  $b$  – с точками Кюри и Нееля

Экспериментально определить магнитные моменты кластеров можно, приводя их в движение в неоднородном магнитном поле. Пучок кластеров образуется в источнике лазерного испарения, далее кластеры проходят через магнитный коллиматор (магнит Штерна-Герлаха), который отклоняет кластеры от прямолинейного движения, в случае их ненулевой магнитности. Далее кластеры проходят ионизатор (поперёк луча эксимерного лазера Ar-F), чтобы их можно было обнаружить на масс-спектрометре. Отклонения кластера от прямолинейного движения считаются функцией, зависящей от размера, температуры и напряжённости создаваемого магнитного поля. Если учесть размер и температуру, то можно даже определить магнитный момент кластера.



Рисунок 1.12 – Схема установки измерения отклонения кластерного пучка [44]

Далее показаны получившиеся зависимости (рис. 1.13, 1.14).

Зависимости на рисунке 1.13 свидетельствуют о том, что магнитный момент кластера при увеличении его размера постепенно уменьшается. Очень маленькие кластеры обладают большими магнитными моментами, соответствующими локализованным, более атомоподобным моментам. Уменьшение объясняется оболочечной моделью, где магнитный момент атома в кластере зависит от его положения в объёме: поверхностные атомы имеют больший магнитный момент. В эксперименте были следующие температуры: для никеля и кобальта 78 К, для железа 120 К.

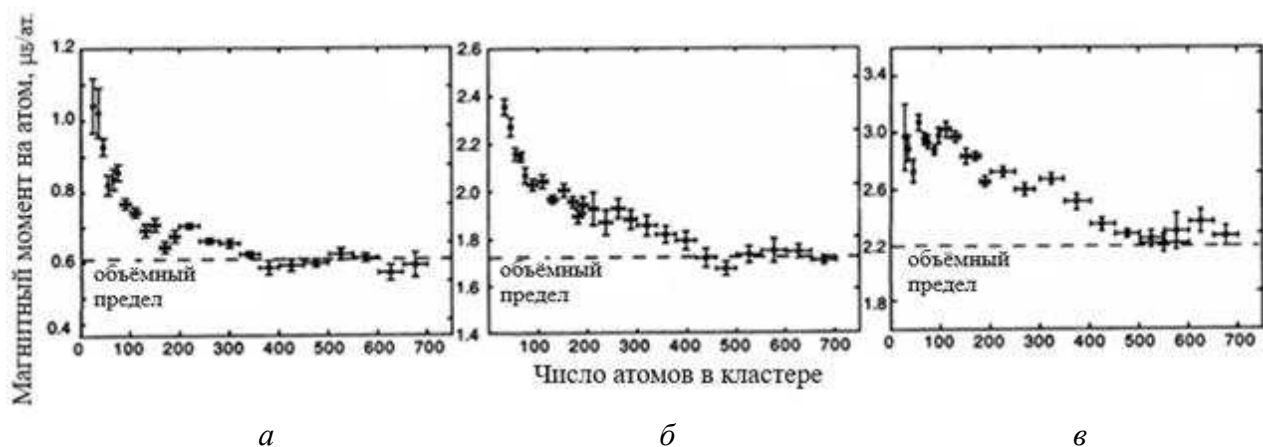


Рисунок 1.13 – Зависимости магнитных моментов от числа атомов в кластере: *a* – для никеля; *б* – для кобальта; *в* – для железа [44]

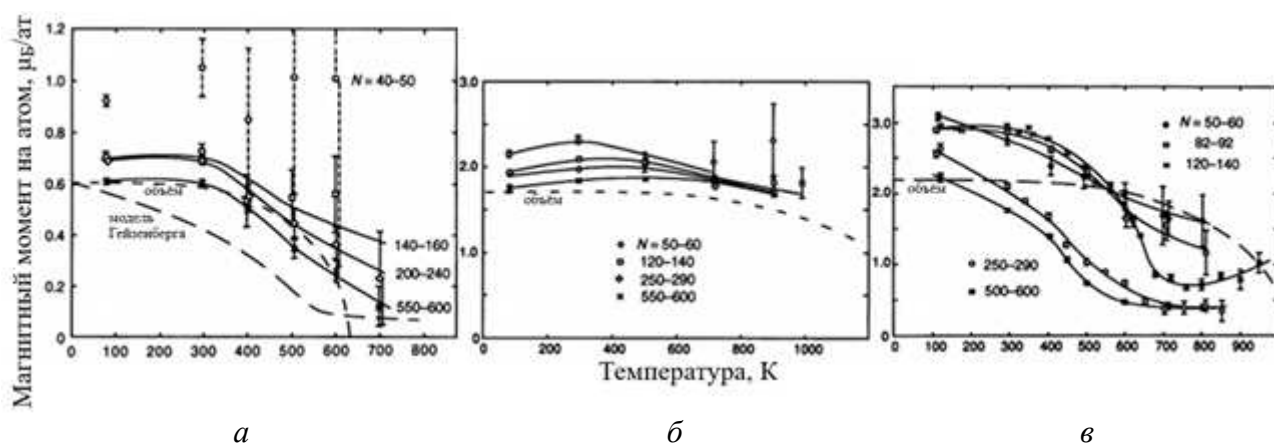


Рисунок 1.14 – Зависимости магнитных моментов от температуры для нескольких разных по размеру кластеров: *a* – для никеля; *б* – для кобальта; *в* – для железа [44]

Графики на рисунке 1.14 – зависимости средних магнитных моментов от температуры для нескольких разных по размеру кластеров. Пунктиром обозначены объёмные значения. Как видно, для никеля и кобальта, чем больше атомов в кластере, тем ближе зависимость к объёмной. Для железа же заметно аномальное поведение, которое объясняется фазовым переходом. Дело в том, что переход кристаллической решётки осуществляется при разных температурах: чем больше размер кластера, тем меньше температура перехода. Магнитный момент очень чувствителен к изменениям в кристаллической структуре. Очевидно, что такая тенденция снижения температуры фазового перехода меняется при переходе от кластерной модели к объёмной.

Кластеры никеля быстрее сходятся к объёмному пределу, чем кластеры железа и кобальта. Это можно сопоставить с тем, что и магнитный момент на атом для никеля ниже, чем для железа и кобальта.

Несмотря на выводы, авторы [44] говорят о том, что не все явления можно объяснить и требуется больше исследований на эту тему.

Исследования [15] показывают, что магнитные свойства нанокристаллитных материалов сильно зависят от формы частиц. Например, коэрцитивная сила нановолокон никеля при комнатной температуре была примерно в 10 раз больше, чем у объемного материала [15].

Коэрцитивная сила [46–50] магнитных наночастиц имеет поразительную зависимость от их размера (рис. 1.15). Коэрцитивная сила  $H_c$  равна нулю ниже размерного предела  $r_0$  – частицы показывают суперпарамагнитные свойства. Далее проявляется однодоменное поведение и многодоменное соответственно. Это связано с тем, что при предельном размере частиц  $r_c$  кластер не может расти как монокристаллит, и структура становится многокластерной.

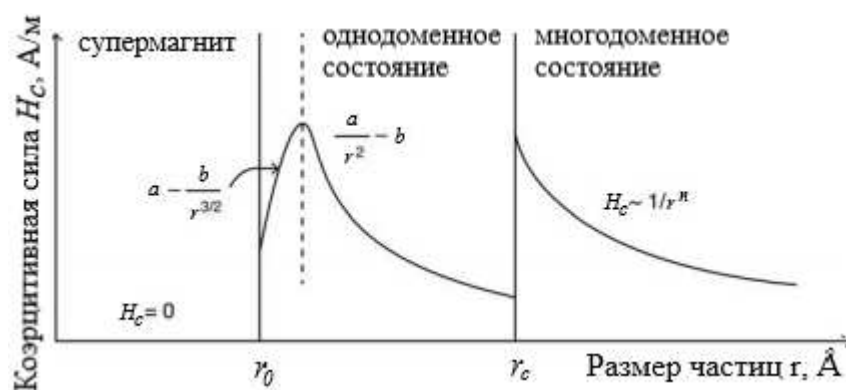


Рисунок 1.15 – Зависимость коэрцитивной силы наночастиц от размера;  $a$ ,  $b$ ,  $n$  – константы зависимостей для частиц разных материалов

Это связано с тем, что геометрические размеры материала становятся сопоставимыми с основными масштабами магнитной длины, такими как длина обмена или ширина доменной стенки. Именно свойства в однодоменном состоянии представляют наибольший интерес, поскольку такой структурой проще управлять как доменной структурой, а кроме того технически сложно получить частицу размером критической точки  $r_c$ , хотя здесь, на мезоуровне, происходят сложные и неизученные на сегодня процессы.

Очень мелкие ферромагнитные частицы имеют очень короткие времена релаксации даже при комнатной температуре и ведут себя суперпарамагнетически [51–54]. Их поведение парамагнитно, но их значения намагниченности типичны для ферромагнетиков. Суперпарамагнетизм характеризуется двумя важными чертами. Во-первых, нет гистерезиса, что означает, что и удерживающая способность, и коэрцитивная сила равны нулю. Во-вторых, существует температура блокировки, ниже которой частица будет ферромагнитной.

Например, никель имеет температуру блокировки при 55 К. Ниже этой температуры намагниченность будет относительно стабильной, частица будет проявлять ферромагнитное поведение. Выше температуры блокировки тепловой энергии будет достаточно для подавления ферромагнитного поведения, и частицы, таким образом, станут суперпарамагнитными.

Зависимость коррелирует также с экспериментом [44], где наблюдается местный рост магнитного момента для кластеров, размер которых равен примерно 300 атомов.

Существуют также так называемые молекулярные магниты. Молекулярный магнит – это молекула, которая обычно является ферромагнитной или антиферромагнитной с изолированным спиновым центром. Молекулярные магниты имеют высокий общий спин изолированной системы; обычно это большие молекулы с небольшим межмолекулярным взаимодействием, использующие диполь-дипольное взаимодействие. Они обладают высокой магнитной анизотропией из-за ярко выраженного направления спина [15]. Наиболее изученными молекулами являются  $Mn_{12}$  и  $Fe_8$ , каждая из которых является ферромагнитной с высокой магнитной анизотропией.

## 1.6 Возникновение магнитных свойств в наноразмерных кластерах немагнитных материалов

Авторы работы [55] предполагают, что в твёрдых материалах, таких, как Fe,  $Fe_3O_4$ ,  $CrO_2$ , магнетизм возникает в результате взаимодействия магнитных моментов отдельных атомов или ионов. Магнитные моменты взаимодействуют друг с другом через обменное поле, вызывая дальний магнитный порядок.

Уже некоторое время известно, что наночастицы магнитных материалов проявляют свойства, отличные от объёмных материалов того же состава. Ещё в 1961 году Неель полагал, что наночастицы антиферромагнитных материалов будут иметь небольшой суммарный магнитный момент из-за неравного количества электронов со спином вверх и со спином вниз [45].

Авторы [55] называют наночастицы ферромагнетиков (в первую очередь железа и оксида железа) суперпарамагнитными. В статье они ставят цель исследовать новый тип ферромагнетизма, наблюдаемый в наночастицах неорганических материалов. В том числе, объяснить наблюдаемые магнитные свойства в материалах, считающимися немагнитными:  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ . Причиной ферромагнитности авторы называют наличие поверхностных дефектов, которые всегда сопровождают наночастицы. Чем меньше атомов входит в состав кластера, тем больше доля поверхности относительно объёма. Авторы [55] предполагают, что неорганические наночастицы определённого размера всегда будут иметь ферромагнитные свойства.

В работе [55] исследованы немагнитные оксиды металлов:  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ , а именно спечённые из них нанопорошковые образцы.

Рентгенограммы показали, что и наноразмерные частицы, и объёмный образец  $CeO_2$  являются однофазным материалом с кубической решёткой флюорита. При этом, параметр наночастиц размером 7 нм был больше, чем у объёмного образца:  $a = 5,424 \text{ \AA}$  и  $a = 5,413 \text{ \AA}$  соответственно. Также были получены изображения с автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа FEMEX (рис. 1.16).

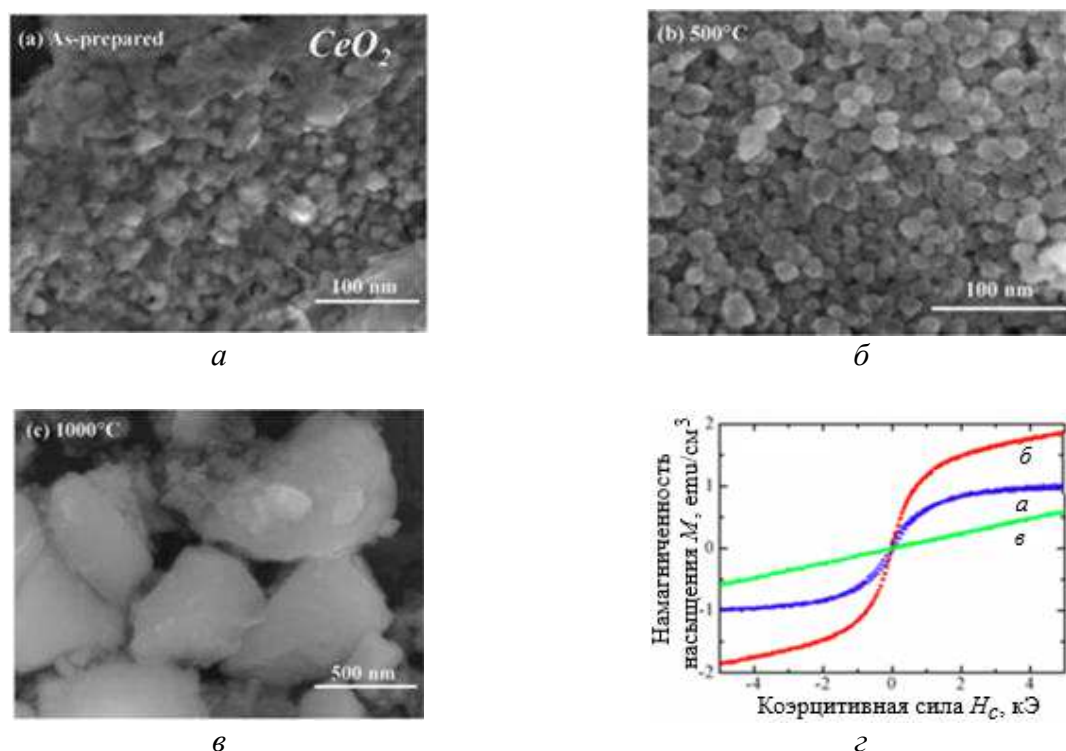


Рисунок 1.16 – Изображения частиц  $\text{CeO}_2$  разной дисперсности: *a* – 7 нм, *б* – 15 нм, *в* – 500 нм; *г* – петли гистерезиса намагниченности для частиц *a*, *б*, *в* [55]

На рисунке представлены три спечённых материала. *a* и *б* – наноматериалы с частицами размером 7 и 15 нм соответственно. Образцы спекались при температуре 500 °С. Образец *в* имеет размерность около 500 нм и не считается наноразмерным, он спекался при температуре 1 000 °С. Под *г* изображены зависимости намагниченности от напряжённости приложенного поля.

Обнаружено, что параметр решётки наночастиц размерностью 7 нм выше, чем параметр массивного образца: 5,424 и 5,413 Å соответственно. Столь малые значения (тысячные доли нанометра) можно считать погрешностью измерений, а значит параметр решётки практически не меняется.

Объёмный образец проявляет слабый парамагнетизм, а наночастицы – ферромагнетизм. Ранее ферромагнетизм наблюдался в тонких плёнках  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  [56–58]. Авторы считают, что здесь может быть похожее возникновение намагниченности, ведь в тонких плёнках также большая часть атомов находится на поверхности. Но отличительно, что в кластерных моделях ферромагнетизм устойчив, тогда как в плёнках неустойчив.

Церий может иметь переменные валентные состояния ( $4^+$  или  $3^+$ ), и при недостатке кислорода, некоторые атомы могут соединяться сразу с двумя атомами церия [59]. Теоретические исследования показали, что катионные вакансии могут создавать магнитные моменты в простых *sp*-оксидах. То есть, возможной природой появления магнитных моментов авторы предполагают недостаток кислорода на поверхности и связанные с этим дефекты.

Поверхностный ферромагнетизм также проявляется в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , где валентность постоянна  $3^+$ . Ферромагнетизм наночастиц наблюдается даже при 390 К, а



значит, температура Кюри находится выше комнатной. Температура Кюри скорее всего тоже зависит от размерности наночастиц. Объёмный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диамагнитен, и на рисунке (в) видно, что наночастицы проявляют диамагнитность. Но также, как и с  $\text{CeO}_2$ , при уменьшении размерности наночастиц, всё сильнее проявляется ферромагнетизм. Это связано, опять же, с поверхностными эффектами.

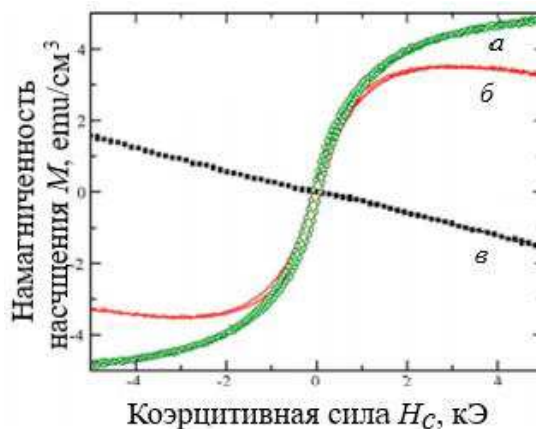


Рисунок 1.17 – кривые магнитного гистерезиса  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре; *а, б* – для наночастиц; *в* – для объёмных частиц [55]

Кислородные и катионные вакансии зачастую встречаются в оксидах металлов, а значит, что наночастицы этих оксидов будут иметь ферромагнитные свойства. Авторы утверждают, что наблюдали ферромагнетизм при комнатной температуре также у  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SnO}_2$ .

Поверхностные дефекты подобного типа имеют нитриды и хальдогениды металлов. Авторами были проверены  $\text{GaN}$  и  $\text{CdN}$ , которые используются для микроэлектроники и оптоэлектроники [60], спинтроники.

Были спечены частицы разных размерностей (рис. 1.18). Опыт снова показал, что крупные частицы проявляют диамагнитные свойства, когда малые частицы – ферромагнитные.

Подобный же эксперимент проведён для  $\text{CdS}$ . Получены частицы 18 нм, 25 нм. Мелкие частицы демонстрируют наибольшую намагниченность.

Авторы [55] делают вывод, что причиной возникновения магнитных моментов являются «вакансионные» дефекты на поверхности. Вакансии электронов возникают на атомах металлов, причём энергия возникновения на поверхности гораздо ниже, чем в объёме. При достаточном количестве дефектов на поверхности, возникает ферромагнетизм (возможно, при достаточном количестве поверхностных дефектов превышает уровень Ферми), а по мере увеличения размера частиц концентрация дефектов уменьшается, и магнетизм исчезает.

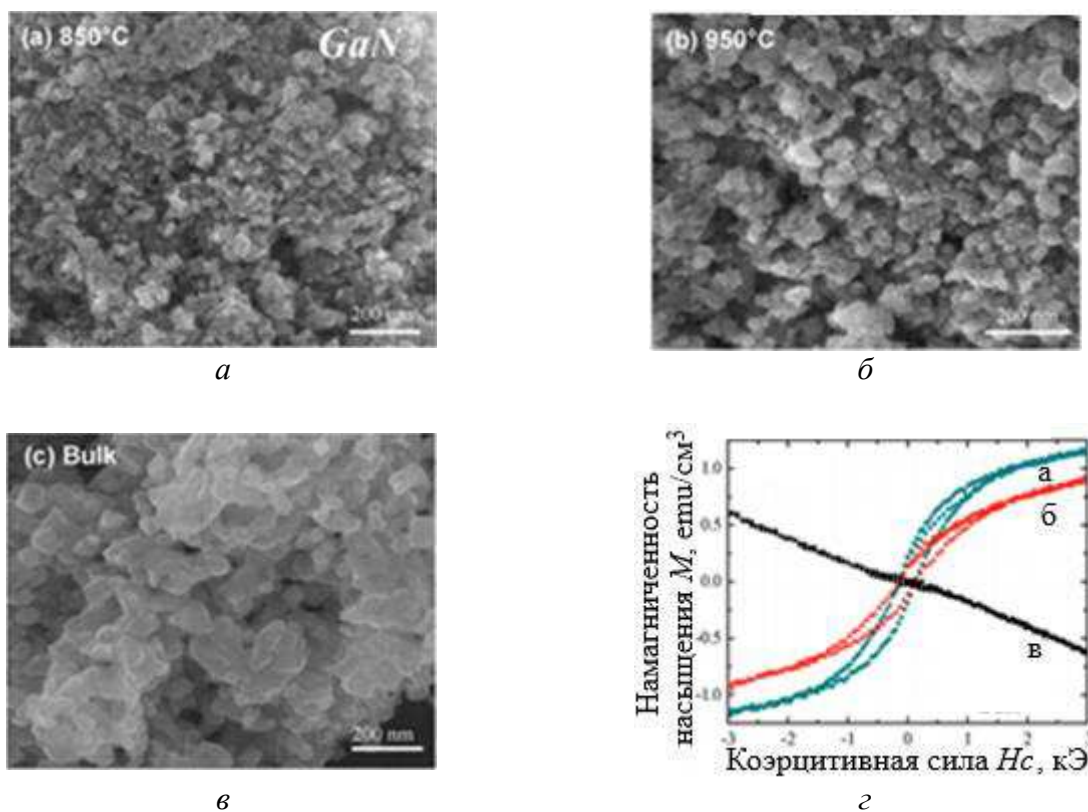


Рисунок 1.18 – FESEM-изображения частиц GaN разной размерности: *a* – частицы размером 15–20 нм; *б* – частицы размером 25 – 30 нм; *в* – частицы размером 150–350 нм; *г* – петля гистерезиса намагничивания для образцов *a*, *б*, *в* [55]

Точечные дефекты могут создавать электронные уровни внутри запрещённой зоны, которые могут иметь различную электронную заселённость, разные зарядовые состояния и магнитные моменты. Концентрация таких вакансий обычно ограничена, но при благоприятных условиях может повышаться и создавать неравновесные магнитные моменты. При этом, равновесные состояния не могут привести к ферромагнетизму.

