

Федеральное государственное автономное  
Образовательное учреждение  
Высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Политехнический институт  
Кафедра Материаловедения и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ / В. И. Темных

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

Направление 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

**Возникновение ферромагнетизма в карбидах алюминия**

Научный руководитель

\_\_\_\_\_

*(подпись, дата)*

Л. И. Квеглис

Выпускник

\_\_\_\_\_

*(подпись, дата)*

М. А. Шлапунов

Нормоконтролер

\_\_\_\_\_

*(подпись, дата)*

Л. А. Свечникова

Красноярск 2021

## РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа по теме «Возникновение ферромагнетизма в карбидах алюминия» содержит (67 страниц печатного текста, 29 рисунков, 10 таблиц, 8 формул и 58 ссылок на литературные источники). Нумерация формул, таблиц, и рисунков ведется по главам и пунктам. Общие выводы приведены в конце работы.

Проведен обзор литературы по проблеме, исследование ферромагнетизма, проведение рентгеноструктурного анализа, изучение магнитных свойств.

Целью данной работы является установление причины появления ферромагнитных свойств в сплавах карбида алюминия.

В связи с этим поставлены следующие задачи данной работы:

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- 1 Сделать анализ литературных данных.
- 2 Исследовать структуру и магнитные свойства образцов, содержащих карбиды алюминия  $Al_4C_3$  и  $Al_4C_6$ .
- 3 Выявить взаимосвязь между кристаллической и электронной структурами образцов, содержащих карбиды алюминия.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
1 Обзор литературы по проблеме .....	5
1.1 Сведения о карбидах алюминия .....	5
1.2 Получение карбида алюминия .....	5
1.3 Первые попытки получения карбида алюминия .....	10
1.4 Особенности карбидов алюминия .....	11
1.5 Быстрый и энергоэффективный синтез слоистого карбида $Al_4C_3$ .....	13
1.6 Ферромагнетизм в наночастицах $Al_2O_3$ .....	27
2 Образцы и методы их исследования .....	30
2.1 Метод растровой электронной микроскопии .....	30
2.2 Рентгеновские исследования .....	32
2.3 Метод магнитных крутящих моментов .....	36
2.4 Метод спекания порошков .....	38
3 Исследовательская часть .....	41
3.1 Эксперимент по импульсному току и созданию давления .....	41
3.2 Эксперимент сканирования электронным пучком .....	42
3.3 Опыт рентген-фотоэлектронного спектра .....	42
3.4 Опыт рентген-фотоэлектронного спектра после травления .....	44
3.5 Теплота образования и теплоемкость $Al_4C_3$ .....	51
4 Электронная структура различных кластеров и намагниченность .....	55
4.1 Методы расчетов электронной структуры .....	55
4.2 Структурная модель карбида алюминия для $Al_4C_3$ , $Al_4C_6$ .....	57
4.3 Электронные спектры и их обсуждение .....	59
4.4 Эксперименты намагниченности .....	60
4.5 Выводы .....	61
Заключение .....	62
Список использованных источников .....	63

## ВВЕДЕНИЕ

Карбидные соединения алюминия широко используются в автомобильной и авиационной промышленности, в пиротехнике для достижения эффекта искр. Можно использовать в качестве абразива в режущих инструментах. Карбид алюминия приблизительно такую же твердость как топаз. Используется в качестве химического реагента для определения содержания трития в воде.

Карбидные соединения алюминия образуются при взаимодействии углерода и углеродсодержащих соединений с алюмооксидными фазами. Они входят в состав многочисленных керамических, огнеупорных, абразивных материалов в качестве как полезных, так и вредных структурообразующих фаз. Эти обстоятельства в равной мере стимулируют выявление закономерностей фазообразования, формирования и стабилизации межфазных границ в оксидно-углеродных, оксидно-карбидных системах с целью создания высоких функциональных свойств в алюмооксидных и оксикарбидных материалах.

В настоящее время проблема, связанная с возникновением карбидов в алюминиевых сплавах, ведет не только к потерям алюминия, но и вызывает появление на поверхности подины тонкого карбидного слоя с большим сопротивлением току, что связано с дополнительным падением напряжения. Присутствие  $Al_4-C_3$  на поверхности угла улучшает также смачиваемость последнего расплавленным алюминием, чем способствует проникновению металла в поры и трещины катодных блоков, разрушая их.

Можно задать вопрос: «Откуда же все-таки берется магнетизм в карбидных соединениях алюминия?», на что можно получить следующий ответ: структура определяет свойства вещества, а электронные состояния, определяют структуру. Электронные состояния в атомах могут быть равновесными или возбужденными в зависимости от внешних и внутренних параметров. Данная работа посвящена исследованию электронной структуры и свойств карбидных соединений алюминия.