## 2 Используемые методы

Для достижения поставленной цели применялись различные методы, среди которых масс-спектрометрия, трёхмерное моделирование кластерных структур, расчёт плотности распределения вероятности электронов по теории функционала электронной плотности, а также методы структурного анализа, электронная дифрактография для расшифровки электронограмм и рентгенограмм и другие методики исследования.

### 2.1 Масс-спектрометрия

В ранее описанном опыте [44] (п. 2.2) использовался масс-спектрометр для сортировки кластеров по размеру, а точнее по количеству входящих в них частиц. Число атомов в кластере находится из отношения:

$$N = \frac{m}{m_{\text{ат}}}, \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса кластера;

$m_{\text{ат}}$  – масса одного атома вещества.

Масс-спектрометр является прибором высокой точности и направлен на идентификацию вещества по массе молекул, ионов и других частиц.

Принципиально прибор состоит из системы напуска, источника ионов, системы магнитной фокусировки (т.е. источника электромагнитного поля) и детектора (рис. 2.1). Система напуска отделяет от анализируемого образца частицы. Это можно осуществить химическим способом, с помощью бомбардировки электронами или пучком, а в нашем случае используется лазерное испарение. Пар в небольшом объёме направляется в источник ионов, где бомбардируется ускоренными электронами энергией порядка нескольких десятков эВ. Таким образом, частицы анализируемого вещества переходят в состояние положительных ионов.

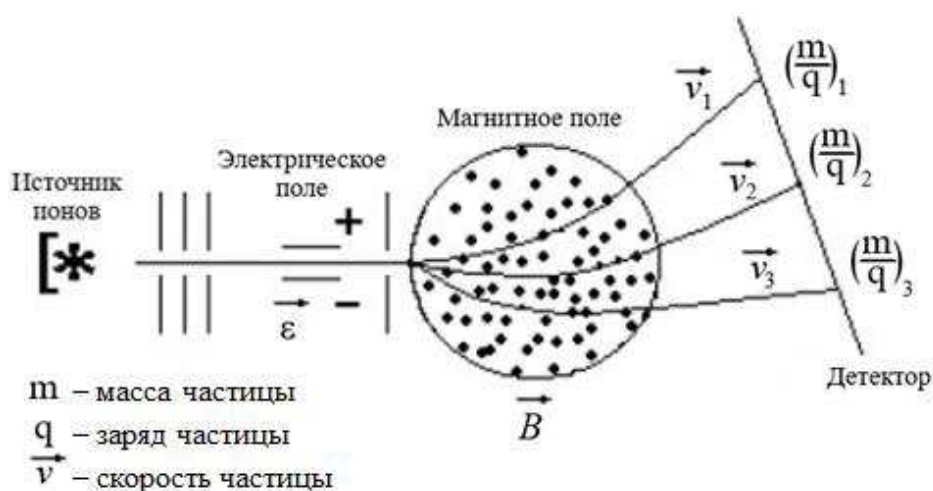


Рисунок 2.1 – Схема устройства масс-спектрометра [62]

Сначала пучок частиц фокусируется в прямой луч системой электростатических линз и диафрагм, чтобы траектории всех ионов совпадали. В ионизированном состоянии частицы становятся крайне чувствительны к внешнему магнитному полю. Магнитное поле или т.н. масс-анализатор на пути пучка «расслаивает» его на группы с индивидуальными траекториями в зависимости от их масс и зарядов. В результате группы частиц попадают на детектор. В качестве детектора ранее использовались фотопластины, сейчас же фотоумножители, электронные умножители и др., что позволяет определять точки падения ионов более точно [61].

Поскольку точка падения на детекторе полностью зависит лишь от отношения массы к заряду  $\frac{m}{q}$ , можно сделать вывод о составе частицы. Отношение теоретически описывается следующим образом:

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V}, \quad (2.2)$$

где  $B$  – напряжённость магнитного поля;

$r$  – радиус кривизны движения иона;

$V$  – ускоряющее напряжение.

$B$  и  $V$  являются задаваемыми спектрометром переменными, а  $r$  определяется по координатам падения частицы на детекторе. Отношение строится на законе Лоренца, связывающий энергию (силу электромагнитного взаимодействия) с зарядом, скоростью объекта и напряжённостью магнитного поля [63].

На основе полученных данных строятся масс-спектры. По таким спектрам можно достаточно точно определять молекулярный и атомарный состав веществ, но в нашем случае требуется лишь определение массы отдельных металлических кластеров.

## 2.2 3D-моделирование кластеров

Поскольку целью работы является моделирование кластерных структур, для работы использовалось программное обеспечение 3D Max Autodesk, AutoCAD, Blender, Компас.

Данные программы предназначены для 3D-моделирования и визуализации. Более специализированные для инженерных задач AutoCAD и Компас подходят для проектирования и черчения. 3D Max и Blender позволяют построить движение объектов, а также имеют расширенные возможности.

3D-моделирование решает сразу несколько задач: во-первых, визуализация упрощает изучение кластеров, а во-вторых, помогает быстро и точно определять координаты атомов в кластере (рис. 2.2).

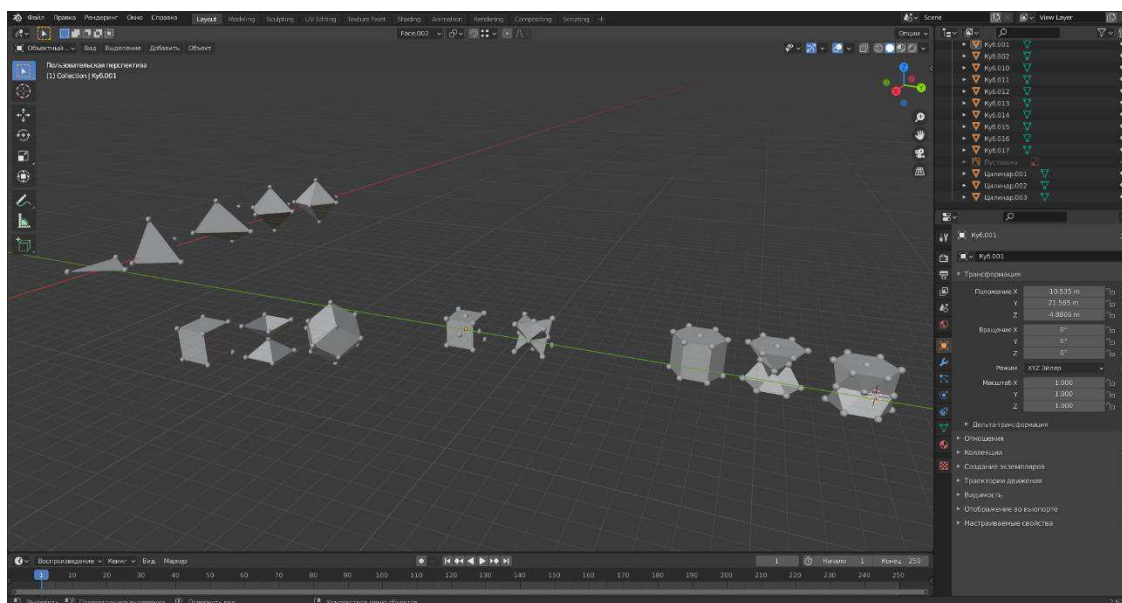


Рисунок 2.2 – Рабочее окно программы Blender с некоторыми построенными кластерными моделями

Важно понимать, что координаты атомов, полученные при построении модели, не являются объективными. Значения являются приближёнными, поскольку реальное расстояние между атомами непостоянно, и кроме того, зависит от множества факторов. Поэтому для определения координат и дальнейших расчётов за расстояния между атомами применяются усреднённые справочные значения параметров решёток ( $a = 3,65 \text{ \AA}$  для ГЦК-железа,  $a = 2,86 \text{ \AA}$  для ОЦК-железа,  $a = 3,338 \text{ \AA}$  для тетраэдрической спирали  $\text{Al}_4\text{C}_3$ )

### 2.3 Метод искрового плазменного спекания

Искровое плазменное спекание (англ. SPS, Spark Plasma Sintering) применяется для создания функциональных наноструктурированных керамик. Метод позволяет создать качественную керамику из порошковых материалов любой природы [64, 65].

Механизм процесса спекания основан на консолидации порошков в электрическом поле постоянного тока. Для этого используется высокоэнергетический прямоугольный импульс мощностью до 100 кДж и частотой 50 Гц, и одновременно с тем – приложение давления до 30 т.

Установка для искрового плазменного спекания (рис. 2.3) представляет собой камеру, заполненную графитовой оснасткой. Сверху и снизу камера закрывается пунсонами, которые создают требуемую нагрузку. Пуансоны включены в электрическую цепь с генератором импульсов постоянного тока [66].

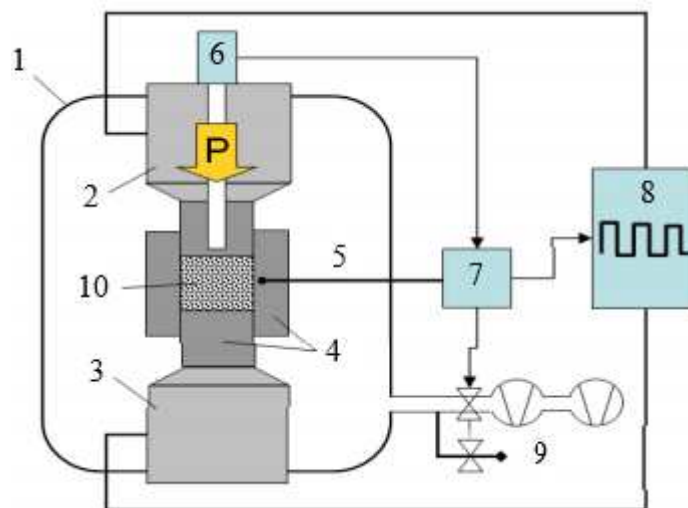


Рисунок 2.3 – Схема установки искрового плазменного спекания; 1 – рабочая камера; 2 – верхний (подвижный) пуансон; 3 – нижний пуансон; 4 – графитовая оснастка; 5 – термопара; 6 – пирометр; 7 – контроллер системы; 8 – генератор импульсов постоянного тока; 9 – модули создания печной атмосферы; 10 – спекаемый материал [67]

При прохождении импульсного электрического тока через образец, между частицами материала возникают искровые разряды, которые производят локальный нагрев за доли секунды. Происходят процессы частичного оплавления, испарения, электролитической диффузии. Таким образом, нагрев производится за счёт электрического тока со скоростью до 200 °С/мин.

Изготовление порошкового материала таким способом имеет ряд преимуществ: равномерный нагрев образца, высокая плотность и контролируемая пористость, предварительная обработка давлением, минимальный рост зерна, возможность спекать разнородные материалы.

## 2.4 Теория функционала плотности, метод рассеянных волн

Для теоретического изучения многоатомных систем применяется теория функционала электронной плотности ТФП (density functional theory, DFT). Это метод, применяемый для расчёта электронной структуры молекул, атомных решёток твёрдых тел и других систем из множества частиц [68]. Для твёрдого тела и в частности для металла используется следующая модель: тело – это система электронов и решётки из атомных ядер, которые удерживают эти электроны.

В зависимости от взаимного положения атомов (тип решётки), расстояния между атомами (параметр решётки), а также числа электронов на разных энергетических уровнях атомов вещества меняется распределение электронов. Поскольку объективно установить положение электронов невозможно, оценивается вероятность их нахождения в определённой зоне или на определённом энергетическом уровне.

Плотность распределения вероятности электронов  $\rho(r)$  определяет энергию состояния системы взаимодействующих частиц. Свойства основного состояния электронного газа могут быть описаны функционалами электронной плотности  $E[\rho(r)]$ . Для определения свойств и энергии системы решается уравнение Шрёдингера следующего вида:

$$[-0,5 \cdot \Delta_r + V_{eff}(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (2.4)$$

ТФП имеет большое число методов и моделей, и для целей работы был выбран метод рассеянных волн. Метод рассеянных волн (РВ) является аналогом метода Корринги-Кона-Ростокера (ККР). ККР используется для расчёта электронной зонной структуры периодических твёрдых тел в соответствии с зонной теорией кристаллов [69, 70, 71]. Метод РВ же приспособлен для кластерных моделей. Он основан на формализме многократного рассеяния электронной волны на системе потенциалов.

Метод позволяет рассчитывать кластеры для любых атомов периодической системы по единому принципу, причём как для кластеров из нескольких атомов, так и для крупных систем [72].

Главные приближения метода: атомные ядра считаются неподвижными, воздействие на электрон всех остальных электронов описывается усреднённым значением периодического поля, используется МТ-потенциал. МТ-потенциал (Muffin-tin-potential) – атомный потенциал сферы с центром в узле решётки; вне сферы потенциал постоянен. Это вводимая функция, используемая для расчёта энергии атома в приближении атомной границы в виде сферы.

Волновые функции позволяют изучать физические свойства материалов, которые зависят от электронных состояний и вероятности распределения электронной плотности.

Сперва для кластера строится гипотетическая сфера Ватсона (рис. 2.3) [73]. Пространство делится на области: I – атомная область (внутри сферы Ватсона) для атомов A, B, C, D, E, II – межатомная область (между сферами Ватсона), III – внешняя область.

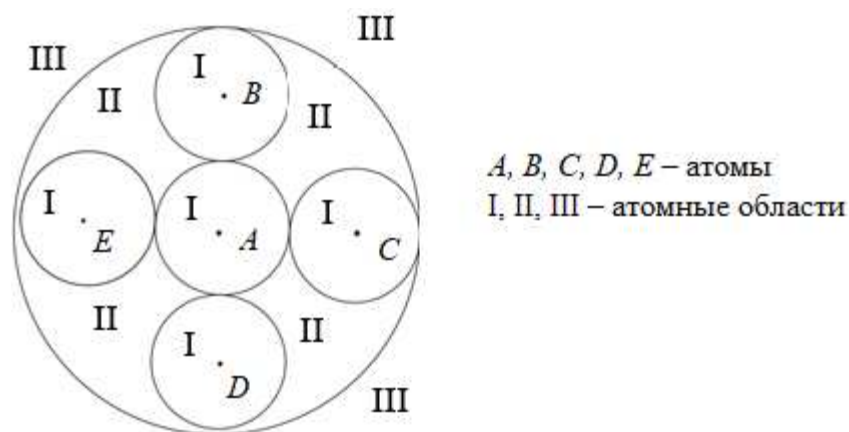


Рисунок 2.4 – Разбиение пространства в кластере на области МТ-потенциалов [72]

МТ-потенциалы в этих областях усредняются. Для I и III сферически:

$$\bar{V}_p(r) = \frac{1}{4\pi} \iint V_p(\bar{r}) \sin\vartheta_p d\vartheta_p d\varphi_p, \quad (2.5)$$

$$\bar{V}_0(r) = \frac{1}{4\pi} \iint V_0(\bar{r}) \sin\vartheta_0 d\vartheta_0 d\varphi_0, \quad (2.6)$$

где  $p$  – номер атома;

$r$  – радиус сферы;

$\vartheta_p, \varphi_p$  – угловые переменные сферы  $p$ ;

$\vartheta_0, \varphi_0$  – угловые переменные нулевой сферы;

В области II потенциал усредняется по всему объёму пространства:

$$V_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int V(\bar{r}) d\bar{r}, \quad (2.7)$$

где  $\Omega_{II}$  – объем межсферной области, вычисляемая как:

$$\Omega_{II} = \frac{4\pi}{3} (b_0^3 - \sum_{p=1}^N b_p^3), \quad (2.8)$$

где  $N$  – число атомов в кластере;

$b_p$  – радиус сферы атома  $p$ ;

$b_0$  – радиус внешней сферы.

В каждой области пространства решается уравнение Шрёдингера:

$$[-\nabla^2 + V(r)]\varphi^i(r) = \varepsilon^i \varphi^i(r), \quad (2.9)$$

где потенциал  $V(r)$  состоит из кулоновского  $V^C(r)$  и обменного  $V^{Xa}(r)$  вкладов.

Для атома  $A$  усреднённое распределение электронной плотности атома считается как:

$$\rho_A^{\text{ат.}} = \frac{1}{4\pi} \sum_{nl} n_{nl} R_{nl}^2(r). \quad (2.10)$$

$n$  – число заполнения одноэлектронной орбитали;

$nl$  – набор квантовых чисел электрона;

$R(r)$  – радиальная часть волновой функции.

Потенциал свободного атома определяется по закону Пуассона:

$$V_A^{\text{ат.}} = -\frac{2}{r} Z_A + \frac{8\pi}{r} \int_0^r (r')^2 \rho_A^{\text{ат.}}(r') (dr') + 8\pi \int_r^\infty (r') \rho_A^{\text{ат.}}(r') (dr'), \quad (2.11)$$



где  $Z$  – заряд атомного ядра.

Потенциал атома в кластере с учётом вкладов соседних атомов:

$$V_{A'}(r) = V_A^{\text{ат.}}(r) + \frac{1}{2r} \sum_{B \neq A} \frac{1}{R_{AB}} \int_{|R_{AB}-r|}^{|R_{AB}+r|} r' V_B^{\text{ат.}}(r') dr'. \quad (2.12)$$

Аналогично вычисляется распределение электронной плотности:

$$\rho_{A'}(r) = \rho_A^{\text{ат.}}(r) + \frac{1}{2r} \sum_{B \neq A} \frac{1}{R_{AB}} \int_{|R_{AB}-r|}^{|R_{AB}+r|} r' \rho_B^{\text{ат.}}(r') dr', \quad (2.13)$$

которое используется для определения обменного потенциала.

На основе распределения электронной плотности строится графическая зависимость от энергии электронов (рис. 2.4).

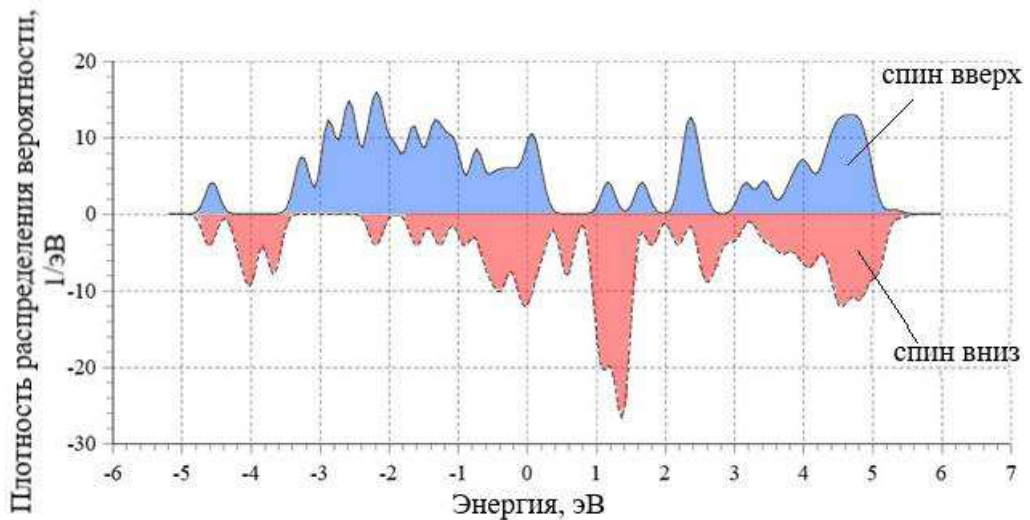


Рисунок 2.5 – Зависимость плотности вероятности распределения для электронов со спином вверх и вниз.