## 1 Обзор литературы по проблеме

### 1.1 Сведения о карбидах алюминия

Впервые необычное соединение металла с углеродом ( $K_2C_2$ ) получил в 1809 г. знаменитый английский химик Гемфри Дэви. В 1863 г. французский химик Марселен Бертло изучил свойства другого карбида – очень неустойчивого и легко взрывающегося карбида одновалентной меди  $Cu_2C_2$ . В 1878 г. немецкий металлург Ф. Мюллер, растворив образцы стали в разбавленной серной кислоте, выделил карбид железа  $Fe_3C$ . Но только в конце XIX века французский химик Анри Муассан, прославившийся получением фтора, синтезировал многие из этих необычных соединений и изучил их свойства. Он получал карбиды, нагревая до очень высокой температуры смеси древесного угля с разными металлами, их оксидами или карбонатами. Для этого он использовал жар вольтовой дуги в электрической печи собственной конструкции. Также над способом получения карбида алюминия работали советские изобретатели В. Н. Еременко, Я. В. Натанзон и В. Я. Петрищев в 1969 году. Однако и в настоящее время продолжается работа рядом других ученых [1–3].

### 1.2 Получение карбида алюминия

Карбид алюминия имеет химическую формулу  $Al_4C_3$ , внешне представляет собою кристаллы желтоватого цвета. Относится к первой группе карбидов, состав которых соответствует типичным валентностям металлов (имеется исключение – карбид бериллия с формулой  $Be_2C$ ). Как получить карбид алюминия?

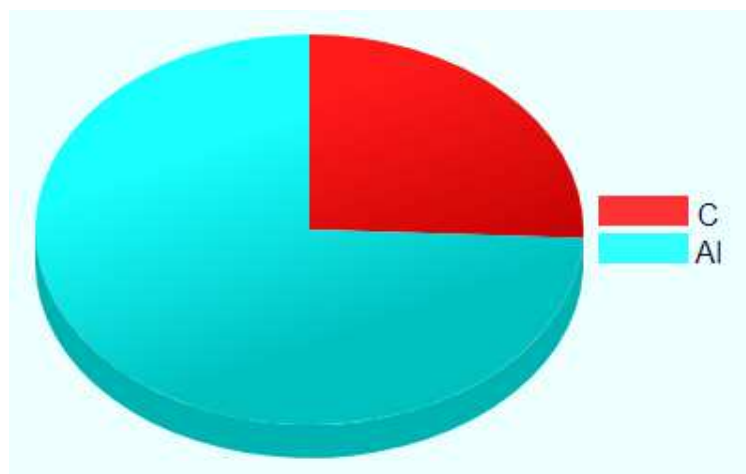


Рисунок 1 – Массовый состав элемента и реакции взаимодействия Al

Легко вступает в реакцию с разбавленными кислотами и водой, образуя метан и, соответственно, либо соль, либо гидроксид. Кстати, воздействие водой на карбид алюминия – один из самых простых способов получения метана в лабораторных условиях (на уроках химии, например). Реакция идет следующим образом:  $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$ .

При сильном нагревании карбид алюминия может реагировать с водородом (восстанавливаясь до чистого алюминия и образуя метан) и кислородом (образуя основной оксид алюминия и углекислый газ). Вступает в реакцию с сильными основаниями, образуя комплексные соли алюминия.

Основной способ получения этого вещества в промышленности – реакция алюминия с углеродом в дуговой электрической печи. Она протекает таким образом:  $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3$ .

Также карбид алюминия образуется при производстве чистого алюминия, поскольку поверхностный слой графитовых электродов при высоких температурах (порядка 1 500–1 700 °С) вступает в реакцию с расплавленным продуктом. Протекание реакции то же:  $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3$ .

Алюминий начинает взаимодействовать с графитом уже при температурах порядка 650 °С, а когда температура достигает порядка 1400 градусов, реакция протекает гораздо энергичнее. Наибольшее количество карбида алюминия образуется, если сырьем служит оксид алюминия (в отличие от

кремнезема, обладающего способностью разлагать образующиеся карбиды). В этом случае, получается смесь, состоящая из металлического алюминия (60–80 % по весу), карбида алюминия 20–35 % и оксида алюминия 3–5 %.

Есть еще способ получения – путем прокаливания основного оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с коксом (C). Реакция идет при очень высокой температуре (порядка 1 800 °C), следующим путем:



При сильном нагревании карбид алюминия может реагировать с водородом (восстанавливаясь до чистого алюминия и образуя метан) и кислородом (образуя основной оксид алюминия и углекислый газ). Вступает в реакцию с сильными основаниями, образуя комплексные соли алюминия.