Для построения зависимости рассчитывается кристаллическая плотность электронов:

$$\rho^{\text{кр}}(r) = \rho^{\text{ат.}}(r) + \sum_p \left( \frac{n_p}{2rR_p} \right) \cdot \int_{R_p-r}^{R_p+r} \rho^{\text{ат.}}(r') r' dr', \quad (2.14)$$

где  $R_p$  – радиус координатной сферы  $p$ ;

$n_p$  – число атомов в сфере.

При этом учитываются вклады атомных плотностей соседних координационных сфер. Кристаллическая плотность представляется в виде суперпозиции атомных плотностей.

На основе построенной зависимости можно рассчитать средний эффективный момент на атом. Также существует упрощённая формула для расчёта:

$$m = [\int_V (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) dV] / N, \quad (2.15)$$

где  $N$  – количество атомов в кластере;  
 $n_{\uparrow}$  и  $n_{\downarrow}$  – количество электронов с соответствующим направлением спина;  
 $V$  – МТ-потенциал.

## 2.5 Рентгеноструктурный анализ

Для исследования фазового состава магнитного образца был применён метод рентгеноструктурного анализа – рентгеновская дифрактометрия.

Метод исследования основан на способности рентгеновского излучения отражаться от атомных плоскостей кристаллической решётки материала. При попадании рентгеновского излучения на образец возникают так называемые дифракционные отражения от разных плоскостей (рис. 2.5). Каждое отражение характеризуется собственной интенсивностью и межплоскостным расстоянием (расстоянием между двумя отражающими атомными плоскостями). Возникновение дифракции описывается законом Вульфа-Брэгга [45]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.16)$$

где  $n$  – порядок дифракционного отражения;  
 $\lambda$  – длина волны рентгеновского луча;  
 $d$  – межплоскостное расстояние;  
 $\theta$  – угол между падающим лучом и отражающей плоскостью.

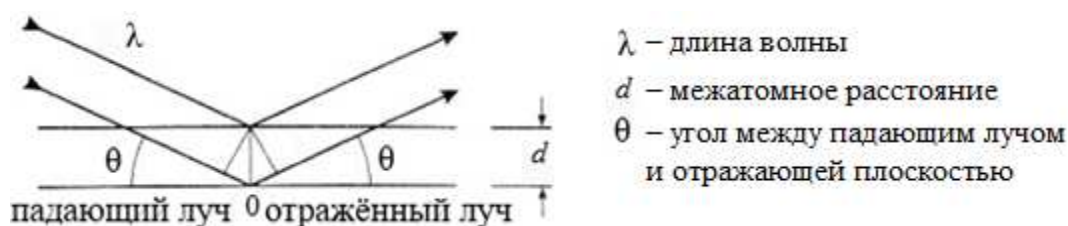


Рисунок 2.6 – Схема дифракции плоской волны по закону Вульфа-Брэгга

Для регистрации интенсивности и угла отражения рентгеновских лучей используется дифрактометр (рис. 2.6). Рентгеновская трубка является источником рентгеновских лучей в лабораторных условиях. Она состоит из катода и анода в вакууме. Катод в виде вольфрамовой спирали нагревается при прохождении через неё электрического тока. Заряженные частицы (электроны) за счёт нагрева превышают энергию испускания и через вакуум попадают на анод. После движения в вакууме электроны сталкиваются с анодом, активируя эффект тормозного излучения, при котором испускается рентгеновское излучение [74].

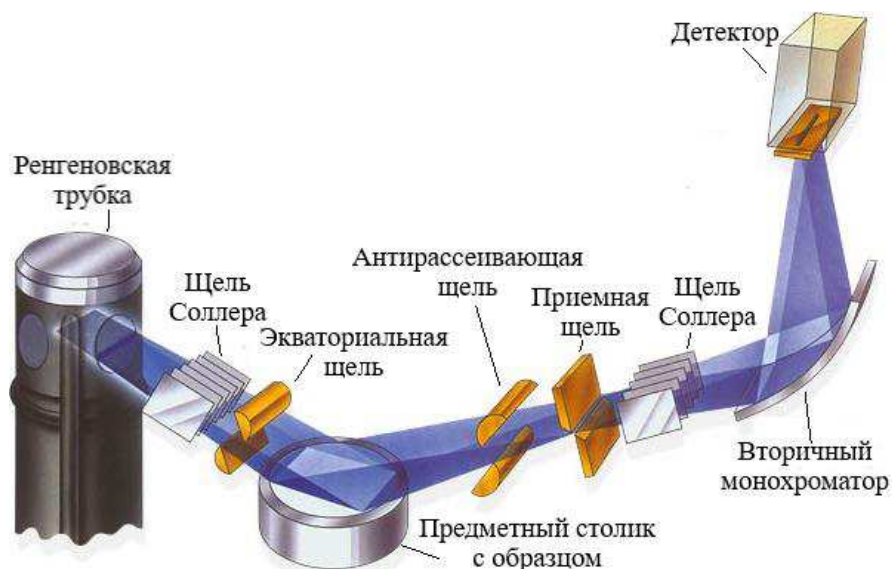


Рисунок 2.7 – Схема работы дифрактометра [75]

Из рентгеновской трубки луч попадает на исследуемый образец, расположенный в гониометре. Отражённые рентгеновские лучи попадают на детектор, определяющий угол  $\theta$  и интенсивность излучения, а точнее количество лучей с одинаковым  $\theta$ . На пути лучей от рентгеновской трубки до гониометра и от гониометра до детектора также располагаются системы линз и щелей, которые выравнивают излучение по вертикали и горизонтали, противодействуют рассеиванию, фокусируют и корректируют направление.

Поликристаллический материал можно представить в виде системы параллельных или пересекающихся атомных плоскостей, но конкретное кристаллическое вещество (фаза) имеет собственные значения межплоскостных расстояний, как и ориентировки плоскостей между собой. Это обусловлено межатомным расстоянием и строением кристаллической решётки, которые являются уникальными для вещества в определённых внешних условиях.

Полученная картина дифракции показывает все полученные межплоскостные расстояния (координаты пиков) в исследуемом образце. Таким образом, вещество (фазу) характеризуют уникальные группы пиков, которые определены экспериментально для многих поликристаллических веществ и занесены в справочные материалы и базы данных. Интенсивность указывает на количественный состав данной фазы – чем выше интенсивность, тем больше объём вещества. При анализе справочных данных и полученных с образца экспериментальных данных делаются выводы о фазовом составе образца [76].

## 2.6 Магнитометрия по методу крутящих моментов

Принцип магнитометрии на крутильном или торсионном магнитометре основан на законе взаимодействия магнитных полей. Магнит в области действия внешнего магнитного поля ориентируется по направлению намагниченности насыщения.

Образец подвешивается на вертикальной упругой нити (стеклянной) и помещается в постоянное магнитное поле. Под действием магнитного поля образец вращается относительно оси лёгкого намагничивания. Поскольку прикладывается сильное магнитное поле  $H = 6$  кЭ ось намагниченности насыщения стремится к максимальному совпадению с осью спонтанной намагниченности внешнего. Измеряется угол закручивания нити (рис. 2.7), по которому определяется крутящий момент  $L$ . Осуществляется поворот внешнего поля на  $360^\circ$  [18].

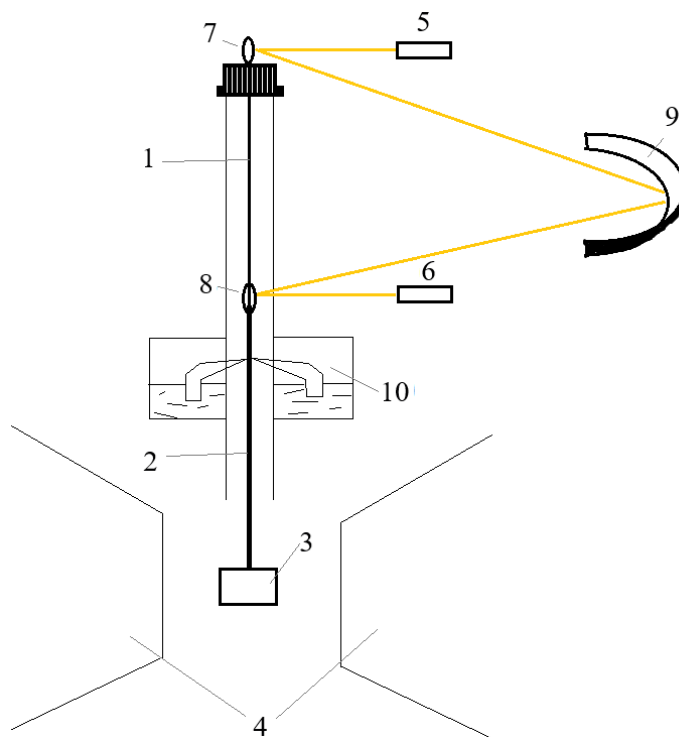


Рисунок 2.8 – Схема устройства крутильного магнитометра: 1 – неупругая нить (измерительная); 2 – упругая нить (стеклянная); 3 – образец; 4 – электромагнит; 5, 6 – источники света; 7, 8 – зеркала; 9 – шкала; 10 – демпфер

Угол поворота определяется с помощью системы осветителей (лазерных указателей) и зеркал, которые выравниваются на одной точке. При повороте луч света отклоняется от начальной точки, а угол можно определить по установленной шкале.

Крутящий момент зависит от характеристик магнитных полей образца и внешнего магнита по формуле:

$$\vec{L} = \vec{M} \cdot \vec{H}. \quad (2.17)$$

В скалярной форме:

$$L = M \cdot H \cdot \sin\theta; \quad (2.18)$$

где  $M$  – намагниченность образца, А/м;

$H$  – намагниченность внешнего поля, Э;

$\theta$  – угол вращения магнитного поля относительно нити с образцом.

### 3 Проведённые исследования

Для данной работы были проведены исследования кластеров путём построения кластерных моделей и расчёта их по теории функционала электронной плотности. Также было проведено исследование магнитного керамического образца с целью объяснения магнитных свойств, что было выполнено с точки зрения кластерной теории. Были предложены модели кластерных структур, имеющих уникальные магнитные свойства, а также проиллюстрированы способы их совмещения с привычными ОЦК и ГЦК структурами и друг с другом.

#### 3.1 Возникновение спиралевидного кластера $Al_4C_3$

Институтом гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН нам были предоставлены образцы спечённой порошковой керамики. Исходный состав – смесь порошков оксидов алюминия и магния с примесью кальция. Керамика является композитным материалом с армированной порошковой алюминиевой матрицей. Образцы керамики имеют уникальные свойства: высокая теплопроводность, пониженный коэффициент теплового расширения, малый удельный вес. Кроме того, была обнаружена остаточная намагниченность материала

Образец получили методом искрового плазменного спекания SPS. Запрессованные в таблетки образцы помещались между двумя пуансонами с углеродной оснасткой, через которые пропускался импульсный ток. Давление в печи составляло до 40 МПа. Мощность тока для создания температуры составляла 100 кДж. Образцы спекали *in situ* при различных температурах: 1 200, 1 400 °С, а также образец, спечённый при 1 400 °С и отожжённый традиционным способом (разогрев в печи) при 1 580 °С.

Образец, спечённый при температуре 1 200 °С был белого цвета, обладал диэлектрическими свойствами и не проявлял магнитных; по остальным свойствам композиционный материал напоминал белую керамику.

При температуре 1 400 °С материал получался чёрного цвета а на его поверхности выделилась белая чужеродная фаза размером около 5 мм в поперечном сечении. Окрас связан с выгоранием углерода, диффундирующим на поверхность в результате спекания. Примечательно, что образец проявлял магнитные свойства. При отжиге образца при температуре 1 580 °С на воздухе в течение 30 мин, магнитные свойства ослаблялись.

Образцы были исследованы методами магнитометрии и рентгеноструктурного анализа. Для подтверждения факта намагниченности образца был применён крутильный магнитометр. Несмотря на большую погрешность в измерении намагниченности, крутильный магнитометр является достаточно чувствительным к магнитному полю. Появление кривой крутящего момента (рис. 3.2) означает наличие магнитных свойств образца. Из кривой видно, что образец имеет две оси легкого намагничивания: в плоскости плёнки и перпендикулярно к ней.

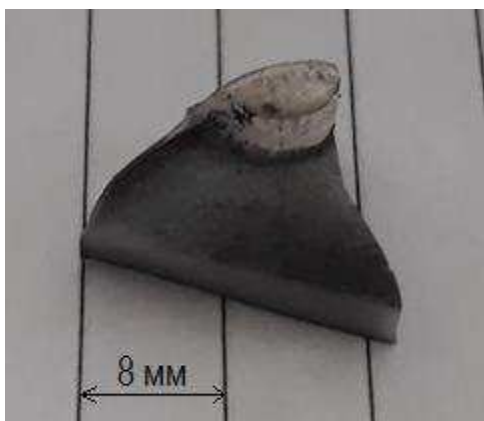


Рисунок 3.1 – Образец, спечённый при 1 400 °С

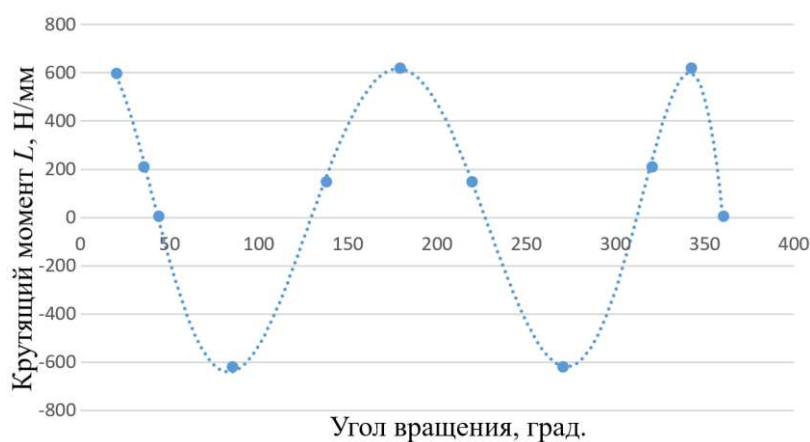


Рисунок 3.2 – Кривые крутящих моментов, снятые в магнитном поле 6 000 Э в крутильном магнитометре

Помимо магнитных свойств образец имеет повышенную электропроводимость (на 5–10 %). Электросопротивление, измеренное на темной поверхности образца, соответствует электросопротивлению графита.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) были определены на фотоэлектронном спектрометре SPECS. Для снятия результатов применяли энергоанализатор RHOIBOS 150 MCD 9. Для создания рентгеновского излучения использовали рентгеновскую трубку монохроматизированного  $Al_{K-\alpha}$  излучения на 1486,7 эВ. Спектры построены с помощью программы CasaXPS.

Фотоэлектронные спектры позволяют определить поверхностный элементарный состав в процентах. Нелинейный фон – та часть графика, где затруднительно выделить отдельные спектры из-за хаотичного движения атомов – вычитался по уравнениям Ширли [77].

Поверхность тёмной области спеченного образца (рис. 3.3) содержит большое количество углерода, что подтверждает ранние догадки. Также содержится кислород, азот, бор, кальций. Большинство элементов, содержание которых менее процента, являются примесями, а бор и кальций были добавлены в результате неправильного режима приготовления образца – приготовления взвеси, либо в результате адсорбции на поверхности из атмосферы печи. Кислород,

предположительно, появился вследствие окисления поверхности при отжиге в воздушной атмосфере. Алюминий и магний отсутствуют в явной форме; это говорит о том, что они теперь могут иметь иную кристаллическую структуру. Такое явление можно связать с тем, что алюминий и магний вошли в химическую связь с другими элементами или между собой, или в результате спекания имеют неравновесное состояние, в результате чего параметры кристаллической решётки изменились.

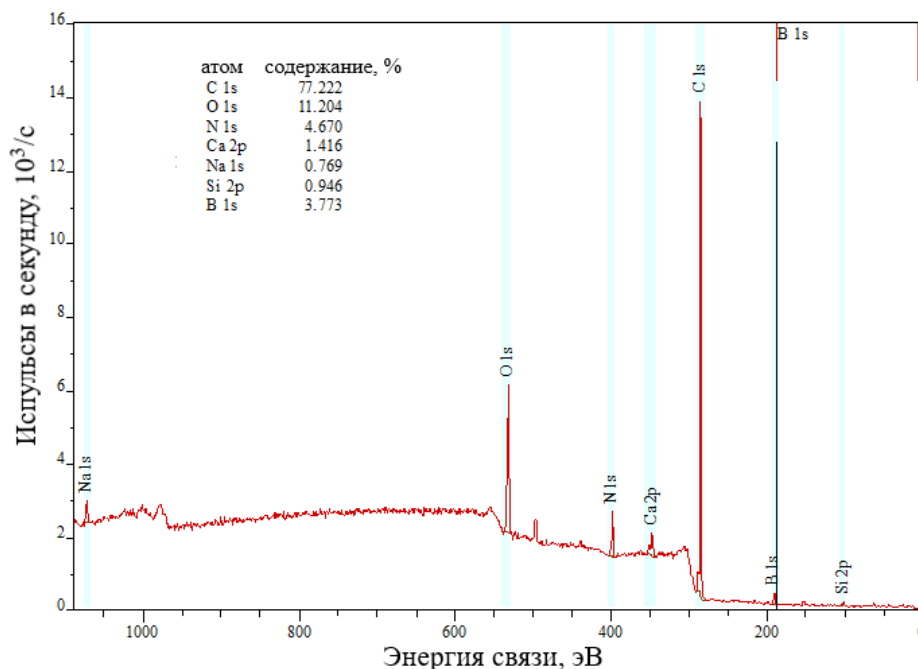


Рисунок 3.3 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры тёмной части поверхности образца

На поверхности не были выявлены ферромагнитные химические элементы. Фотоэлектронный спектрометр чувствителен к содержанию железа. Поскольку причины намагниченности всё ещё не были выявлены, продолжилось исследование образца.

Для определения состава более глубоких слоёв поверхности проведено ионное травление ионами аргона  $Ar^+$  в течение 24 мин, после чего снова определены фотоэлектронные спектры. Режим травления: энергия 2,5 кэВ, ионный ток силой 20 мкА.

Интенсивность всех линий примесей снизилась или полностью исчезла, за счёт чего поверхность в основном представляет углерод (рис. 3.4), который не вытравливается ионами аргона. Алюминий и магний по-прежнему отсутствуют.

Таким образом, считаем, что поверхность в основном представляет собой графит. Это подтверждается тем, что энергию связи углерода составляет около 284,3 эВ, близкую к чистому графиту. На поверхности имеются значительные загрязнения, удаляемые ионным травлением.



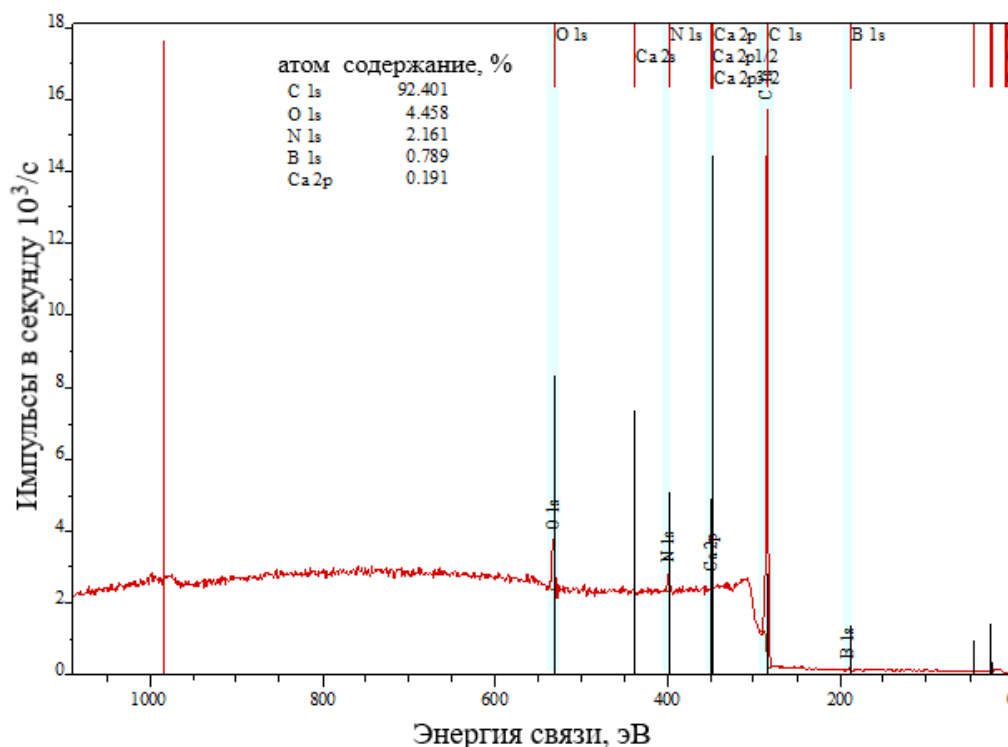


Рисунок 3.4 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры тёмной части поверхности образца после ионного травления

Главное, что в результате спектрометрии не было найдено магнитных атомов. Такой метод спектрометрии достаточно чувствителен к железу, а потому можно сделать вывод, что атомов железа в образце не присутствует. Кроме того, загрязнения

Для чистоты эксперимента отдельно была исследована светлая часть образца (рис. 3.5). Спектрография показала, что поверхность обзорной части имеет в своём составе большое количество алюминия, углерода, кислорода, а также небольшое число кальция, натрия, магния. Присутствие натрия и углерода объясняется вкладом в спектры загрязнённой поверхности тёмной части.