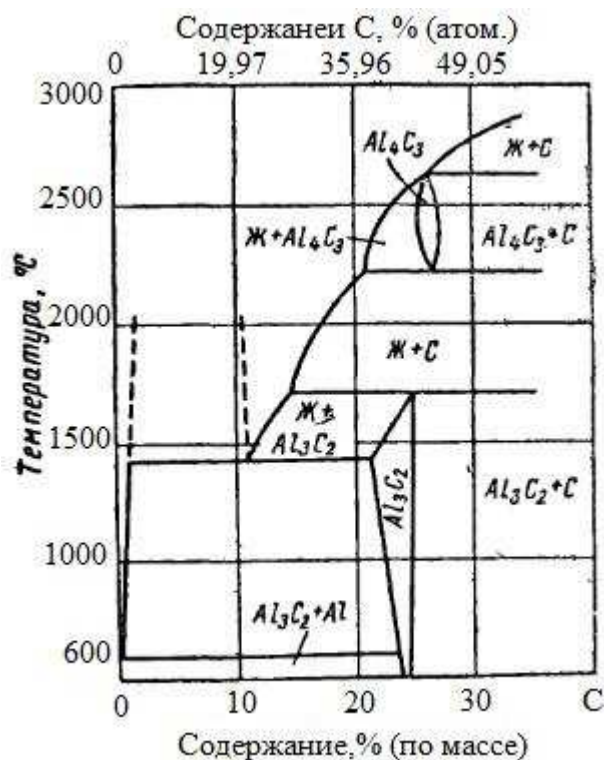


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы сплавов Al–C

Согласно показанной диаграмме на рисунке 2, в системе Al–C существуют два карбида:  $\text{Al}_3\text{C}_2$  и  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Сделано предположение о существовании

карбида  $Al_3C$ . Однако многочисленными исследованиями установлено, что единственный устойчивый карбид в этой системе –  $Al_4C_3$ .

Растворимость углерода в алюминии при температурах 1300–1500 °С составляет 0,02–0,04 %, при температурах 1000–1100 °С она практически равна нулю.

Карбид алюминия  $Al_4C_3$  – желтый порошок. В вакууме при температурах до 1200 °С он устойчив, при температуре 2200 °С возгоняется без плавления.

Масс-спектрографическое исследование газообразного карбида алюминия, находящегося в равновесии с парами алюминия и графита, показало, что при температуре 1800 °С в парах имеются атомы алюминия, молекулы  $Al_2$  и  $Al_2C_2$ , высота пиков масс ионов которых относится как 1050 : 0,1 : 1.

Способность карбида алюминия к диссоциации в вакууме использована для полунепрерывного метода получения чистого алюминия.

Значения теплот образования карбида алюминия, полученные разными авторами, значительно отличаются одно от другого, что связано с трудностью получения карбида, точно соответствующего составу  $Al_4C_3$ .

В работе описан аморфный карбид алюминия, образование которого из компонентов наблюдалось на холодных стенках дуговой печи. Этот карбид термически менее устойчив, чем получаемый обычно синтезом. Он разлагается при температуре 1200 °С и отличается более низкой химической устойчивостью. Определение теплоты образования его показало, что практически совпадает с теплотой образования кристаллического карбида. По-видимому, большая реакционная активность этого карбида связана лишь с большей его дисперсностью.

В работе исследовано карботермическое восстановление окиси алюминия в интервале температур 1400–1900 °С и установлено, что окись алюминия восстанавливается углеродом до карбида  $Al_4C_3$  через промежуточные стадии образования оксикаридов  $Al_4O_4CA_2O_2C$  [4].

Карбид алюминия также был получен нагреванием алюминия с карбидом кальция, восстановлением окиси алюминия с карбидом кальция в дуговой элек-



трической печи, восстановление алюмината натрия углеродом, нагреванием смеси алюминия с углеродом до температуры 2 000 °С, нагреванием расплавленного в угольном тигле алюминия до температуры 1 700 °С. Карбид алюминия образуется в процессах электролиза криолитглиноземных расплавов.

Согласно данным работы, существенную роль при этом играет природа углеродистых материалов, входящих в состав подовых блоков и анодной массы. Авторы работы исследовали влияние различных электродных материалов на продукты взаимодействия их с порошком алюминия в вакууме при температуре 1 000 °С. Ниже приведены результаты исследований свидетельствующие о влиянии происхождения графита на склонность его к карбидообразованию.

Таблица 1 – Склонности к карбидообразованию

Наименование материала	Процентное соотношение
Графит натуральный серый	43,20 %
Графит натуральный черный	33,60 %
Графит искусственный	44,70 %
Термоантрацит	36,20 %
Нефтяной кокс пиролизный	35,30 %
Нефтяной кокс крекинговый	33,18 %
Пековый кокс	44,40 %
Литейный кокс	25,40 %

Наиболее склонны к карбидообразованию искусственный графит, наименее – нефтяной и литейный кокс.