При более детальном анализе спектра светлой части образца (рис. 3.5) выявлено, что спектр Al 2p содержит две линии с энергиями 74,7 эВ и 72,8 эВ. Первую линию можно отнести к оксидам алюминия, что соответствует фазовому составу (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Вторую линию можно отнести к соединению карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Интенсивность этого спектра около 26 %.

Спектрометрия после ионного травления светлой части образца даёт практически такой же результат, поскольку поверхность имеет малое количество загрязнений.

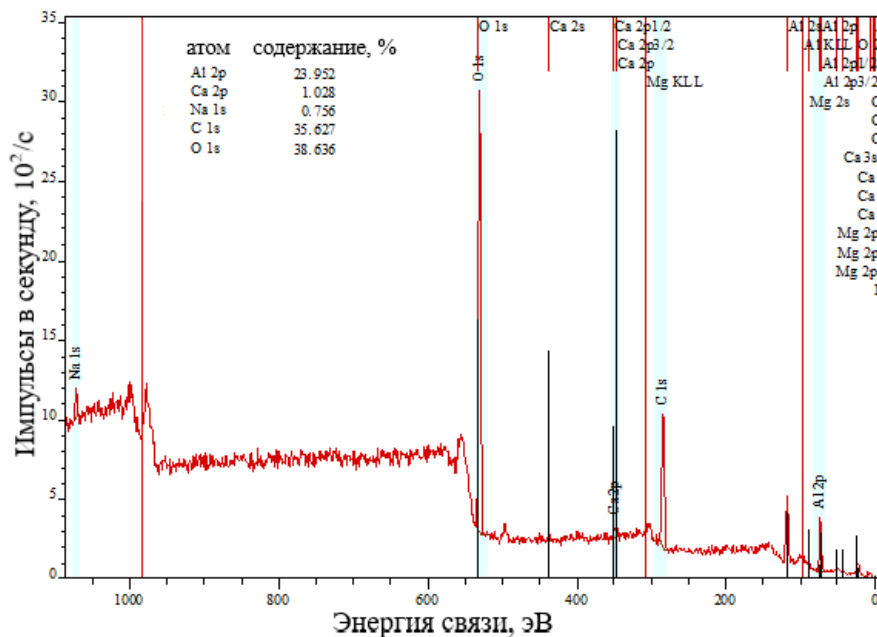


Рисунок 3.5 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры светлой части поверхности образца

Для определения фазового состава образца был применён метод рентгеновской дифрактографии. Картины дифракции были получены на дифрактометре Вуикер отдельно для тёмной (рис. 3.6) и светлой (рис. 3.7) частей отожжённого образца.

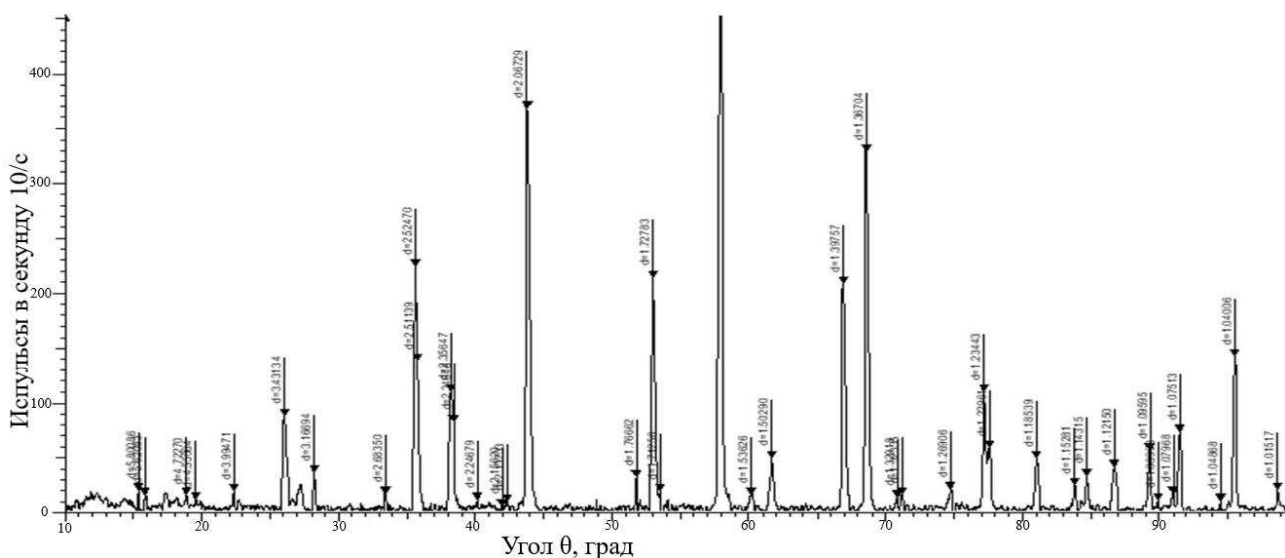


Рисунок 3.6 – Картина дифракции рентгеновских лучей, полученная от тёмной части образца

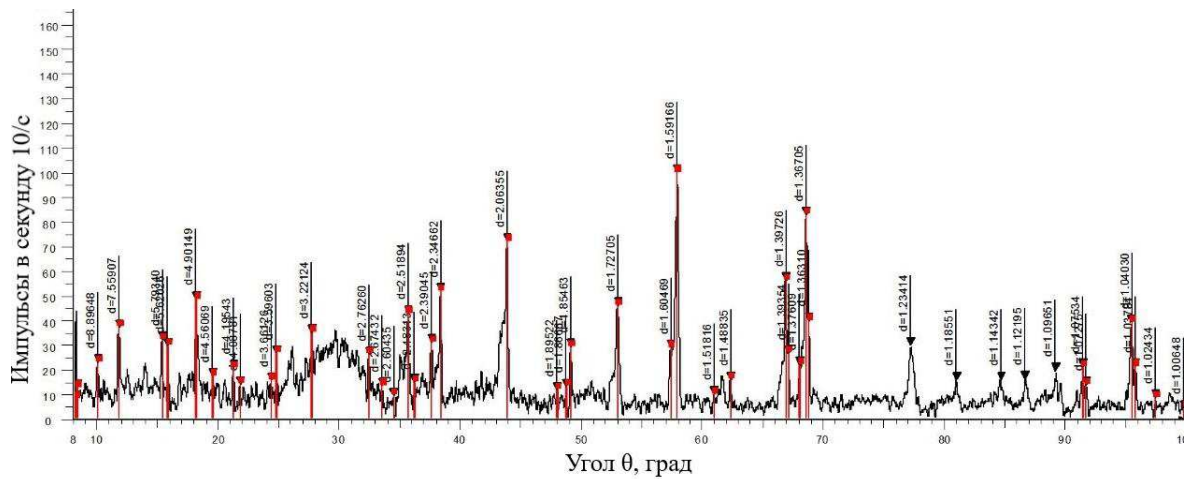


Рисунок 3.7 – Картина дифракции рентгеновских лучей, полученная от светлой части образца

При сравнении картин дифракции (рис. 3.8) очевидно, что фазовый состав практически идентичен, однако имеются некоторые явные различия. Результаты расшифровки дифракционных картин приведены в таблицах 1 и 2, представлены наиболее явные пики.

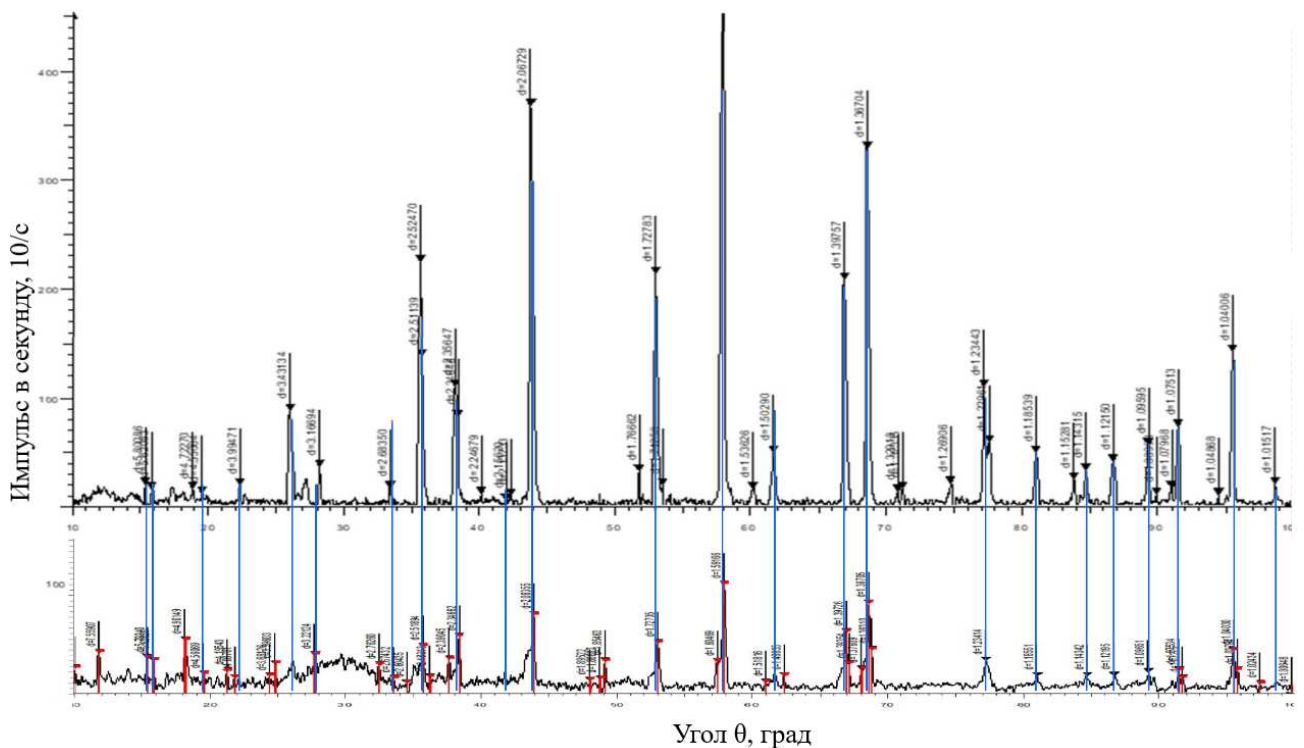


Рисунок 3.8 – Сравнение картин дифракций рентгеновских лучей тёмной и светлой частей образца; синими линиями обозначены совпадающие пики

Таблица 3.1 – Расшифровка рентгенограммы тёмной части образца, фазы с большим числом совпадающих пиков

Экспе- римент	Тёмная область; межплоскостное расстояние $d$ , Å; (интенсивность $I$ , %)								
	CaCO <sub>3</sub> арагонит	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> корунд	MgCO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
5,7934				5,8 (8)					
5,62096					5,6 (3)				
4,7227					4,69 (13)				
4,55004									
3,43134	3,4 (100)								
2,6835	2,7 (64)							2,696 (100)	
2,51139				2,51 (40)					
2,5247					2,52 (42)				
2,35647	2,36 (48)			2,35 (8)		2,32 (17)			
2,24679		2,24 (80)					2,24 (33)		
2,1563				2,17 (16)			2,15 (12)		
2,13233	2,1 (24)					2,12 (13)			
2,06729		2,08 (32)	2,08				2,06 (20)		
1,72783	1,74 (40)		1,74 (50)	1,71 (16)					
1,59162			1,59 (100)						1,58 (24)
1,53626		1,52 (20)			1,53 (20)				
1,5029						1,49 (17)	1,49 (10)		1,51 (32)
1,39757			1,4 (40)			1,42 (40)			
1,36704			1,37 (50)						
1,32333		1,302							
1,26906									
1,23443			1,233 (20)						

Таблица 3.2 – Расшифровка рентгенограммы тёмной части образца, фазы с малым числом совпадающих пиков

Экспе- римент	Тёмная область; межплоскостное расстояние $d$ , Å; (табличная интенсивность, %)					
	CaCO <sub>3</sub> ватерит	CaCO <sub>3</sub> кальцит	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgO	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
2,51139		2,495 (14)				2,50 (5)
2,35647						2,32 (4)
2,34828						
2,13233				2,1 (100)		
2,06729	2,06 (63)					
1,72783					1,75 (16)	
1,59162					1,58 (24)	
1,5029				1,485 (75)	1,51 (32)	
1,22961				1,213 (15)		
1,04838			1,05 (12)			

Таблица 3.3 – Расшифровка рентгенограммы светлой части образца, фазы с большим числом совпадающих пиков

Эксперимент	Светлая область; межплоскостное расстояние $d$ , Å; (интенсивность $I$ , %)									
	CaCO <sub>3</sub> арагонит	Al <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Mg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> корунд
5,80386			5,8 (8)							
4,90149			4,86 (8)							
4,1543					4,142 (20)					
3,59603	3,58 (63)		3,58 (16)							
3,45										3,47 (50)
3,22124			3,23 (16)	3,24 (80)				3,24 (80)		
2,7626	2,73	2,8 (100)	2,77 (16)	2,77 (24)				2,77 (24)	2,77 (30)	
2,67	2,7 (64)				2,696 (100)					
2,60			2,61 (48)						2,6 (25)	
2,52			2,51 (40)							2,55 (75)
2,48	2,49 (48)	2,49 (60)		2,45 (100)		2,47 (100)	2,48 (100)	2,45 (100)	2,45 (100)	
2,39					2,402 (40)	2,38 (53)				2,38 (30)
2,35	2,36 (48)		2,35 (8)			2,32 (17)				
2,06	2,06 (63)	2,08 (32)					2,06 (20)			2,08
1,90			1,92 (32)		1,906 (36)				1,9 (20)	
1,89	1,88 (64)	1,88 (20)		1,87 (32)				1,87 (32)		
1,85	1,82 (63)		1,83 (8)							
1,73	1,74 (40)		1,71 (16)	1,75 (16)						1,74 (50)
1,60									1,6 (20)	
1,59				1,58 (24)				1,58 (24)		1,59 (100)
1,52		1,52 (20)		1,51 (32)				1,51 (32)		
1,49						1,49 (17)	1,49 (10)			
1,40						1,42 (40)				1,4 (40)
1,38									1,378 (18)	
1,36										1,37 (50)
1,23										1,233 (20)

Таблица 3.4 – Расшифровка рентгенограммы светлой части образца, фазы с малым числом совпадающих пиков

Эксперимент	Светлая область; межплоскостное расстояние $d$ , Å; (табличная интенсивность $I$ , %)				
	CaCO <sub>3</sub> кальцит	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgO	MgCO <sub>3</sub>	CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,7626				2,74 (10)	
2,51894	2,495 (14)			2,50 (5)	
2,39045					2,41 (27)
2,34662				2,32 (4)	
2,06355		2,021 (58)			
1,89522	1,913 (17)				1,92 (20)
1,88667	1,875 (17)			1,87 (2)	
1,51816					1,53 (20)
1,48835			1,485 (75)		
1,0403		1,05 (12)			

Анализ дифрактограмм показывает, что качественный фазовый состав тёмного и светлого участков образца совпадают. Оба имеют достаточное количество  $Al_2O_3$ . В светлой части образца преобладает количество карбоната кальция  $CaCO_3$ , что объясняет неравномерный рост таблетки при температурном воздействии.  $MgO$  присутствует в обеих частях, однако в светлой части имеется его недостаток. Также присутствует карбонат магния  $MgCO_3$ , выявлены менее явные пики некоторых других соединений:  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $Mg_2C_3$ ,  $Mg_2Al_3$ ,  $Mg_3Al_2$ ,  $Mg_2C_3$ ,  $Mg$ . Доказано достаточное присутствие карбида алюминия  $Al_4C_3$  по таблицам американских стандартов ASTM [78], предположение о котором было сделано ранее (табл. 5, 6).

Таблица 3.5 – Наиболее явные пики  $Al_4C_3$  на рентгенограмме тёмной части образца

Эксперимент		Справочные значения $Al_4C_3$	
$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
2,51139	82	2,5001	30,5
2,24679	80	2,24	3
2,06729	32	2,08	81
1,59162	4	1,5992	100
1,53626	20	1,52	3

Таблица 3.6 – Наиболее явные пики  $Al_4C_3$  на рентгенограмме тёмной части образца

Эксперимент		Справочные значения $Al_4C_3$	
$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
2,76260	25,7	2,8	100
2,51894	42,6	2,5	82
2,48313	14,3	2,49	4
2,06355	72,0	2,08	32
1,86667	12,8	1,88	20
1,51816	9,5	1,52	20

Поскольку железа или других ферромагнитных материалов не было выявлено в составе образца, можно сделать вывод, что намагниченность была вызвана превышением уровня Ферми и выполнением условия Стонера [45, 79]. При повышенной энергии электронная структура временно ориентируется в сторону градиента напряжений: температурных, механических, концентрационных ( $grad T$ ,  $grad p$ ,  $grad c$ ), либо же воздействия электромагнитных волн. Таким образом, например, возможно придать намагниченность чистому углероду при облучении ЭВМ-волнами, но спустя время, после релаксации, эффект пропадёт [80].

В образце намагниченность сохраняется на долгое время, что может означать переход атомной структуры вещества в неравновесное состояние, при котором энергия электронов будет превышать энергию Ферми.

Известно, что существует класс металл-углеродных наноматериалов, которые образуются в результате прохождения тока через расплав металла в индукционной печи, заполненной активированным углём [81]. Разряд тока вызывает химическую реакцию, при котором углерод приобретает кристаллическую

структуру и образует ковалентную связь с матрицей металла. Такие материалы обладают повышенными термофизическими свойствами. Такой материал считается нанокompозитным, поскольку получается иная гибридная морфология вещества. Таким образом создаются соединения с алюминием, медью, серебром, цинком и оловом под названием коветики (covetics) [80]. Коветики являются поликристаллическими материалами с преимущественной ориентацией, однако при повышении концентрации углерода постоянство решётки снижается, как и размер кристаллитов. Удельная проводимость таких материалов обычно выше примерно на 10 %, чем у материалов такого же состава, но изготовленных традиционными способами.

Также, ранее авторами [15] был проведён эксперимент, в ходе которого были синтезированы мелкие магнитные частицы сплавов Fe–Co и Fe–Ni, инкапсулированные углеродным порошком. Частицы синтезированы с помощью отжига Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и NiO с углеродными порошками при 1 273 К в атмосфере азота. Намагниченности насыщения частиц Fe–Co и Fe–Ni составили 122–150 и 7,8–105 А·м<sup>2</sup>/кг соответственно. Частицы обладали структурой, соответствующей ОЦК и ГЦК решёткам. Fe–Ni обладал только ГЦК решёткой. Эксперимент согласуется с полученными данными, и что интересно, образцы тоже получают путём прохождения электрического тока через материал, совместно с науглероживанием поверхности.

Подтверждено, что выравнивание спинов внешним магнитным полем также вызывает более высокую проводимость [82, 83]. Интересно также, что при превышении температуры перехода некоторые материалы (например, перовскиты), напротив, становятся материалами высокого сопротивления. Было обнаружено, что в магнитосопротивлении часто доминирует туннелирование спинполяризованных электронов между зёрнами, что приводит к внутренней зависимости магнитосопротивления от размера зёрна.

Поскольку в исследуемом образце было найдено соединение алюминия с углеродом, предположительно образовавшееся в результате науглероживания и прохождения электрического тока через образец, выдвинута версия, что получили материал, подобный коветическим. Также подтверждено повышение электропроводимости образца.

Для фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> предлагается структура Rh-21 (параметры  $a = 3,338 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,996 \text{ \AA}$ ), 3D-модель которой представлена на рисунке 3.10. Такая тетраэдрическая спираль была предложена в работах [84, 85, 86]. Каждая группа из четырёх тетраэдров имеет 7 атомов, что соответствует составу соединения Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Спираль зачастую изображают десятиатомной, присоединяя тетраэдру из атомов алюминия по 3 атома сверху и снизу, образуя 7 тетраэдров (рис. 3.9).