Карбид алюминия ( $Al_4C_3$ ) известен своими абразивными свойствами и устойчивостью к ползучести. Как правило, его получают реакцией алюминия с углеродом в электродуговой печи.  $Al_4C_3$  играет важную роль в производстве некоторых важных структур, таких как структуры, связанные с алмазами, наноструктурные углероды и рост алмазов на нитриде бора и т. д. Кроме того,  $Al_4C_3$  взаимодействует с водой под высоким давлением и выделяет метан. Кроме того, частицы  $Al_4C_3$  используются в качестве тонкой дисперсии в алюминиевом сплаве для упрочнения материала. В алюминиевой матрице частицы  $Al_4C_3$  повышают сопротивление ползучести, особенно с карби-

дом кремния, который широко используется в автомобильной и авиационной промышленности. Для того чтобы улучшить сопротивление ползучести материала, его кристаллическая структура и размер кристаллитов играют важную роль.

### 1.3 Первые попытки получения карбида алюминия

Первые попытки получить алюминий начали предприниматься только в XIX в. Около 1808 г. английский химик Гемфри Дэви попытался провести электролиз глинозема и получил металл, который был назван алюмиумом или алюминумом, что в переводе с латинского означает те самые, давно известные человечеству квасцы. (Кстати, попытаться-то Дэви попытался, но подтвердить теорию практикой так и не смог.)



Рисунок 3 – Карбид алюминия

В 1825 г. датский физик Ханс Кристиан Эрстед впервые в мире получил алюминий из его оксида: смешал глинозем с углем, разогрел смесь и пропустил через нее хлор.

Полученный в результате хлористый алюминий подогрел с амальгамой калия (калий, растворенный в ртути) и получил амальгаму алюминия. Продистиллировав раствор, Эрстед получил несколько небольших слитков не совсем

чистого алюминия. Ученый сообщил об открытии и прекратил эксперименты, потому что выяснить, что за металл был получен, тогда так и не удалось.

#### 1.4 Особенности карбидов алюминия

Карбид алюминия имеет необычную кристаллическую структуру, состоящую из чередующихся слоев  $Al_2C$  и  $Al_2C_2$ . Каждый атом алюминия координирован с 4 атомами углерода, образуя тетраэдрическое расположение. Атомы углерода существуют в 2 различных связывающих средах; один – деформированный октаэдр из 6 атомов Al. Другой – искаженная тригонально-бипирамидальная структура из 4 атомов Al при 190–194 пм и пятого атома Al при 221 пм. Прочие карбиды также имеют сложную структуру.

Карбид алюминия гидролизуется с выделением метана. Реактивное горячее изостатическое прессование (опрокидывание) при около 40 МПа соответствующих смесей Ti,  $Al_4C_3$  графита, в течение 15 часов при 1300 °C дает преимущественно однофазные образцы  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ , 30 часов при 1300 °C дает преимущественно однофазные образцы  $Ti_2AlC$  (Карбид алюминия титана).

В связи с тем, что карбиды алюминия обладают ферромагнетизмом – то на это надо обратить особое внимание, т.к. они приносят значительные сбои в ведение технологического процесса, проявление которых проявляется в недостаточной диагностике, недостоверности данных и ошибочности прогноза по получению какой-либо продукции.

Кроме того,  $Al_4C_3$  является важной фазой для композитов с металлической матрицей на основе алюминия. Недавно некоторые авторы сообщили о его использовании в качестве подкрепления. Однако образование  $Al_4C_3$  наиболее широко связано с серьезным ухудшением свойств композитов. Например,  $Al_4C_3$  может образовываться на границе раздела матрица/арматура во время обработки, растворяя армирующих элементов и вызывая охрупчивание. И последнее, но не менее важное:  $Al_4C_3$  является полупроводниковым материалом, и может использоваться в электронных компонентах, таких как

диоды. Для того, чтобы контролировать стабильность фазы и условия синтеза, необходимо доскональное знание термодинамических свойств твердого  $Al_4C_3$ . Его теплота образования, теплоемкость при постоянном давлении и энергия Гиббса интенсивно изучались в течение последних 120 лет, но неожиданно полученные экспериментальные значения обнаруживают большие расхождения. Действительно, стандартная теплота образования, полученная с помощью различных экспериментальных методик, включающих множество калориметрических методов, основанных на сжигании, кислотном растворе и прямой реакции, а также анализ 2-го / 3-го закона измерений давления пара показывает большой диапазон значений, изменяющихся от  $-0,187$  до  $-0,363$  эВ/атом [5–7].

#### **1.4.1 Общефизические свойства карбидов**

Наряду со многими другими соединениями элементов таблицы Менделеева, карбиды имеют определенную гамму свойств, обуславливающих их востребованность в строительной, промышленной и горнодобывающей сферах деятельности.

К категории важнейших общих качеств, которыми характеризуются все промышленные карбиды, можно отнести следующие.

1 Высокие показатели твердости — в сравнении с чистыми элементами их карбиды отличаются значительно большей твердостью, что делает возможным применение в различных промышленных сферах. Так, одними из самых твердых веществ считаются вольфрамовые карбиды (9 из 10 баллов по шкале Мооса, используемой для определения твердости минералов).

2 Более высокая  $T^\circ$  плавления в сравнении с аналогичным показателем соответствующих чистых металлов и неметаллических карбидообразующих элементов.

3 Сопротивляемость коррозионным воздействиям и негативному влиянию атмосферных факторов.

4 Высокая степень теплопроводности и термостойкости.

#### 1.4.2 Способность к гидролизу

Многие карбидные соединения реагируют с  $H_2O$ . Некоторые (наприм., карбид Ca) – гидролизуются сразу, без дополнительных операций, иные – только в контакте с водяным паром, разогретым до температур свыше 1 000 °С (наприм., в случае с карбидом Si – до 1 850 °С). Способность к реагированию при этом обуславливается характером атомарных связей. В результате взаимодействия карбидов с водой могут быть образованы те или иные углеводороды вследствие диффузии водорода из  $H_2O$  с углеродом, содержащимся в карбиде.

Предугадать состав получаемых углеводородов (возможно образование предельных и непредельных композиций), вполне реально, учитывая валентность углерода, который содержится в составе исходного вещества

Так, в составе молекулы карбида кальция  $CaC_2$  содержится ион углерода  $C^{2-}$ . Следовательно, существует возможность реакции присоединения к нему двух положительно заряженных ионов водорода, в результате чего будет происходить выделение ацетилена  $C_2H_2$ . Аналогичным путем из алюминиевого карбида  $Al_4C_3$  станет выделяться метан  $CH_4$ . Почему именно метан, а не, как, вроде бы, должно случиться, пропан  $C_3H_8$ , ведь ион углерода в данном случае имеет отрицательный потенциал  $2-$ ? Ответ не сложен: предельное количество атомов H определяют формулой  $2n+2$ , где n – показатель количества атомов C [8].

#### 1.5 Быстрый и энергоэффективный синтез слоистого карбида $Al_4C_3$

$Al_4C_3$  – важное соединение, которое может иметь значительное влияние на прочность и структуру различных материалы.  $Al_4C_3$  имеет слоистую ромбоэдрическую структуру. Структура ( $R\bar{3}m$ ), состоящая из чередующихся

$Al_2C$  и  $Al_2C_2$  слои.

Карбид алюминия часто возникает как нежелательный продукт разложения, который может иметь значительные негативные последствия на композитах  $SiC - Al$  и углеродном волокне. Фактически, синтез  $Al_4C_3$  часто является нежелательным следствием других процессов таких как процесс Холла – Эру. Было обнаружено, что он оказывает положительное влияние на системы сплавов, такие как  $Al-SiC-Al_4C_3$ ,  $Al-Al_3Ti-Al_4C_3$  и т. д. Дисперсия мелких частиц  $Al_4C_3$  упрочняют некоторые сплавы  $Al$  и покрытие  $Al$ , поверхности из сплава с  $Al_4C_3$  могут повысить износостойкость металла значительно.  $Al_4C_3$  является отправной точкой для роста множества структурно родственных соединений и материалы, такие как алмазные ( $Al_2O_3-Al_4C_3-AlN$ ) сростания.  $Al_4C_3$  также может служить шаблоном для проектирования микроструктуры, такие как наноразмерные углеродные атомы. Сам наноструктурированный карбид оказался потенциально полезный функциональный материал с одномерными нанопроводами  $Al_4C_3$  выступая в качестве эмиттеров холодных электронов с многообещающей автоэлектронной эмиссией производительность [9].

Благодаря глобальному стремлению улучшить экологические показатели крупномасштабная промышленность, ключевым направлением исследований стала исследование альтернативных методов синтеза и обработки снизить потребление энергии и снизить уровень загрязнения. Предыдущие работы показал, что время реакции в твердом состоянии можно сократить на порядки величины, переключившись с обычного нагрева на процессы микроволнового (MW) нагрева. Ранее мы показали, что использование микроволн может облегчить синтез карбидов в течение второй временной шкалы. Микроволны особенно хорошо подходят для синтеза и обработки карбидов, причем углерод выступает как в качестве исходного материала, так и в качестве микроволновая печь [10].

Дальнейшие преимущества обработки MW – это возможности предложено получить доступ к новым и метастабильным материалам и рационализировать

взаимодействие твердых тел с электромагнитными полями. Развитие микроволнового синтеза в растворе был более быстрым, учитывая проблемы, связанные с однородностью и масштабированием в твердотельном синтезе MW и обработка материалов. Развитие твердотельных микроволновых печей дизайн процесса требуется как для разработки фундаментальное понимание того, как микроволновые реакции приступить к проектированию оборудования, оптимизированного для химических реакции. Здесь мы сообщаем о первом успешном синтезе карбид алюминия  $Al_4C_3$  с использованием микроволн. Синтез можно выполнить за 30 минут, используя простой многомодовый резонаторный (ММС) реактор. Комбинация порошковой рентгеновской дифракции (PXD), рамановской спектроскопии, термического анализа и сканирующей электронной микроскопии (SEM) подтверждает, что мы можем производить высококристаллический, безоксидный ромбоэдрический  $Al_4C_3$ .