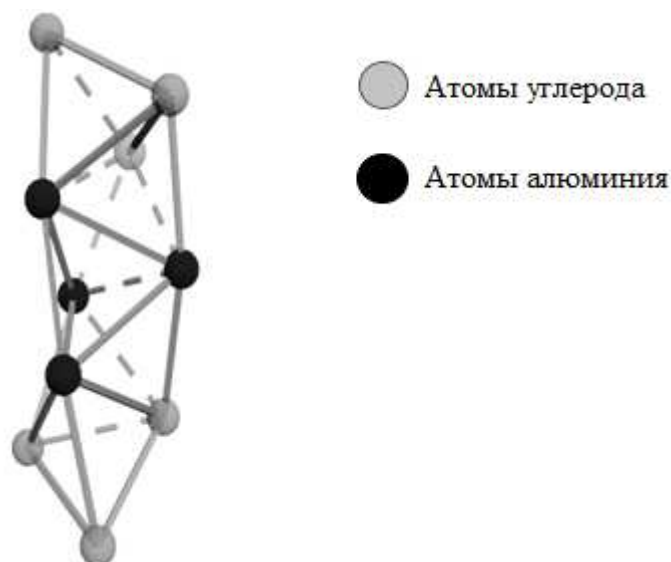


Рисунок 3.9 – Фрагмент тетраэдрически плотно упакованной спирали  $Al_4C_3$  из атомов алюминия и углерода (7 тетраэдров)

Структура тетраэдрической спирали является неравновесной, поскольку имеет гораздо более плотную упаковку, чем исходная. Согласно кластерным моделям, тетраэдрические плотные упаковки являются минимальными кластерами [18]. Такая структура может быть периодична лишь в одном направлении (рис. 3.10), поскольку при построении тетраэдров по всем возможным плоскостям дают слишком большие искажения решётки, для удержания которых необходимы больше напряжения.



Рисунок 3.10 – Полная тетраэдрически плотно упакованная спираль структуры Rh-21

Возникновение структуры обусловлено напряжениями, связанными с прохождением электрического тока и градиентом температуры. Но исходная структура должна быть близка и совпадать по составу, чтобы произошло превращение с минимальным атомным сдвигом.

Тетраэдрические кластеры могут возникать в результате перехода из октаэдрического. Октаэдр имеет 6 вершин, где каждой соответствует атом (рис. 3.11, а). Расстояния между ближайшими вершинами различны: атом 3 имеет ближайшие атомы 1, 2, 3, 4, а также атом 6 на расстоянии примерно в 1,414 раз больше. При возникающем напряжении атомы 3 и 6 могут сдвинуться на нормальное расстояние, при котором переключаются электронные связи и возникает кластер из трёх тетраэдров (рис. 3.11, б). Переход кластеров описан для жидкостей, аморфных тел и резе – для кристаллических [85].



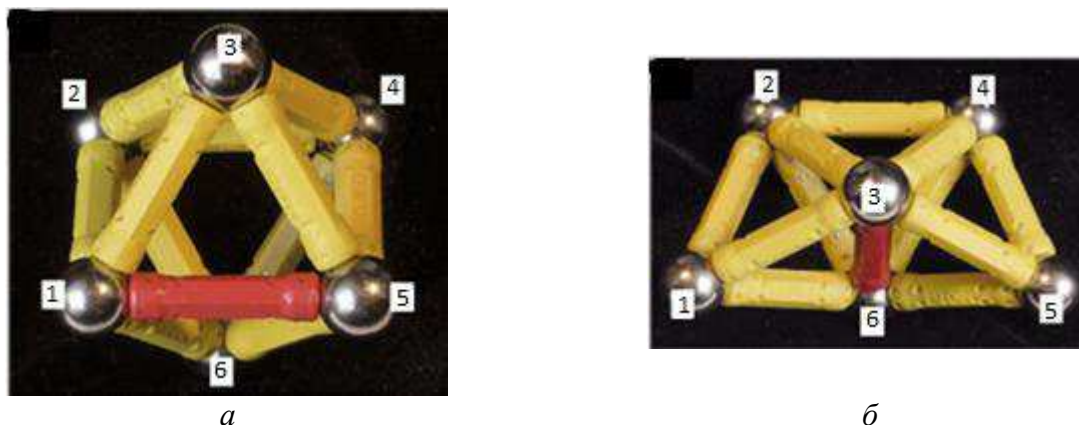


Рисунок 3.11 – Модель кластерного перехода: *a* – октаэдрический кластер; *б* – кластер из трёх тетраэдров; 1–6 – нумерация атомов [85]

В реальных поликристаллических телах переход между тетраэдрическими и октаэдрическими кластерами происходит повсеместно, в том числе переход между ОЦК, ГЦК, ГПУ модификациями металлов. Переход в тетраэдрическую спираль требует наличие более сложной структуры, например – октаэдрической спирали типа шпинель. Шпинель может образовываться из сложных соединений, например,  $MgAl_2O_4$  (рис. 3.12) [88]. Соединение  $MgAl_2O_4$  было обнаружено при расшифровке рентгенограммы. Возможен переход и из других состояний. Вероятно, также образование структуры на границах раздела между частицами порошка, где происходит оплавление, из-за чего структура искривлена.

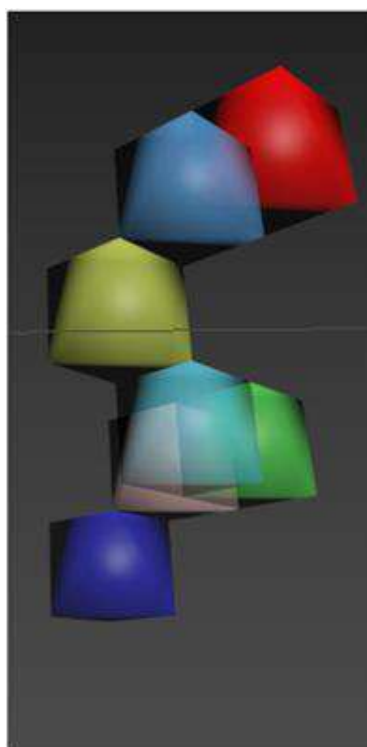


Рисунок 3.12 – 3D-модель структуры шпинели  $MgAl_2O_4$

Заполнение пространства кластерами происходит подстройкой друг к другу кластерными агрегатами. При равновесных условиях протекания процесса структурообразования кластерные сборки имеют дальний порядок, а при более напряжённых – только ближний (рис. 3.13) или не имеют порядка [21–24].

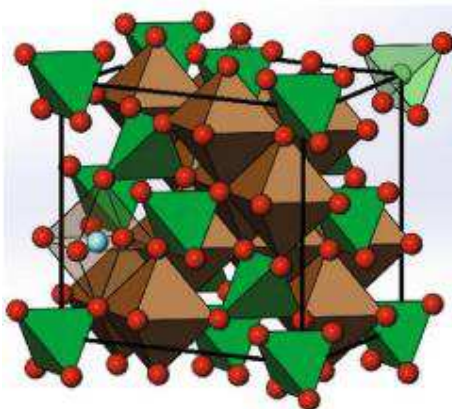
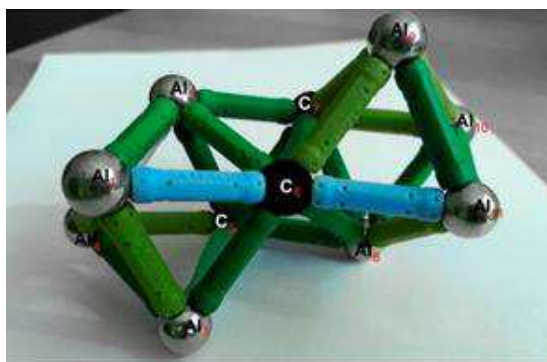
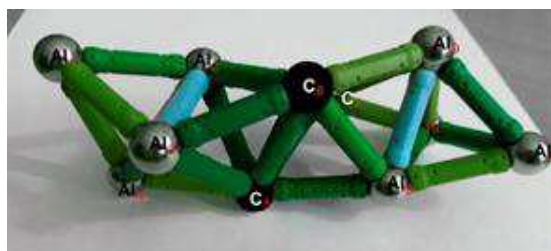


Рисунок 3.13 – 3D-модель структуры шпинели  $MgAl_2O_4$  [Н.26]

Показано, как может осуществляться перестройка атомов в результате перехода (рис. 3.14). Зелёными линиями обозначены мало изменяющиеся расстояния. Тетраэдр, находящийся между двумя октаэдрами (рис. 3.14, *a*) также присутствует в структуре шпинели (рис. 3.12) и в ГЦК решётке [86, 87].



*a*



*б*

Рисунок 3.14 – Переход кластерной упаковки: *a* – два октаэдра и тетраэдр; *б* – тетраэдрическая спираль

Спиральная упаковка тетраэдров вдоль вертикальной оси (рис. 3.14, *a*) показывает, что к каждому тетраэдру из 4 атомов алюминия присоединены по 3 тетраэдра вверх и вниз. Каждая группа их 3-х тетраэдров содержит по 3 атома углерода. На рисунке 3.14 *б* представлена структура шпинели  $MgAl_2O_4$ , которая обнаружена нами при полной расшифровке рентгенограммы, представленной на рис 4.

Структура  $Al_4C_3$  давно обсуждается в литературе [84–86], но данные о ней противоречивы и недостаточны. Нами предложена новая структурная модель тетраэдрической плотной упаковки, которая хорошо согласуется с основными экспериментальными данными.

Для остальных обнаруженных соединений предлагается возможное совмещение (рис. 3.15). Представления о строении карбонатов  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$  хорошо вписываются в кластерные модели и совмещаются с другими, в том числе  $Al_4C_3$ .

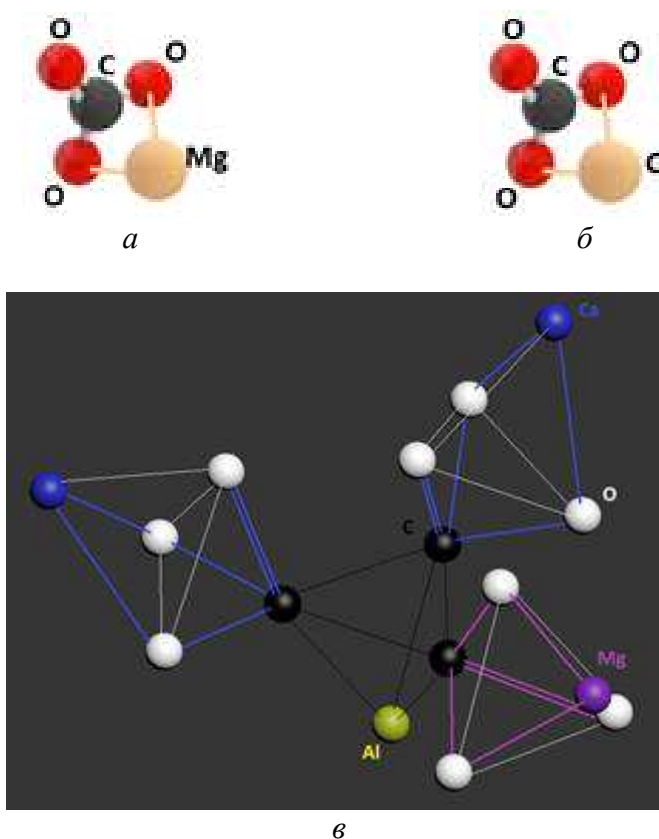


Рисунок 3.15 – Модели структур; *a* – молекула  $MgCO_3$ ; *б* – молекула  $CaCO_3$ ; *в* – возможное совмещение структур  $Al_4C_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$

Видно, что с каждым атомом углерода из крайнего тетраэдра Rh-21  $Al_4C_3$  совмещается три атома кислорода. Таким образом, треугольник  $CO_3$  (рис. 3.15, *б*) деформируется, но кислород сохраняет связь с одним атомом либо кальция, либо магния, образуя пару тетраэдров. На рисунке тонкими линиями наглядно показаны деформированные тетраэдры.

Предложенную структуру для  $Al_4C_3$  рассчитали с помощью теории функционала электронной плотности. Был выбран метод рассеянных волн, так как он

позволяет построить кривые энергии электронных состояний электронов по координатам атомов и количеству электронов. Использовалась модель спин–поляризованных электронов, так как электроны имеют различную энергию в зависимости от направления спина. Результаты расчёта представлены в виде графика (рис. 3.16).

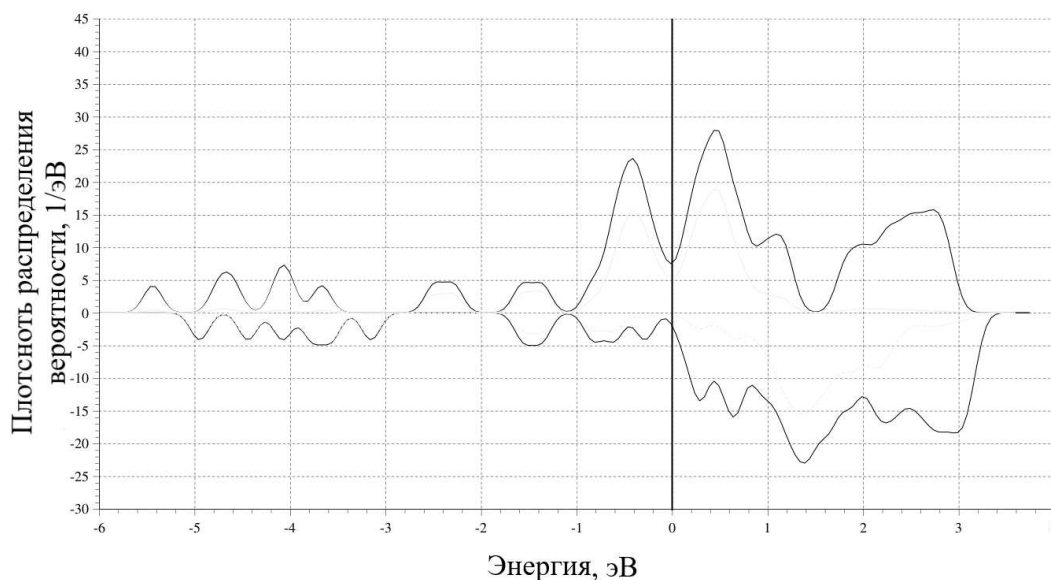


Рисунок 3.16 – Зависимость плотности вероятности распределения электронных состояний от энергии электронов со спином вверх и вниз (положительные и отрицательные значения соответственно) для спиралевидного тетраэдрического кластера из 10 атомов  $Al_4C_3$

Расчеты показали появление нескомпенсированного электронного момента. Площади под кривой для энергий электронов со спином вверх и вниз отличаются. Также видно, что общая энергия электронов превышает энергию Ферми, которая взята за начало отсчёта.

Для кластера  $Al_4C_3$  качественно была рассчитана теоретическая намагниченность: 0,32–0,58  $\mu_B$ /ат.

Намагниченность в образце появляется благодаря тому, что атомы в структуре  $Al_4C_3$  смещены в междоузлия и имеют координаты, выраженные иррациональными числами. Смещение происходит из-за того, что объём кластера из трёх тетраэдров на четверть меньше октаэдрического кластера. Смещённые атомы имеют возбужденную электронную структуру, сдвигается плотность электронных состояний. Энергия магнитного (обменного) взаимодействия возникает как реакция, компенсирующая потенциальную энергию электронов. Магнитные моменты электронов меняют свои направления, за счёт чего возникает результирующий момент. Возникновение результирующей намагниченности в образце возможно при возбуждённом состоянии [88, 89].

Выводы:

1 Установлена связь между структурой, фазовым составом и магнитными свойствами образца  $Al_2O_3 + MgO + C$ , спечённого методом SPS.

2 Предложена структурная 3D-модель фазы  $Al_4C_3$ .

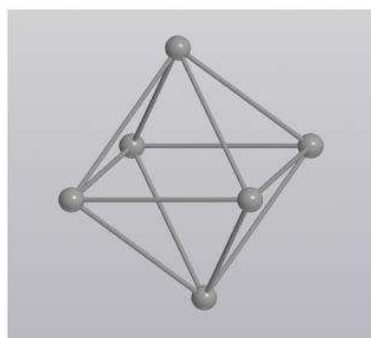
### 3.2 Возникновение намагниченности для нанокластеров железа

В рамках теории функционала электронной плотности по методу рассеянных волн возможно рассчитать кластеры разных форм небольших размеров. Для подтверждения повышенной намагниченности в наноразмерных частицах ферромагнетиков [44] были проведены расчёты для кластеров чистого железа.

Объектами исследования стали 3D-модели кластеров железа, соответствующих ГЦК решётке. Известно, что аустенитные стали являются немагнитными и потому не имеют остаточную намагниченность.

Для проведения спин-поляризованного расчёта изолированных кластеров потребовались координаты атомов. 3D-модели построены в соответствии с теоретическими данными о возможных кластерных конфигурациях. Для гранецентрированной кристаллической решётки  $\gamma$ -Fe параметр решётки  $a$  считали равным 3,656 Å [30]. Несмотря на то, что в реальных кластерных моделях атомные расстояния могут смещаться на небольшие значения, неизвестно, насколько сильно произойдёт сближения в изолированном кластере. Приближение считаем необходимым для дальнейших исследований.

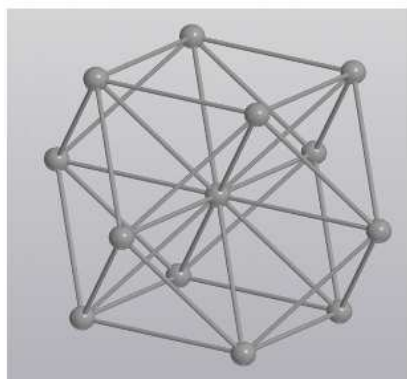
Минимальный кластер ГЦК решётки соответствует октаэдру, поэтому был построен такой кластер из 6 атомов железа и найдены его относительные координаты (рис. 3.17). Также были определены координаты для других более крупных кластеров, соответствующих ГЦК-железу (рис. 3.18–3.20).



Координаты атомов, Å

X	Y	Z
0	0	0
-1,29259	-1,29259	1,828
1,292591	-1,29259	1,828
-1,29259	1,292591	1,828
1,292591	1,292591	1,828
0	0	3,656

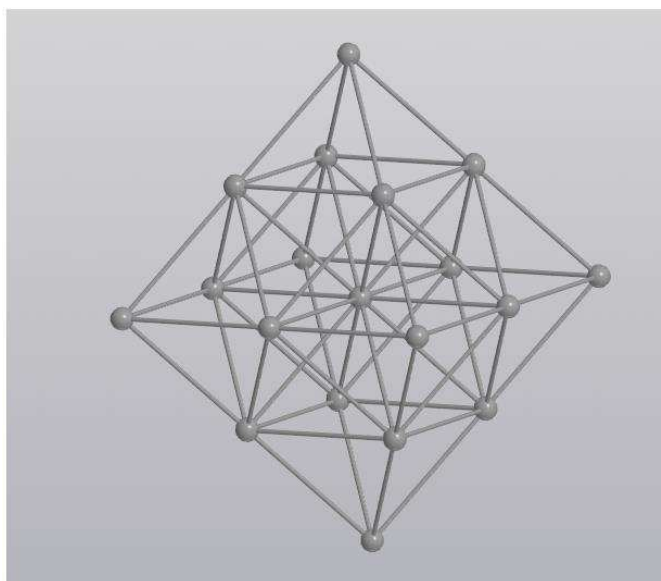
Рисунок 3.17 – Октаэдрический кластер из 6 атомов железа, соответствующий ГЦК



Координаты атомов, Å

X	Y	Z
-1,29259	-1,29259	1,828
1,292591	-1,29259	1,828
-1,29259	1,292591	1,828
1,292591	1,292591	1,828
0	-2,58518	3,656
-2,58518	0	3,656
0	0	3,656
2,585182	0	3,656
0	2,585182	3,656
-1,29259	-1,29259	5,484
1,292591	-1,29259	5,484
-1,29259	1,292591	5,484
1,292591	1,292591	5,484

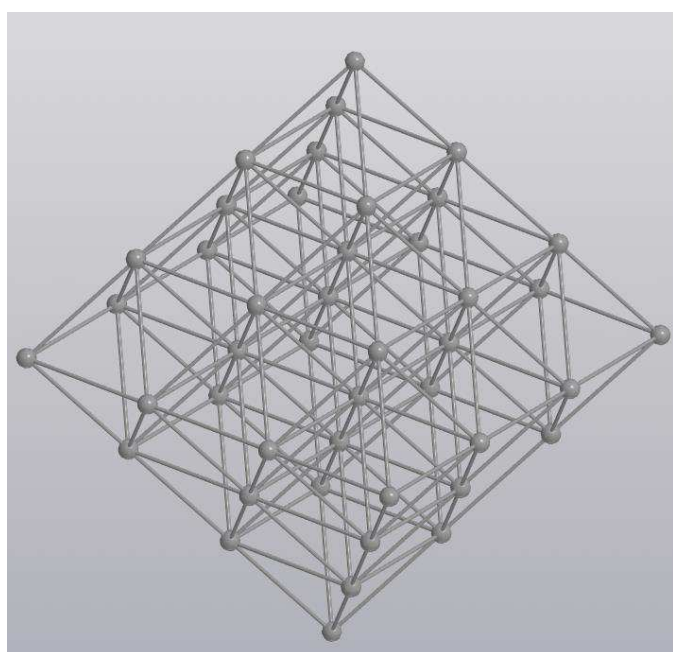
Рисунок 3.18 – Кубоктаэдрический кластер из 13 атомов железа, соответствующий ГЦК



Координаты атомов, Å

X	Y	Z
0	0	0
-1,29259	-1,29259	1,828
1,292591	-1,29259	1,828
-1,29259	1,292591	1,828
1,292591	1,292591	1,828
-2,58518	-2,58518	3,656
0	-2,58518	3,656
2,585182	-2,58518	3,656
-2,58518	0	3,656
0	0	3,656
2,585182	0	3,656
-2,58518	2,585182	3,656
0	2,585182	3,656
2,585182	2,585182	3,656
0	0	7,312
-1,29259	-1,29259	5,484
1,292591	-1,29259	5,484
-1,29259	1,292591	5,484
1,292591	1,292591	5,484

Рисунок 3.19 – Октаэдрический кластер из 19 атомов железа, соответствующий ГЦК



Координаты атомов, Å

X	Y	Z	X	Y	Z
0	0	0	3,877774	3,877774	5,484
-1,29259	-1,29259	1,828	-3,87777	-3,87777	5,484
1,292591	-1,29259	1,828	-1,29259	-3,87777	5,484
-1,29259	1,292591	1,828	1,292591	-3,87777	5,484
1,292591	1,292591	1,828	3,877774	-3,87777	5,484
-2,58518	-2,58518	3,656	-3,87777	-1,29259	5,484
0	-2,58518	3,656	-1,29259	-1,29259	5,484
2,585182	-2,58518	3,656	1,292591	-1,29259	5,484
-2,58518	0	3,656	-2,58518	-2,58518	7,312
0	0	3,656	0	-2,58518	7,312
2,585182	0	3,656	2,585182	-2,58518	7,312
-2,58518	2,585182	3,656	-2,58518	0	7,312
0	2,585182	3,656	0	0	7,312
2,585182	2,585182	3,656	2,585182	0	7,312
3,877774	-1,29259	5,484	-2,58518	2,585182	7,312
-3,87777	1,292591	5,484	0	2,585182	7,312
-1,29259	1,292591	5,484	2,585182	2,585182	7,312
1,292591	1,292591	5,484	-1,29259	-1,29259	9,14
3,877774	1,292591	5,484	1,292591	-1,29259	9,14
-3,87777	3,877774	5,484	-1,29259	1,292591	9,14
-1,29259	3,877774	5,484	1,292591	1,292591	9,14
1,292591	3,877774	5,484	0	0	10,968

Рисунок 3.20 – Октаэдрический кластер из 44 атомов железа, соответствующий ГЦК

Далее последовало построение графиков плотности вероятности электронных состояний, по которым возможно установить появление и изменение ферромагнитных свойств. Расчёт также проводился по методу рассеянных волн (формулы 2.3–2.13) с применением пакета программ QuantumEspresso [90].