Карбид алюминия может быть синтезирован из элементов в реактор ММС за 30 минут. Синтезы зависели от приложили мощность и время реакции, и потребовали использования герметичная среда в вакууме как показано на рисунке 1. После реакции образцы гранул были чрезвычайно твердыми, и когда измельчение давало тонкий желто-коричневый порошок. PXD-паттерн продукт, синтезированный в молекулярной массе, показан на рисунке 2. По мере того, как время идет от нуля (исходные реагенты) до 30 минут, оно можно наблюдать появление отражений, связанных с карбидной фазой и снижение интенсивности отражения от реагентов. Никакая другая фаза не появляется в закономерности предполагают отсутствие стабильных наблюдаемых промежуточных продуктов. Окончательная картина показывает, что по существу однофазный  $Al_4C_3$  может быть синтезированы в минутных масштабах времени. Есть еще один отражение в порошковой картине изделия при  $2\theta \sim 27^\circ$ , что можно отнести к отражению (200) от графита. Учитывая отсутствие каких-либо отражений от Al, предлагается, что графитовое отражение исходит от оставшегося сенсора. Это предположение было подтверждено термогравиметрическим анализом (ТГА) (демонстрирующим потерю веса после нагревания на воздухе при 1 000 °C) и последующий PXD, который показал, что

избыток графит был утерян (т. е. отсутствие отражения (200)) и не указали никаких доказательств окисления  $Al_4C_3$ . Нет очевидного аморфная составляющая обнаружена из фона в порошковые дифрактограммы до или после ТГА эксперимент. Подобные эксперименты ТГА, проведенные с Ar или N<sub>2</sub> (нагрев до 1 000 °C) и последующий XRD не показали никаких доказательств окисления или нитридации карбида (или действительно какого-либо прочие изменения). Эти наблюдения согласуются с сообщением о температуре разложения  $Al_4C_3$  при гораздо более высоких температура (2 150 °C), где графит и насыщенный углеродом расплав наблюдаются как продукты [11].

Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии на рисунке 4, показывают образец ММС, который говорит, что продукт существует как хорошо сформированный гексагональные кристаллиты микронного размера обычно 5 мкм или более. Данные EDX подтвердили, что только алюминий и углерод присутствуют (57,2 (1) ат. % Al, 42,8 (1) ат. % C) и не показывают следов кислорода или азота через образцы.

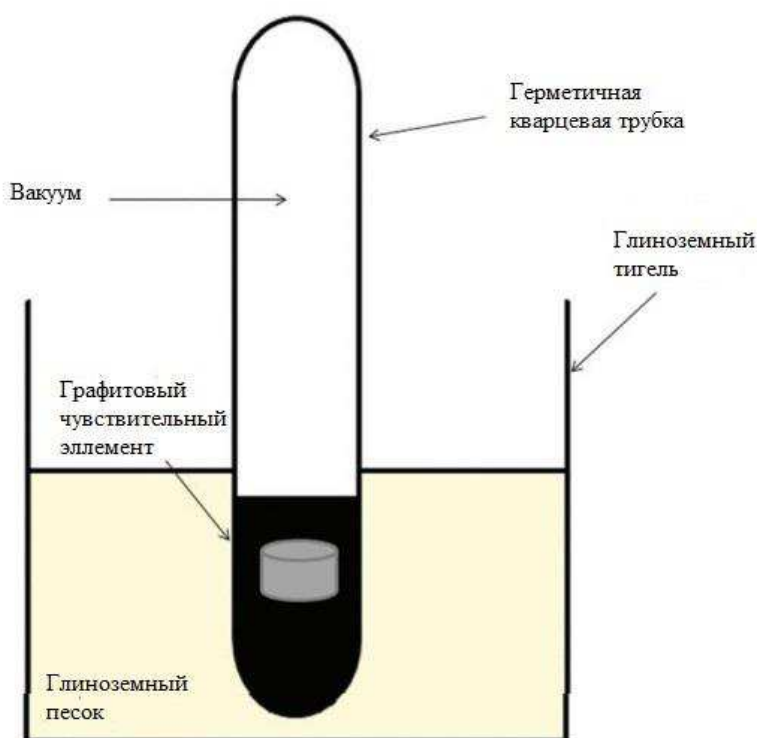
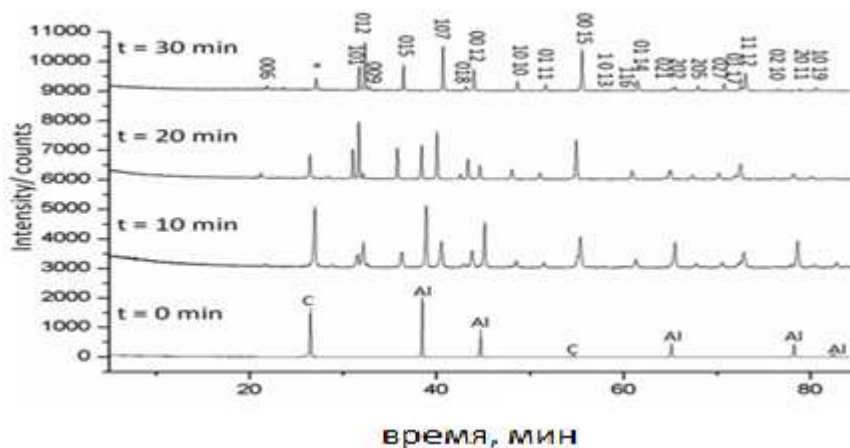
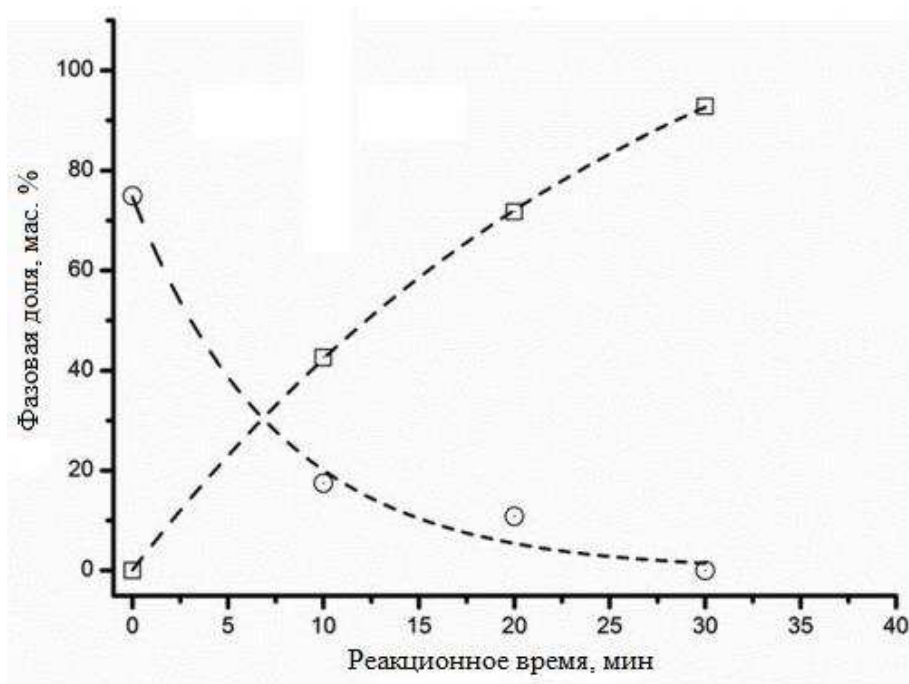


Рисунок 4 – Схема установки реакции





а



б

Рисунок 5 – Экспериментальные данные образцов:

а – образец *PXD Exsitu* реакции Al + C после 0, 10, 20 и 30 мин в реакторе ММС.

Звездочкой обозначен графит (002) отражение; б – фракции очищенных фаз Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (светлые квадраты) и Al (светлые кружки) против времени реакции

Это поведение может быть аппроксимировано сигмоидальным ростом и экспоненциальным затуханием первого порядка соответственно (полосы ошибок лежат в пределах ширины символов графика).

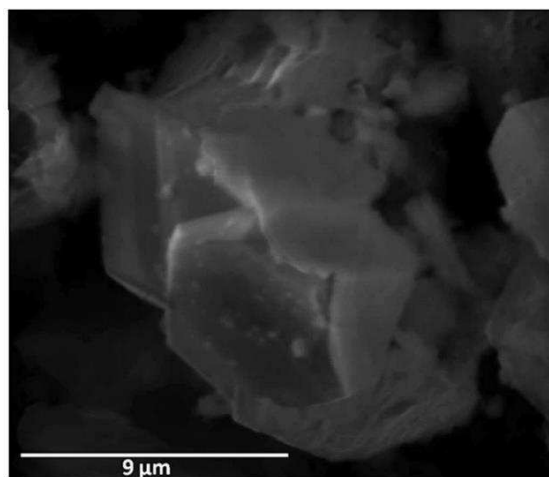


Рисунок 6 – ЭМ-микроструктура частиц  $Al_4C_3$  в микронах [12]

Таблица 2 - Кристаллографические данные для  $Al_4C_3$

Наименование и измерение	Данные
Химическая формула	$Al_4C_3$
Кристаллическая система	Ромбоэдрическая
Космическая группа	$R\bar{3}m$
Показатель преломления	2,7 (5)
Объем /АЗ, м <sup>3</sup> /моль	241,276 (9)
Количество связей	3
Вес, г моль	143,96
Плотность $\rho$ / г · см	2,972
Кол-во данных	6195
Кол-во параметров	23
Плавление, °С	2100
Кипение (разложение), °С	2200
Энтальпия, кДж/моль	-209
Теплоемкость, Дж/(моль · К)	116,8