При расчёте электронной структуры по теории функционала плотности были получены зависимости плотности электронных состояний от энергий электронов (рис. 3.21).

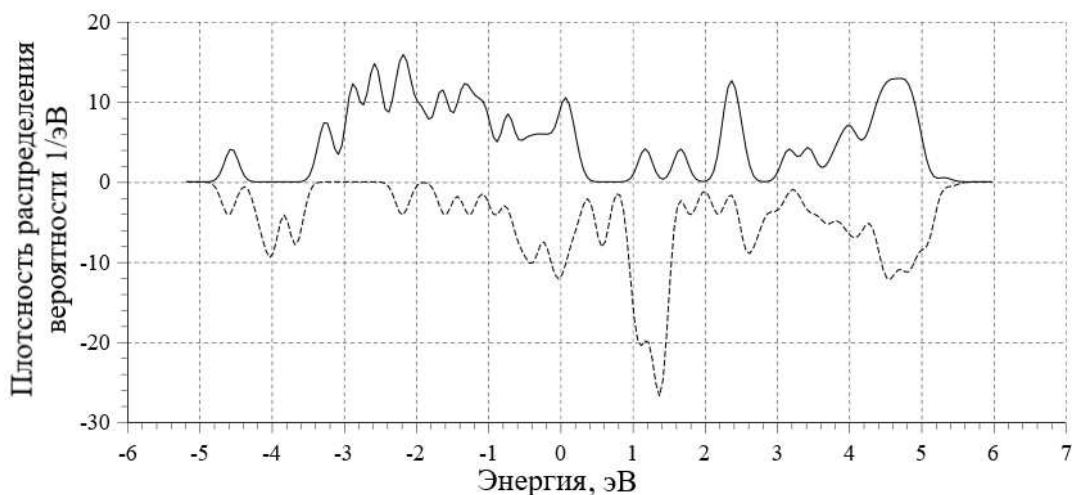


Рисунок 3.21 – Зависимость плотности вероятности распределения электронных состояний от энергии электронов для октаэдрического кластера из 6 атомов железа

По данные спектров плотности электронных состояний можно сделать вывод о нескомпенсированности электронных моментов со спином вверх и вниз, как и в прошлом эксперименте. Расчёт среднего эффективного момента показал ненулевую намагниченность кластеров.

В результате получили численные значения:  $1,67 \mu_B/\text{ат.}$  – для октаэдрического кластера железа из шести атомов. Для реального объёмного железа с ГЦК решёткой намагниченность на атом будет равна нулю, так как магнитные моменты электронов в веществе полностью уравновесят друг друга.

Появление намагниченности в кластерах железа связано с количеством атомов, находящихся в объёме и на поверхности кластера. Очевидно, что для минимальных размеров кластера большинство атомов или все будут находиться на поверхности. Электронные состояния на поверхности кластеров соответствуют большим энергиям. Т.к. атомы находятся на поверхности и имеют открытые связи, они возбуждены, и электроны имеют высокую энергию (выше, чем в объёме). Они могут переходить из  $3d$  состояния в  $4f$  и далее, то есть в состояния с более высокой энергией [44].

В таких системах возникают напряжённые неравновесные электронные состояния, смещения электронной плотности. Конфигурации электронов со спином вверх и вниз отличаются. За счёт этого появляется ненулевой магнитный момент, в качестве ответной реакции на изменения электронной плотности. Энергия электронов в таком состоянии приближается к уровню Ферми или превышает его. Выполняется условие Стонера, необходимое для возникновения намагниченности [45, 91–93].

Выводы:

1 Построены и исследованы различные кластерные модели для ГЦК решётки железа.

2 На основании предложенных моделей объяснено возникновение магнитных свойств кластерных частиц.

Предложенные модели являются наноразмерными, а количество атомов в кластерах в основном не превышают сотни, что хорошо согласуется с исследованиями [44].

### 3.3 Кластерные структуры с ненулевой намагниченностью

На основе представленных исследований можно сделать вывод, что любой кластер, имеющий на поверхности достаточно большое число атомов, будет иметь повышенную намагниченность. Кластеры веществ, не имеющих магнитные свойства в объёме твёрдого тела, тоже могут проявлять ферромагнитные свойства.

Благодаря этому, возможно создание новых материалов из нанопорошков, которые предположительно будут иметь аномальную намагниченность. Таким образом, можно создавать новые материалы для электроники, а также более дешёвые аналоги сильных магнитов из самария и неодимовых (BNd, FeNd).

Финальной задачей работы поставлена разработка возможных в природе кластерных моделей, имеющих значительную часть атомов на поверхности.

Простейшими кластерами являются тетраэдр и октаэдр. В такие кластеры будут объединяться минимальные числа атомов. Как было выяснено ранее, тетраэдрические кластеры будут иметь большую электронную плотность из-за малого объёма. Структуры из тетраэдрических кластеров имеют наибольшие энергетические напряжения. Однако, при построении крупных кластеров из тетраэдров возникает проблема в виде больших отклонений.

Тетраэдрические сборки могут организовываться по-разному. Наиболее известным примером является икосаэдрический кластер или структура Франка-Каспера ФК-12. В квазикристаллических образованиях предполагалось наличие кластерных структур [94], соответствующих структурам Франка-Каспера [95].

Ранее в работах [96] уже были проведены исследования, которые доказывают наличие структур типа ФК-12 и ФК-14 в стали Гадфильда 110Г13Л (рис. 3.22, 3.23). Такие кластеры образуются на поверхности разрушения.

Структура ФК-12 представляет собой икосаэдр, в вершинах которого расположены атомы. Икосаэдр является совмещением двадцати тетраэдров, имеющие один общий атом в центре.

В стали Гадфильда 110Г13Л обнаружен эффект магнитного последствия [18, 97]. Локальное намагничивание стали происходит в деталях, подверженных сильным нагрузкам, при этом если ударная вязкость образца выше 150 Дж/см<sup>2</sup>. Сталь становится магнитной при деформациях, хотя известно, что аустенитные стали не ферромагнитны. Такие стали имеют значительное количество линий скольжения в аустените и относятся к сверхвязким. Магнитной предполагается фаза  $\gamma\text{-Fe}_c\text{Mn}_{1-c}$ . Для марганцевого аустенита характерен антиферромагнетизм. Структурообразование стали Гадфильда было рассмотрено с точки зрения кластерных моделей (рис. 3.24).



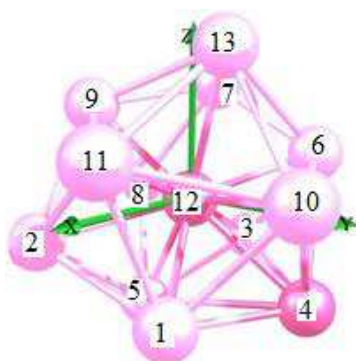


Рисунок 3.22 – Модель структуры Франка-Каспера ФК-12

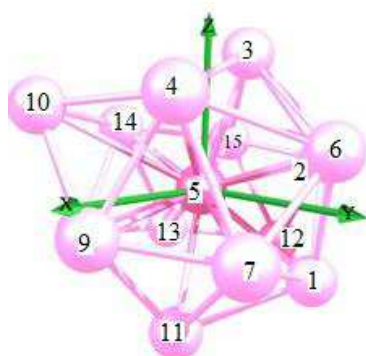


Рисунок 3.23 – Модель структуры Франка-Каспера ФК-14

Икосаэдр представляет исследовательский интерес для данной работы, поскольку является координационной сферой, построенной тетраэдрическими кластерами. Икосаэдрическая кластерная сборка является структурой с минимальной свободной энергией, а плотность электронов на уровне Ферми выше, чем у кубооктаэдра и других структур с таким числом атомов [99].

В работах [18, 98] ведётся рассуждение об антиферромагнитной конфигурации икосаэдра по плоскостям (рис. 3.25).

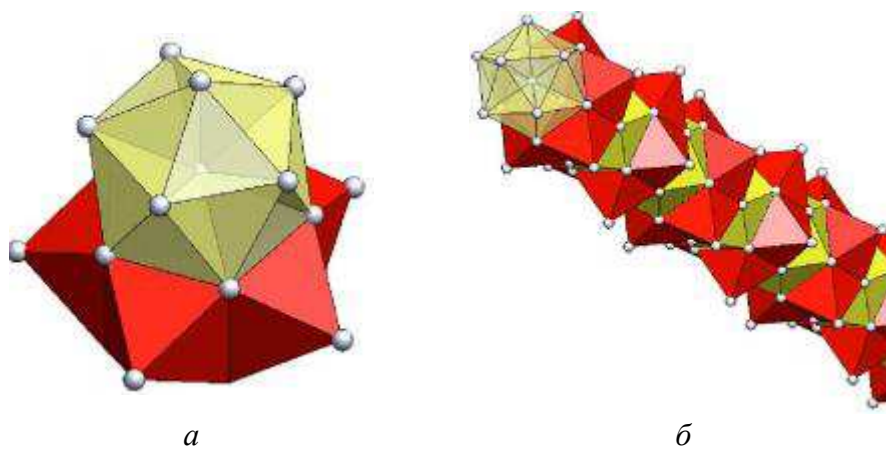


Рисунок 3.24 – 3D-модели: *a* – сочленение икосаэдра и октаэдрических кластеров; *б* – формирование стержневидного мартенсита  $\gamma\text{-Fe}_c\text{Mn}_{1-c}$

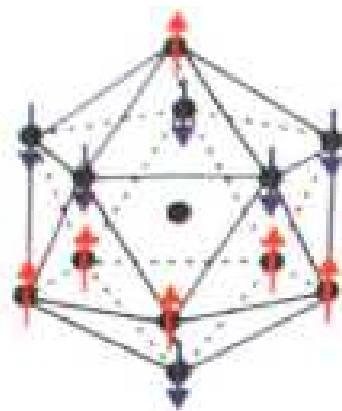


Рисунок 3.25 – Антиферромагнитная конфигурация атомных спинов структуры ФК-12 [98]

Икосаэдр можно получить простым перестроением из кубооктаэдра (рис. 3.26), который был рассмотрен в пункте 3.2. Кубооктаэдрический кластер является типичным для ГЦК решётки. Также связь ГЦК, ОЦК и икосаэдрических кластеров можно проследить на кластерной сборке, представленной на рисунке 3.27.

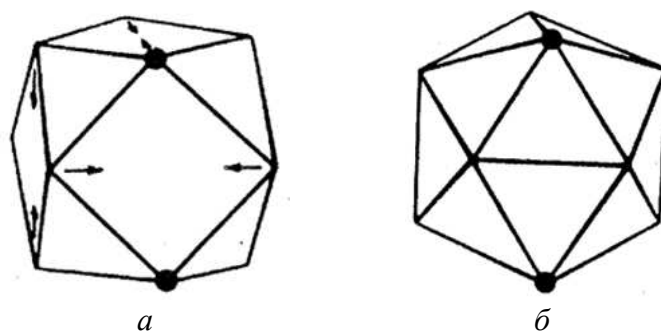


Рисунок 3.26 – Схема кластерного перехода: *a* – кубооктаэдр; *б* – икосаэдр [100]

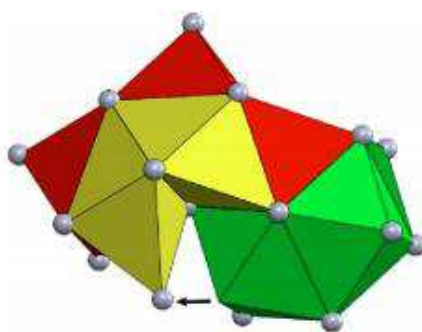


Рисунок 3.27 – 3D-модель кластерной сборки, образованной связанными кластерами ГЦК и ОЦК решёток железа [18]

Для икосаэдрического кластера были определены координаты и построен график плотности распределения электронов (рис. 3.28). Рассчитано численное значение магнитного момента –  $0,21 \mu_B/\text{ат.}$

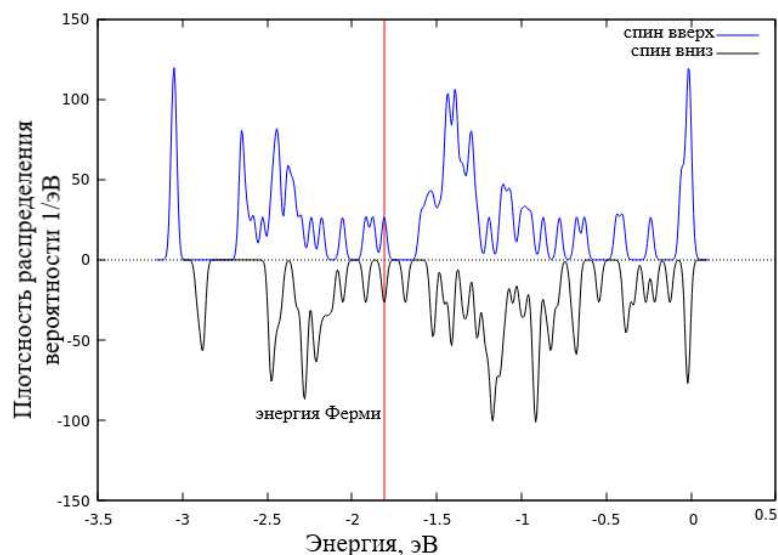


Рисунок 3.28 – Зависимость плотности вероятности распределения электронных состояний от энергии электронов для икосаэдрического кластера из 13 атомов железа

Были построены 3D-модели икосаэдра и последующих координационных сфер (рис. 3.29).

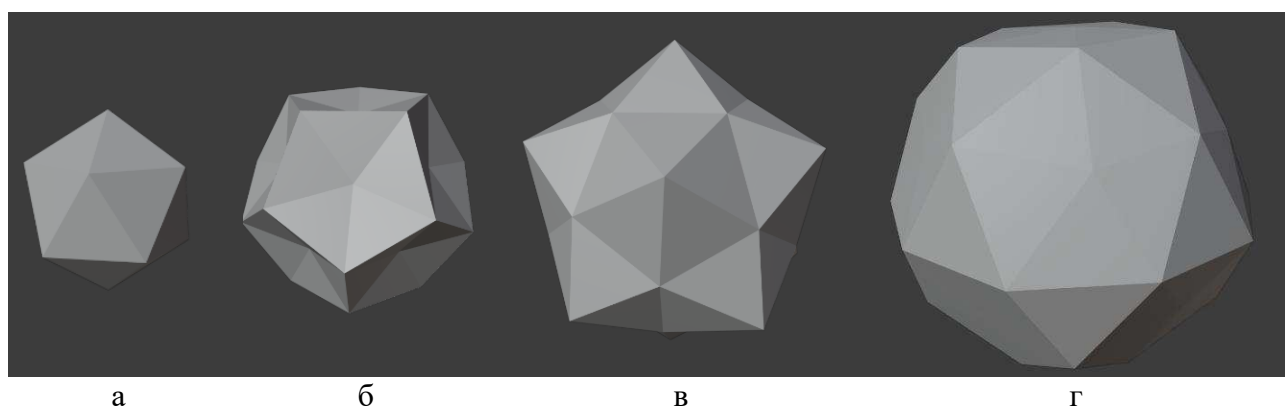


Рисунок 3.29 – Координационные сферы из тетраэдрических кластеров: *а* – первая; *б* – вторая; *в* – третья; *г* – четвёртая

При построении координационных сфер с помощью тетраэдрических кластеров число атомов на поверхности увеличивается с геометрической прогрессией. Первый ряд тетраэдров располагается поверх и имеет 12 обобщённых между собой атомов на поверхности. Второй ряд имеет 20 атомов на поверхности. Третий – 32 атома, четвёртый – 52 атома и т.д.

Проблема дальнейшего построения связана в первую очередь с большими отклонениями такой структуры. При построении икосаэдра правильными тетраэдрами, между ними возникают щели по  $1,47^\circ$ , то есть в икосаэдрическом кластере каждый атом будет смещён примерно на  $0,735^\circ$  относительно централь-

ного атома. В первой координационной сфере атомам для равновесной структуры потребуется смещение на небольшое расстояние, поскольку смещение можно рассчитать, как:

$$s = l \cdot \sin(0,735) = l \cdot 0,01283, \quad (3.1)$$

где  $l$  – расстояние от центра атома для рассчитываемого.

Геометрическое ограничение при соединении тетраэдров таково, что пять тетраэдров, объединённых по ребру, будут иметь зазор в  $7,35^\circ$  (рис. 3.30). Происходит это потому что угол тетраэдра между гранями составляет  $70,53^\circ$ , что в сумме даёт  $352,65^\circ$ , а не  $360^\circ$ . Зазор устраняется смещением атомов и деформацией рёбер: каждый крайний атом смещается на  $1,47^\circ$ . В икосаэдре смещение происходит на  $1,47^\circ$  в три стороны, поскольку каждый атом поверхности будет принадлежать трём тетраэдрам и трём пентагональным сборкам (рис. 3.31).

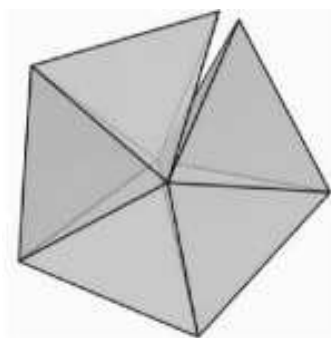


Рисунок 3.30 – Изображение сборки из пяти правильных тетраэдров, дающих зазор в  $7,35^\circ$

Для атомов первой координационной сферы расстояние будет составлять порядка трёх ангстрем и будет равна одному межатомному расстоянию. А для последующих значение будет расти. При построении дальнейших координационных сфер, смещения вскоре достигнут критических значений, после которых построение невозможно. По правилу Делоне: наночастица устойчива, если её диаметр не больше четырёх межатомных расстояний.

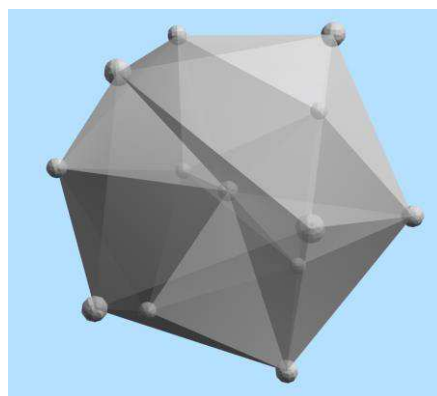


Рисунок 3.31 – Изображение икосаэдра как сборки из двадцати октаэдров

Икосаэдры могут находиться в виде отдельных кластеров, составлять икосаэдрические спирали, вписанные в решётку, совмещаясь с другими кластерными образованиями (рис. 3.32). Возможно построение координационной сферы из икосаэдров, предложенное [33] (рис. 3.33). Здесь икосаэдр окружён двенадцатью другими икосаэдрами; общая структура вписывается в додекаэдр. Подобные структуры возможны для  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BeTiO}_3$  [ $\text{TiO}_2 + \text{BeO}$  статья]. Кроме того, подтверждено совмещение структур ФК-12 и ФК-16 состава  $\text{Fe}_{86}\text{Mn}_{13}\text{C}$  [18] (рис. 3.34)

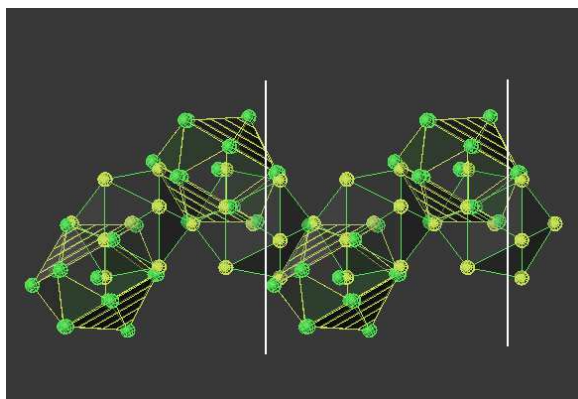


Рисунок 3.32 – 3D-модель икосаэдрической спирали

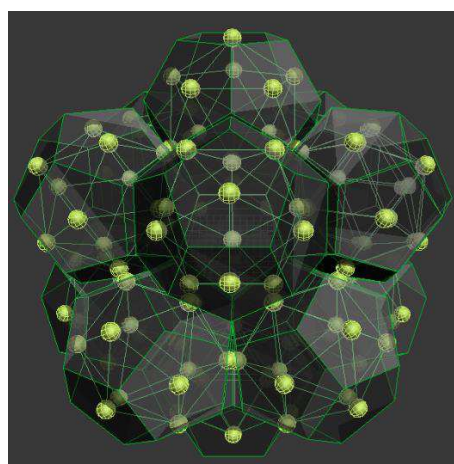


Рисунок 3.33 – 3D-модель координационной сферы из икосаэдров

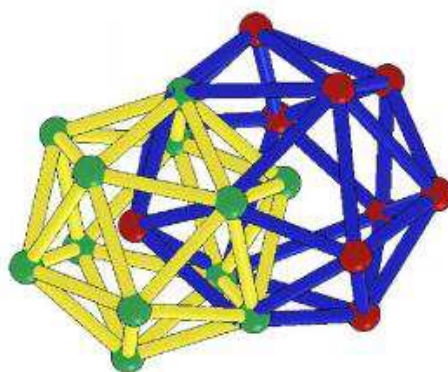


Рисунок 3.34 – Совмещение структур ФК-12 и ФК-16 состава  $\text{Fe}_{86}\text{Mn}_{13}\text{C}$  [101]

Существует различные возможности упаковки тетраэдров в нанокластере. Довольно распространено возникновение кластерныхборок в виде тетраэдрической спирали для соединений  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  [81, 84, 85, 87]. Образование такой структуры связано с возможностью перехода октаэдрического кластера в группу из трёх тетраэдрических (рис. 3.11). На рис. 3.35 представлен нанокристаллический кластер железа, представляющий собой спираль из семи тетраэдров. Для такой тетраэдрической сборки сделано построение спин-поляризованной плотности электронных состояний (рис. 3.36), средний магнитный момент на атом составил  $0,26 \mu_B/\text{ат}$ .

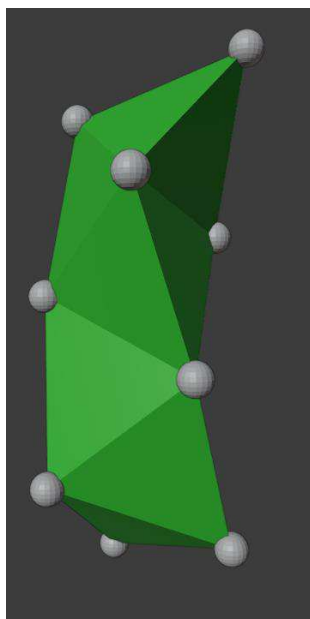


Рисунок 3.35 – 3D-модель спирального тетраэдрического кластера из 10 атомов железа

Таблица 3.7 – Координаты тетраэдрической спирали из 10 атомов

Номер атома	Координата x, Å	Координата y, Å	Координата z, Å
1	1,5033	-1,1311	17,566
2	-0,9821	0,9032	16,6758
3	1,4392	0,1803	14,5026
4	-0,7792	-2,1535	15,3629
5	-1,7181	0,4178	13,4616
6	0,2581	-2,0012	12,1899
7	0,7822	1,22	11,3875
8	-1,8657	-0,4033	10,1788
9	1,2035	-1,1478	9,0538
10	-0,203	1,77	8,2683

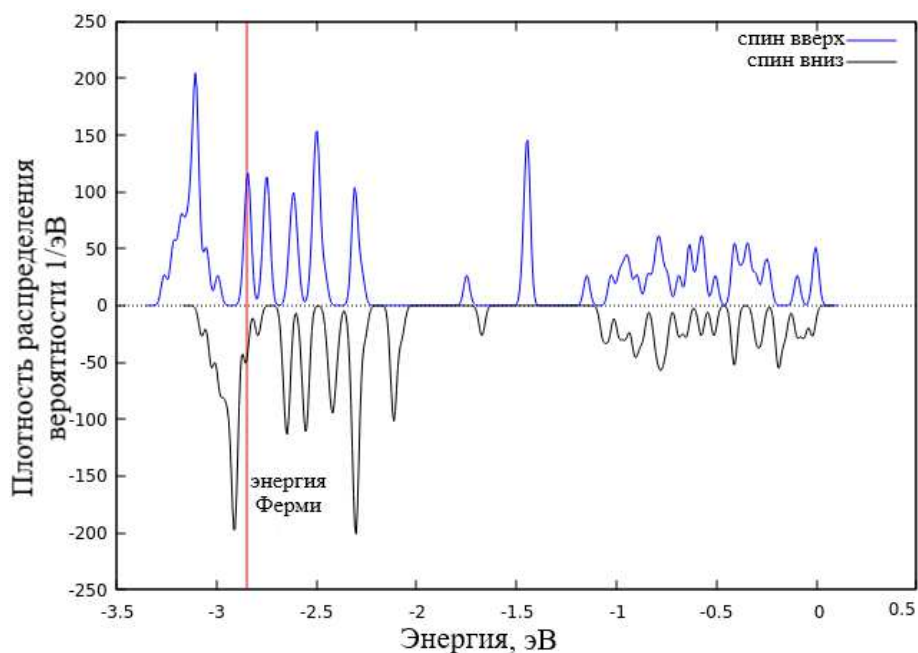


Рисунок 3.36 – Зависимость плотности вероятности распределения электронных состояний от энергии электронов для тетраэдрического спирального кластера из 10 атомов железа

На основе структур тетраэдрической спирали (Rh-7) и икосаэдра (ФК-12) можно построить модель неравновесной структуры, имеющей 133 атома, 120 из которых находятся на поверхности (рис. 3.37).

Построение происходит следующим образом: двадцать тетраэдрических спиралей поочерёдно путём поворота присоединяются друг к другу (рис. 3.38). Таким образом, каждая спираль будет иметь один общий атом. В первой координационной сфере структура будет давать икосаэдр (рис. 3.39). Структура имеет пентасимметрию по оси  $z$ .

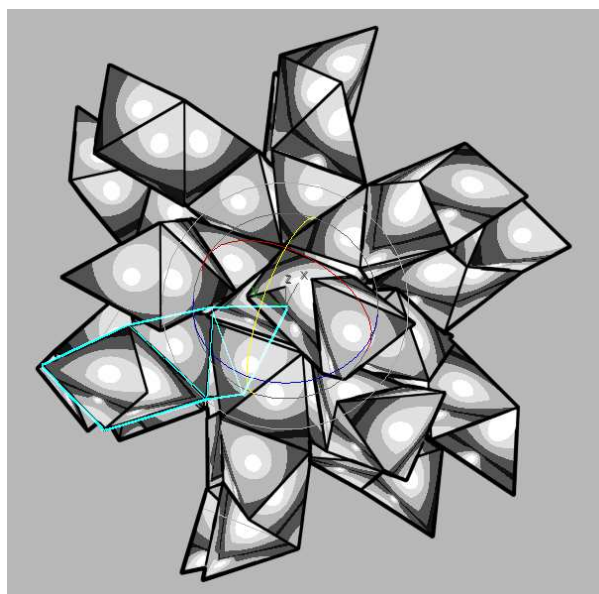


Рисунок 3.37 – Совокупность двадцати тетраэдрических спиралей, построенных из одной точки

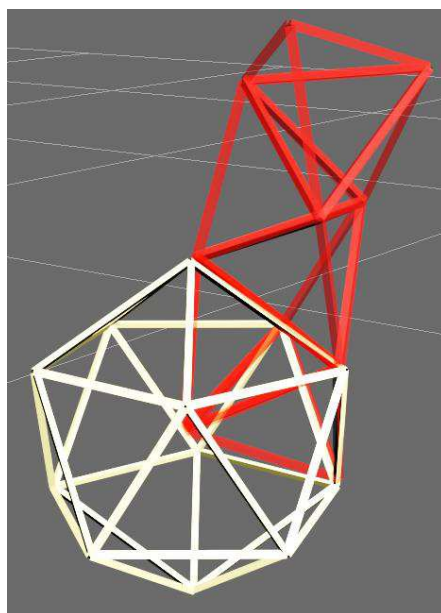


Рисунок 3.38 – Совокупность двадцати тетраэдрических спиралей (фрагмент с одной спиралью), дающих структуру икосаэдра в первой координационной сфере

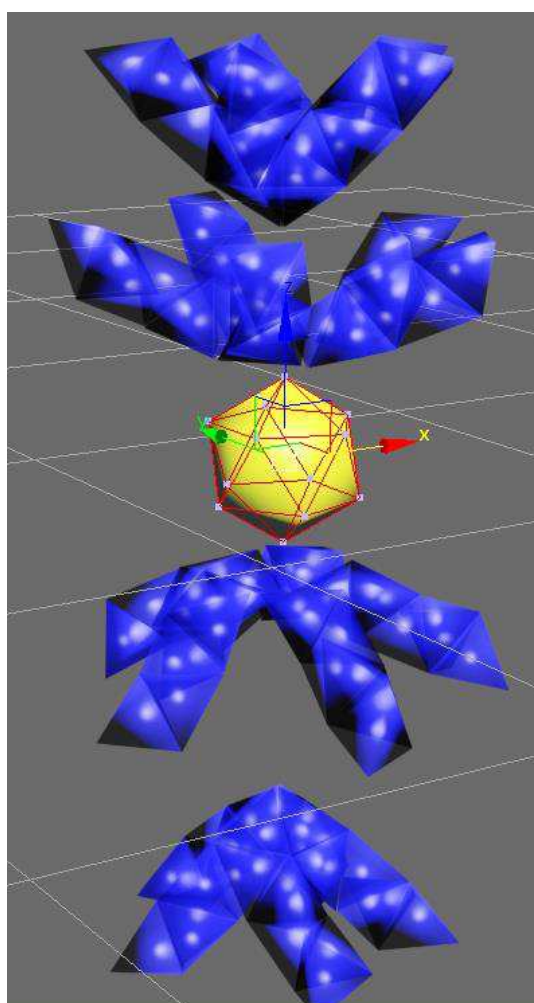


Рисунок 3.39 – Разбиение структуры из тетраэдрических спиралей на уровни, в центре – икосаэдр из первых тетраэдров каждой спирали



Но для создания и существования подобных сложных кластерныхборок необходимо создание специальных условий. Закрепление неравновесной структуры обычно происходит с помощью температурного воздействия и быстрого охлаждения [102]. Создание кластерной структуры может потребовать электромагнитного и иного волнового воздействия, прохождения электрического тока, механического воздействия, бомбардировки ионами и др. [103].

Возможна так называемая иерархическая самосборка наноразмерных частиц (нанокластеров, нанопроволок, нанолент и нанотрубок). Известно, что в природе и в твёрдых материалах в том числе, распространены фрактальные структуры. К ним относятся, в частности, самособирающиеся молекулы, дендритные фракталы. К такой структуре можно отнести и подобные тетраэдрический сборки.

Предлагается способ создания наноразмерных порошков порядка десятков – сотен ангстрем. При кратковременной бомбардировке металлического образца испаряются кластерные образования, имеющие от 30 до 500 атомов, в зависимости от режима работы лазера [44]. Далее происходит ионизация для повышения магнитной восприимчивости кластеров, после чего кластер движется в создаваемом электромагнитном поле. Если на пути движения кластерных пучков поставить охлаждающую щель, кластерные образования будут кристаллизованы с закреплением исходной структуры. Подобное создание нанопорошков из малого числа атомов уже используется на практике.

Получившийся порошок можно использовать в качестве дисперсного наполнителя композиционного материала. В качестве матрицы могут быть использованы сплавы легкоплавких металлов и полимеры. Таким образом, возможно получение кластерного наноматериала с уникальными электромагнитными свойствами, такими как высокая намагниченность, сверхпроводимость.

Спекание кластерных порошков представляется затруднительным, поскольку потребует повышения температуры, которая вызовет переход кластерной структуры в более равновесную путём диффузии атомов. К тому же не исключается возможность релаксации, в ходе которой кластерный материал теряет свои структуру и свойства. Шероховатость плёнок с наноразмерными материалами увеличивается при прохождении времени после осаждения [15]. Это объясняется ростом зёрен, их объединением за счёт процессов диффузии, что ставит следующую проблему для исследования – удержание структуры в теле композиционного материала.

Подводя итоги, можно сказать, что кластеры малых размеров будут иметь намагниченности, близкие атомным (около  $0,22 \mu_B/\text{ат.}$ ). Тетраэдрические кластерные спирали и икосаэдрические кластеры имеют менее равновесную форму структуры, чем октаэдрические, поскольку состоят из тетраэдров. Сборки из тетраэдров будут иметь уникальные электрические и магнитные свойства, но они могут существовать лишь в ближнем окружении.

При построении кластеров с числом атомов около 100 в виде тетраэдрическихборок, формируется неравновесная структура. Построена модель из двадцати тетраэдрических спиралей, исходящих из одной точки и связанных друг с

другом по треугольным граням. Большая часть атомов находится на поверхности, но в первой и второй координационных сферах атомы представляют собой икосаэдры (рис. 3.29). Одна спираль с атомами имеет намагниченность порядка  $0,26 \mu_B/\text{ат}$ . Намагниченность икосаэдра –  $0,21 \mu_B/\text{ат}$ . Взаимодействие атомов происходит лишь в пределах икосаэдра. Таким образом, предварительный расчёт намагниченности 133-атомной частицы составит около  $4,99 \mu_B/\text{ат}$ . Помимо этого необходимо учитывать взаимодействие с другими атомами между спиралей, смещения поверхностных атомов, искривления исходной структуры, вклад второй координационной сферы. Намагниченность реальной частицы из 100–150 атомов составляет порядка  $3,0\text{--}3,2 \mu_B/\text{ат}$ . Предложенная структура наиболее близко описывает эксперимент [44].

Выводы:

1 Предложены новые кластерные модели, позволяющие объяснить уникальные магнитные свойства нанокластеров, состоящих из 50–150 атомов.

2 Данные о намагниченности, полученные из спектров плотности электронных состояний, построенных для предложенных кластеров, удовлетворительно согласуются с экспериментом [44].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были проведены исследования кластерных моделей, зависимости их магнитных свойств от структуры. Исследован образец спечённой керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  с науглероживанием поверхности, определён фазовый состав и сделан вывод о возникновении намагниченности образца. Построены кластерные модели для фазы  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в керамике, выполнен расчёт электронной плотности структуры.

Построены кластерные модели наноразмерных частиц железа, выполнен расчёт электронных плотностей некоторых структур. Объяснена природа намагниченности в частицах с точки зрения кластерной теории.

Исследованы и продемонстрированы кластерные переходы и способы совмещений структур. Предложены новые теоретические кластерные агрегаты с предполагаемыми высокими магнитными свойствами.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ГПУ – гексогональная плотноупакованная кристаллическая решётка.

ГЦК – гранецентрированная кристаллическая решётка.

ОЦК – объёмцентрированная кристаллическая решётка.

МТ-потенциал – (англ. Muffin-Tin potential) – математическое приближение формы ионного потенциала в виде сфер, используемое для расчёта волновой функции (по Д.Слейтеру).

РВ – метод рассеянных волн.

РФЭС – рентгеновские фотоэлектронные спектры.

ФК – структура Франка-Каспера.

DFT (рус. ТФЭП) – density functional theory (рус. теория функционала электронной плотности).

SPS – spark plasma sintering (рус. метод искрового плазменного спекания).

## ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

- 1 Zeng, H. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly / H. Zeng // *Nature*. – 2002. – № 420. – P. 395–398.
- 2 Zhang, P. Synthesis of mesoporous magnetic Co-NPs, carbon nanocomposites and their adsorption property for methyl orange from aqueous solution / P. Zhang // *J Colloid Interface Science*. – 2013. – № 389. – P. 10–15.
- 3 Razzaq, M. Y. Memory-effects of magnetic nanocomposites / M. Y. Razzaq // *Nanoscale*. – 2012. – № 4. – P. 6181–6195.
- 4 Majumder, D. D. Nano-materials: science of bottom-up and topdown nanotechnology education – a paradigm shift / D. D. Majumder // *IETE Tech Review*. – 2007. – № 24. – P. 16.
- 5 Губин, С. П. Химия кластеров. Основы классификации и строение // *Наука*. – Москва, 1987. – С. 263.
- 6 Моисеенко, Д. Д. Стохастический подход к многоуровневому моделированию возмущений на границах раздела в нагруженном твердом теле / Д. Д. Моисеенко, П. В. Максимов, И. А. Соловьев // *Физ. мезомех.* – 2004. – Т. 7. – №4. – С. 19–24.
- 7 Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский // *Академия*. – Москва, 2005. – С. 192.
- 8 Памятных, Л. А. Доменная структура ферромагнетиков : метод. пособие / Л. А. Памятных, В. Е. Иванов, Г. С. Кандаурова. – Екатеринбург – УМКД, 2007. – 57 с.
- 9 Непочатов, Ю. Разработка широкополосного радиопоглощающего материала на основе карбида кремния и нитрида алюминия / Ю. Непочатов, А. Бандин, И. Манина // *Современная электроника*. – 2019. – № 2. – С. 75–79.
- 10 Девина, Е. А. Разработка многослойных радиопоглощающих материалов на основе нетканых диэлектрических матриц и полимерного связующего : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.06 / Елена Анатольевна Девина. – Москва, 2018 – 133 с.
- 11 Serna, J. C. Magnetic properties of nanocomposites formed by magnetic nanoparticles embedded in a non-magnetic matrix: a simulation approach / J. C. Serna // *Nanoscience Nanotechnology*. – 2012. – V. 12. – P. 4979–4983.
- 12 Nabid, M. R. Preparation of new magnetic nanocatalysts based on TiO<sub>2</sub> and ZnO and their application in improved photocatalytic degradation of dye pollutant under visible light / M. R. Nabid // *Photochem. Photobiology* – 2012. – V. 89. P. 24–32.
- 13 Li, S. Fabrication of magnetic Ni nanoparticles functionalized watersoluble graphene sheets nanocomposites as sorbent for aromatic compounds removal / S. Li // *J. Hazard Mater journal*. – 2012. – V. 229. – P. 42–47.
- 14 Majumdar, D. D. Digital Computer Memory Technology / D. D. Majumdar, J. Das // *John Wiley & Sons journal*. – 1980. – V. 3 – P. 372.
- 15 Majumder, D. D. Magnetic properties of ceramic nanocomposites / D. D. Majumder, S. Karan // *Woodhead Publishing Limited / Institute of Cybernetic Systems and Information Technology journal*. – Kolkata, India. – 2013.

16 Zarei, H. Magnetic nanocomposite of anti-human IgG. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a platform for electrochemical immunoassay / H. Zarei // *Analitic Biochemistry*. – 2012. – V. 421. – P. 446–453.

17 Misra, S. K. A Fe study of nano-particles of the ferromagnetic room-temperature semiconductor Sn–Fe / S. K. Misra // *Applied Magnetic Resonance*. – 2009. – V. 36. – P. 291–295.

18 Носков, Ф. М. Структурообразование зон локализации пластической деформации в сплавах 3d-переходных металлов как результат быстропротекающих процессов : дис. ... д-ра тех. наук : 01.04.07 / Федор Михайлович Носков. – Красноярск, 2017. – 354 с.

19 Лавес, Ф. Пространственные ограничения в геометрии кристаллических структур металлов и интерметаллических соединений / Ф. Лавес // *Устойчивость фаз в металлах и сплавах*. – Мир. – Москва, 1970. – С. 244–258.

20 Крапошин, В. С. Кристаллография и вещество / В. С. Крапошин, А. Л. Талис // *Природа*. – 2014. – № 11. – С. 3–15

21 Квеглис, Л. И. Структурообразование в аморфных и нанокристаллических пленках сплавов на основе переходных металлов : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Людмила Иосифовна Квеглис. – Красноярск, 2005. – 280 с.

22 Васильев, Л. С. Топологические дефекты дислокационного типа и механизмы пластичности и разрушения наноструктурированных и аморфных материалов / Л. С. Васильев, С. Ф. Ломаева // *Известия РАН. Сер. Физическая*. – 2009. – Т. 73. – № 1. – С. 128–131.

23 Liu, R. S. On the structural defects and microscopic mechanism of the high strength of amorphous alloys / R. S. Liu, J. Y. Li // *Journal Materials Science and Engineering*. – 1989. – V. 114. – P. 127–132.

24 Судзуки, К. Аморфные металлы: пер. с яп. / К. Судзуки, Х. Худзимори, К. Хасимото / под ред. Ц. Масумото. // *Журнал Металлургия*. – Москва, 1987. – С. 328.

25 Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон // *Мир*. – Москва, 1977. – Т. 2. – С. 308–314.

26 Сиренко, А. Н. Молекулярно-динамическое исследование структурных превращений и свойств металлических кластеров : дисс. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Александр Николаевич Сиренко. – Москва, 2013. – 119 с.

27 Юшкова, О. В. Основы кристаллографии : учеб. пособие / О. В. Юшкова, А. С. Надолько, А. И. Безруких. – Красноярск : СФУ, 2020. – 324 с.

28 Kraposhin, V. S. Axial (helical) substructures determined by the root lattice E<sub>8</sub> as generating clusters of the condensed phases / V. S. Kraposhin, A. L. Talis, M. I. Samoylovitch // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – № 353. – P. 3279–3284.

29 Максимов, Е. Г. Непростое поведение простых металлов при высоких давлениях / Е. Г. Максимов, М. В. Магницкая, В. Е. Фортон // *Фазовые превращения при высоких давлениях : сборник тезисов III Международной конференции – Черноголовка, 2004*. – С. 33.

30 Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия : учебник / Ю. К. Егоров-Тисменко ; ред. В. С. Урсова. – Москва : КДУ, 2005. – 592 с.

31 Квеглис, Л. И. Структурообразование в аморфных и нанокристаллических пленках сплавов на основе переходных металлов : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Людмила Иосифовна Квеглис. – Красноярск, 2005. – 280 с.

32 Миронова, О. А. Характеристики ускоренного массопереноса при ударном сжатии металлов с кубической решеткой : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Миронова Ольга Алексеевна. – Москва, 2008. – 123 с.

33 Джес, А.В. Модели наноструктурирования в нанокompозитных системах Al-Ni, Cu-Sn, Fe-Mn-C, Ni-Ti при быстропротекающих твердофазных процессах в зонах локализации пластической деформации : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 05.16.06 Алексей Владимирович Джес. – Красноярск, 2018. – 181 с.

34 Эбелинг, В. Образование структур при необратимых процессах: Введение в теорию диссипативных структур: пер. с нем. А. С. Доброславского / В. Эбелинг / под ред. Ю. Л. Климонтовича. // Мир. – Москва, 1979. – С. 279.

35 Бульёнков, Н. А. Обоснование понятия «кристаллический модуль» / Н. А. Бульёнков // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского : Сер. Физика твердого тела. – 1998. – № 1. – С. 19–30.

36 Бульёнков, Н. А. Модульный дизайн икосаэдрических металлических кластеров / Н. А. Бульёнков, Д. Л. Тытик // Известия АН : Сер Химическая. – 2001. – № 1. – С. 1–19.

37 Крапошин, В. С. Кристаллография и вещество / В. С. Крапошин, А. Л. Талис // Природа. – 2014. – № 11. – С. 3–15.

38 Kraposhin, V. S. Structural realization of the polytope approach for the geometrical description of the transition of a quasicrystal into a crystalline phase / V. S Kraposhin., A. L. Talis, J. M. Dubois // J. Physics : Condens. Matter. – 2002. – V. 14. – P. 8987–8996.

39 Носков, Ф. М. Description of polymorphous transformations in metals on the basis of the cluster model of structural formation / Ф. М. Носков, Л. И. Квеглис, М. А. Саденова // Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева. – 2017. – № 3. – С. 186-191.

40 Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.

41 Болдырев, В. В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР / В. В. Болдырев // Механохимический синтез в неорганической химии : сборник научных трудов / Наука. – Новосибирск, 1991. – С. 5 – 32.

42 Ляхов, Н. З. Кинетика механохимических реакций / Н. З. Ляхов, В. В. Болдырев // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. – 1982. Т. 5. – № 12. – С. 3–8.

43 Болдырев, В. В. Исследование магнитных свойств аморфных магнетиков ферритного состава с помощью эффекта Мёссбауэра / В. В. Болдырев, Ю. Т. Павлюхин, Я. Я. Медиков // Физ. тв. тела. – 1983. – Т. 25. – № 3. – С. 630 – 634.

44 Billas, I. M. L. Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters / I. M. L. Billas, A. Chatelain, A. H. Walt // Science. – 1994. – P. 265.

45 Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения : учебник / С. Тикадзуми ; перевод с яп. А. И. Леонова ; ред. Р. В. Писарева. – Москва, 1987. – 420 с.

46 Namai, A. Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation / A. Namai // *Nat Commun.* – 2012 – V. 3. – p. 1035.

47 Narayanan, T. N. The synthesis of high coercivity cobalt-in-carbon nanotube hybrid structures and their optical limiting properties / T. N. Narayanan // *Nanotechnology.* – 2009. – P. 20.

48 Escrig, J. Geometry dependence of coercivity in Ni nanowire arrays / J. Escrig // *Nanotechnology* – 2008. – V. 19.

49 Pust, L. Domain-wall coercivity in ferromagnetic systems with nonuniform local magnetic field / L. Pust // *Phys Rev B Condens Matter* – 1996. – V. 54. – P. 12262–12271.

50 Cebollada, F. Angular dependence of coercivity in Nd–Fe–B sintered magnets: Proof that coherent rotation is not involved / F. Cebollada // *Phys Rev B Condens Matter.* – 1995. – V. 52. P. 13511–13518.

51 Paunovic, N. Superparamagnetism in iron-doped CeO<sub>2</sub> nanocrystals / N. Paunovic // *J Phys Condens Matter.* – 2012. – V. 24. – P. 456001.

52 Knobel, M. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems / M. Knobel // *J Nanoscience Nanotechnology.* – 2008. – V. 8. – P. 2836–2857.

53 Mikhaylova, M. Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: dependence on surface modification / M. Mikhaylova // *Langmuir publication.* – 2004. – V. 20. P. 2472–2477.

54 Slawska-Waniewska, A. Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass / A. Slawska-Waniewska // *Phys Rev B Condens Matter* – 1992. – V. 46. P. 14594–14597.

55 Sundaresan, A. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles / A. Sundaresan, C. N. Rao // *Nano Today.* – 2009. – V. 4.

56 Venkatesan, V. Unexpected magnetism in a dielectric oxide / M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.M.D. Coey // *Nature.* – 2004. – V. 430. – P. 630.

57 Hong, N. H. Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films / N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, V. Brize // *Phys. Rev.* – 2006. – V. 73.

58 Hong, N. H. Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films / N.H. Hong, J. Sakai, V. Brize // *J. Phys. : Condens. Matter.* – 2007. – V. 19

59 Dutta, P. Concentration of Ce<sup>3+</sup> and Oxygen Vacancies in Cerium Oxide Nanoparticles / P. Dutta, S. Pal, M.S. Seehra, Y. Shi, E.M. Eyring, R.D. Ernst // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18.

60 Ponce, F. A. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices / F. A. Ponce, D. P. Bour // *Nature.* – 1997. – V. 386. – P. 351.

61 Тальрозе, В. Л. Масс-спектрокопия : физич. энциклопедия / В. Л. Тальрозе, Ю. С. Ходеев. – 1992. – С. 57–59.



62 Способы измерения масс частиц и ядер [Электронный ресурс] : Ядерная физика в интернете, проект кафедры общей ядерной физики физического факультета МГУ. – Режим доступа: <http://nuclphys.sinp.msu.ru>

63 Вонсовский, С. В. Магнетизм : монография / С. В. Вонсовский – Москва : Наука, 1971. – 1032 с.

64 Рогачев, А. С. Получение титановых материалов с градиентной пористостью методом электроискрового плазменного спекания : фундаментальные исследования / А.С. Рогачев, Ю.Р. Колобов, С.Г. Вадченко. – Москва, 2014. № 12. – С. 947-951

65 Salamanca-Riba, L. G. Synthetic crystals of silver with carbon: 3D epitaxy of carbon nanostructures in the silver lattice / L. G. Salamanca-Riba, R. A. Isaacs, M. C. LeMieux, J. Wan, K. Gaskell, Y. Jiang, M. Wuttig, A. N. Mansour, S. N. Rashkeev, M. M. Kuklja, P. Y. Zavalij, J. R. Santiago, L. Hu // *Advanced Functional Materials* – 2015. – V. 25 – P. 4768–4777.

66 Папынов, Е. К. Технология искрового плазменного спекания как перспективное решение для создания функциональных наноструктурированных керамик / Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, В. Ю. Майоров, И. А. Ткаченко, А. В. Голуб, И. Г. Тананаев, В. А. Авраменко // журнал Вестник : Химия. Перспективные материалы и методы / ДВО РАН. – 2016. – № 6. – С. 15–30.

67 Смирнов, В. Л. Искровое плазменное спекание порошковых материалов системы Fe–N / В. Л. Смирнов, А. С. Юровских // Журнал УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2016. – С. 224–228.

68 Parr, R. G. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr, Y. Weitao // Oxford University Press. – 1994.

69 Korringa, J. On the calculation of a Bloch wave in a metal / J. Korringa // *Physica*. – 1947. – V. 13. – P. 392–404.

70 Kohn, W. Solution of the Schrodinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium / W. Kohn, N. Rostoker // *Phys. Rev.* – 1954. – № 5. – P. 1111 – 1120.

71 Займан, Д. Принципы теории твердого тела / Д. Займан // Мир. – Москва, 1974. – 472 с.

72 Нявро, А. В. Эволюция электронных состояний: атом – молекула – кластер – кристалл : учебник / А. В. Нявро – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2013. – 268 с.

73 Becke, A. D. Hartree-Fock exchange energy on inhomogenous electron gas / A. D. Becke // *Int. J. Quant. Chem.* – 2004. – V. 23, № 6. P. 1915 – 1922

74 Лиопо, В. А. Рентгеновская дифрактометрия : учеб. пособие / В. А. Лиопо, В. В. Война // – Гродно : изд-во гродненского государственной университета им. Янки Купалы, 2003. – 171 с.

75 XRD-дифрактометрия. Рентгеновская дифрактометрия [Электронный ресурс] // LabSolution, сайт ООО «Лабораторные Решения». – Режим доступа: <https://lab-solutions.ru>

76 Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учеб. пособие / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – Москва : МИСИС, 1994. – 327 с.

77 Глазков В. Н. Методы изучения структуры и колебаний кристаллов : методич. пособие / В. Н. Глазков – Москва : МФТИ, 2015. – 42 с.

78 ASTM таблицы дифракции [Электронный ресурс] : ASTM International, сайт международных стандартов. – Режим доступа: <https://ru.astm.org/ru>

79 Gokhale M. P. Spin excitations of a model itinerant ferromagnetic film: Spin waves, Stoner excitations, and spin-polarized electronenergy-loss spectroscopy / M. P. Gokhale, D. L. Mills // *Phys Rev B Condens Matter*. – 1994 – V. 49 – P. 3880–3893.

80 Макарова, Т. Л. Магнитные свойства углеродных структур / Т. Л. Макарова // *Физика и техника полупроводников / Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук – Санкт-Петербург, 2003. – Т. 38, № 6. – С. 641–664.*

81 Bakir, M. Novel metal-carbon nanomaterials: A review on covetics / M. Bakir, I. Jasiuk // *VBRI Press / Department of Mechanical Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign. – USA, 2017. – P. 884–890.*

82 Zhou, X. Colossal magnetoresistance in an ultraclean weakly interacting 2D Fermi liquid. / X. Zhou // *Phys Rev Lett*. – 2010. – V. 104. – P. 216801.

83 Kuepper, K. The x-ray magnetic circular dichroism spin sum rule for 3d systems: Mn<sup>3+</sup> ions in colossal magnetoresistance manganites / K. Kuepper // *J Phys Condens Matter*. – 2012. – V. 24. – P. 435602.

84 William, N. Lipscomb Framework rearrangement in Boranes and Carboranes / N. William // *Science*. – 1966. – P. 72.

85 Крапошин, В. С. Кристаллогеометрический механизм срастания шпинели и сульфида марганца в комплексное неметаллическое включение / В.С. Крапошин, А. Л. Талис, Е. Д. Демина, А. И. Зайцев // *Журнал МИТОМ*. – Москва, 2015 г. – С. 4.

86 Антипенко, А. А. Исследование структурных фазовых переходов при твердофазной реакции в порошковой керамике Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + C, полученной методом SPS / А. А. Антипенко, А. В. Смирнова, А. С. Гареева, И. Н. Макаров, Л. И. Квеглис // VIII Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием, посвященной памяти ректора Красноярского государственного технического университета профессора, доктора физико-математических наук Анатолия Михайловича Ставера. – Красноярск, 2019 г. – С. 78-79.

87 Макаров, И. Н. Образование магнитного карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> спеканием порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO методом SPS / И. Н. Макаров, Д. Н. Сапрыкин, В. В. Крижановский // *Материалы 58-й Международной научной студенческой конференции, Химия. / НГУ. – Новосибирск, 2020. – С. 142.*

88 Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev*. – 1964. – V. 136. – P. 864.

89 Perdew, J. P. Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // *Physical Review* – 1981. – V. 23. – P. 5048.

- 90 Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Physical Review*. – 1990. – V. 41. – P. 7892–7895.
- 91 Marcus, P. M. Stoner model of ferromagnetism and totalenergy band theory / P. M. Marcus, V. L. Moruzzi // *Physical Review B Condens Matter*. – 1988. – V. 38. – P. 6949–6953.
- 92 Kurth, S. Molecular and solid-state test of density functional approximations / S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 1999. – V. 75, № 4. – P. 889–909.
- 93 Немошкаленко, В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах / В. В. Немошкаленко, Ю. Н. Кучеренко // *Наукова думка*. – Киев, 1986. – С. 296.
- 94 Chen, H. New Type of Two-Dimensional with Twelfold Rotational Symmetry / H. Chen, D. X. Li, K. H. Li. // *Physical Review Letters*. – 1988. – V. 60, № 16. – P. 1645–1648.
- 95 Frank, F. C. Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles / F. C. Frank, J. S. Kasper // *Acta Cryst*. – 1958. – V. 11. – P. 184–189
- 96 Квеглис, Л. И. Структура, магнитные свойства и трехмерное моделирование мартенсита деформации в сплаве Fe<sub>86</sub>Mn<sub>13</sub>C / Л. И. Квеглис, А. В. Джесс, Ф. М. Носков, Ю. В. Паничкин, Р. Б. Абылкалыкова, М. Н. Волочаев // *Наноинженерия / Машиностроение*. – Москва, 2013. – № 3. – С. 42–46.
- 97 Лысак, Л. И. Физические основы термической обработки стали / Л. И. Лысак, Б. И. Николин // *Техніка*. – Киев, 1975. – С. 304.
- 98 Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах: пер. с англ. А. В. Хачояна / Э. Родунер ; ред. Р. А. Андриевского. / *Техносфера*. – Москва, 2010. – С. 350.
- 99 Павлов, А. В. Появление ферромагнетизма в наночастицах керамики со структурой перовскита BeTiO<sub>3</sub> / А. В. Павлов, Л. И. Квеглис, Д. Н. Сапрыкин, Р. Т. Насибуллин, А. А. Калитова, Д. А. Великанов, И. В. Немцев, Н. Кантай // *Журнал Материаловедение*. – 2020. – № 5. – С. 15–20.
- 100 Pavlov, A. V. The Modeling of Structure BeO+TiO<sub>2</sub> Ceramic / A. V. Pavlov, R. T. Nasibulin, D. N. Saprykin, D. A. Velikanov, I. V. Nemtzev, N. Kantajj // *Sarsen Amanzholov East Kazakhstan State University*. – Kamenogorsk, 2019.
- 101 Kveglis, L. I. The Clusters self-assembled crystal and magnetic structure during the martensite transition in Fe<sub>86</sub>Mn<sub>13</sub>C alloy / L. I. Kveglis, A. V. Dzhes, M. N. Volochaev, A. G. Cherkov, F. M. Noskov // *Engineering & Technologies / Journal of Siberian Federal University*. – 2015. – V. 8. – № 1. – P. 48–56.
- 102 Материаловедение : учеб. пособие / В. С. Кушнер, А. С. Верещака, А. Г. Схиртладзе, Д. А. Негров, О. Ю. Бургонова ; под ред. В.С. Кушнера. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2008. – 232 с.
- 103 Banerjee, S. Phase Transformations, Phases and Crystal Structures : book / S. Banerjee, P. Mukhopadhyay. – Elsevier, 2007. – 800 p.

## ОТЗЫВ

научного руководителя на выпускную  
квалификационную работу бакалавра  
Макарова И. Н.

**«Появление намагничённости в композиционных наноматериалах»**  
представленной к защите по направлению  
22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Выпускная бакалаврская работа по теме «Появление намагничённости в композиционных наноматериалах» состоит из введения, трёх глав, заключения, списка использованных сокращений и списка использованных источников. В ней содержится 75 страниц машинописного текста, 65 рисунков, 7 таблиц, 103 ссылки на использованные источники.

Первая глава работы посвящена литературному обзору, в котором рассмотрены прообразы кластерных моделей, обозначена научная и практическая актуальность работы, а также приведены экспериментальные данные о намагничённости нанокластерных частиц.

Во второй главе описаны методы исследования образцов и методы расчёта. Лаконично изложены особенности проведения исследований.

Третья глава посвящена описанию, результатам исследований, структурному моделированию, а также выводам и обсуждению результатов.

Автор работы Макаров И. Н. проявил ответственность, инициативность и самостоятельность. Работа выполнена качественно, подробно и последовательно, замечания отсутствуют.

Таким образом, Макаров И. Н. заслуживает оценки «отлично» и присвоения квалификации бакалавра по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Руководитель  
доктор физико-математических наук,  
профессор

 / Л.И. Квеглис  
подпись, дата

28.06.21

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт  
Кафедра Материаловедения и технологий материалов

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
/В. И. Темных

  
подпись

«28» 06 2021 г.


**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

**Направление:** 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов


**Профиль:** 22.03.01.07 Материаловедение и технологии материалов  
в машиностроении

**Появление намагниченности в композиционных наноматериалах**

Руководитель  
доктор физико-математических наук,  
профессор

 22.06.21 / И. И. Квеглис  
подпись, дата

Выпускник

 25.06.21 / И. Н. Макаров  
подпись, дата

Нормоконтролер

25.06.21.  / Л. А. Свечникова  
подпись, дата


Красноярск 2021

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт  
Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 /В. И. Темных

Подпись

« 18 » 01 2021 г.

**ЗАДАНИЕ**  
**НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**

Студент: Макаров Иван Николаевич.

Группа: МТ 17-01Б.

Направление (специальность): 22.03.01 Материаловедение и технологии обработки материалов.

Профиль: 22.03.01.07 Материаловедение и технологии материалов в машиностроении.

Тема ВКР: «Появление намагниченности в композиционных наноматериалах», утвержденная приказом по университету № 307/с, от 15.01.2021 г.

Исходные данные для ВКР: информационный обзор, образец  $Al_2O_3+MgO$ , спеченный методом искрового плазменного спекания, данные рентгеноструктурных исследований.

Перечень разделов ВКР:

1 Обзор литературы по проблеме.

2 Оборудование и методы проведения исследований.

3 Исследование и объяснение магнитных свойств кластерных частиц с помощью структурного моделирования.

Перечень графического материала: презентационный материал.

Руководитель

Л. И. Квеглис 18.01.21

подпись, дата

проф., д-р физ.-мат. наук

должность, ученая степень

Л. И. Квеглис

инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению

И. Н. Макаров 18.01.21

подпись, дата

И. Н. Макаров

инициалы, фамилия