Уточнение Ритвельда по лабораторным данным *PXD* (таблица 2, рисунок 7) подтвердили ромбоэдрическую структуру  $Al_4C_3$  на основе слоев атомов алюминия с вкраплениями атомов углерода, расположенных в обычном порядке укладки.  $Al_4C_3$  можно рассматривать как плотноупакованную структуру атомы алюминия с подрешеткой межузельного углерода изображенного на рисунке 5. Плотноупакованная структура представляет собой смесь гексагональных и кубические плотноупакованные слои. Джеффри и Ву описывают структуру  $Al_4C_3$ , которая состоит из структурных элементов  $[Al_2C_2]$  и  $[Al_2C]$ .

В случае единиц  $[Al_2C_2]$  атомы углерода занимают тригонально-бипирамидальные пустоты, а атомы металлов гексагонально уложены друг на друга. 26 единиц  $[Al_2C]$  атомы углерода занимают октаэдрические междоузлия, а атомы Al образуют ССР слоев. 26 атомов Al лежат в гексагональных слоях с... АВ АВ... переключение последовательности укладки на... АВ С В... при  $z = 0, 1/3$  и  $2/3$ . Следовательно, последовательность укладки металлических слоев для элементарной ячейки представляет собой АВ АВ С А В С В С, как показано на рисунке 5а. Утонченная решетка параметры хорошо согласуются с более ранними исследованиями  $Al_4C_3$ , а расстояния связи были близки к тем, о которых сообщалось ранее с расстояниями Al – С в диапазоне 1,927 (3) – 2,187 (3) Å. и расстояний Al – Al в диапазоне 2,676 (2) – 2,968 (1) [13].

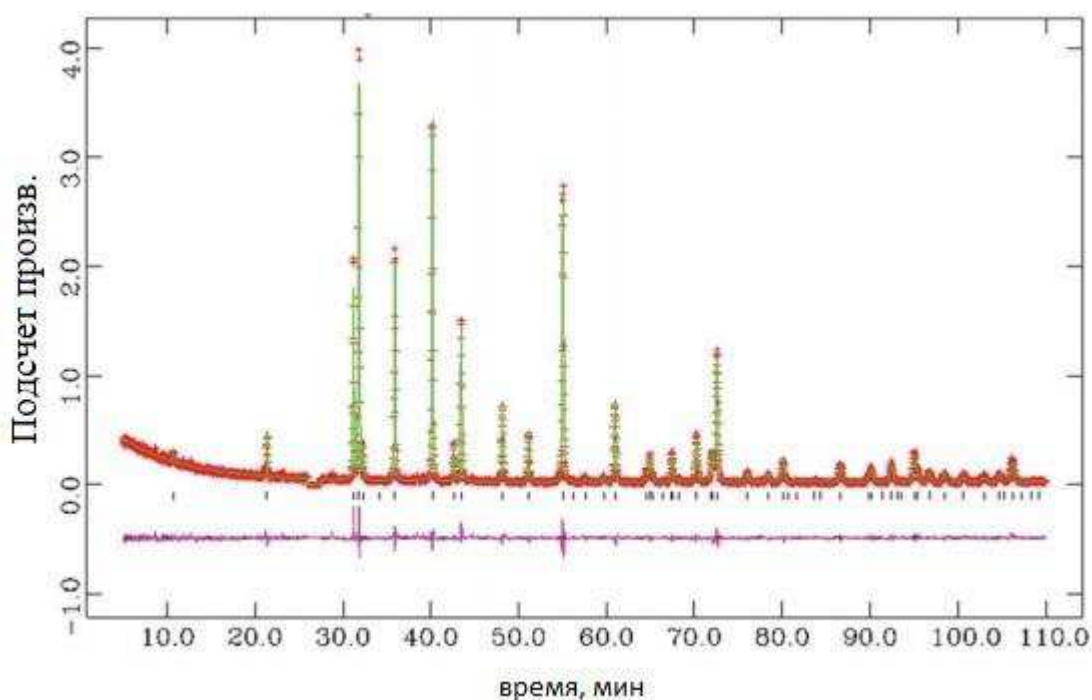


Рисунок 7 – Данные XRD для карбида алюминия

Наблюдаемые (плюсы), расчетные (сплошная зеленая линия) и разница (сплошная фиолетовая линия) график профиля для уточнения Ритвельда относительно порошка Данные XRD для карбида алюминия. Отметки обозначают дифракцию  $Al_4C_3$ . пики. Отражение графита при  $2\theta \sim 27^\circ$  было исклю-

чено из обзора уточнения [14].

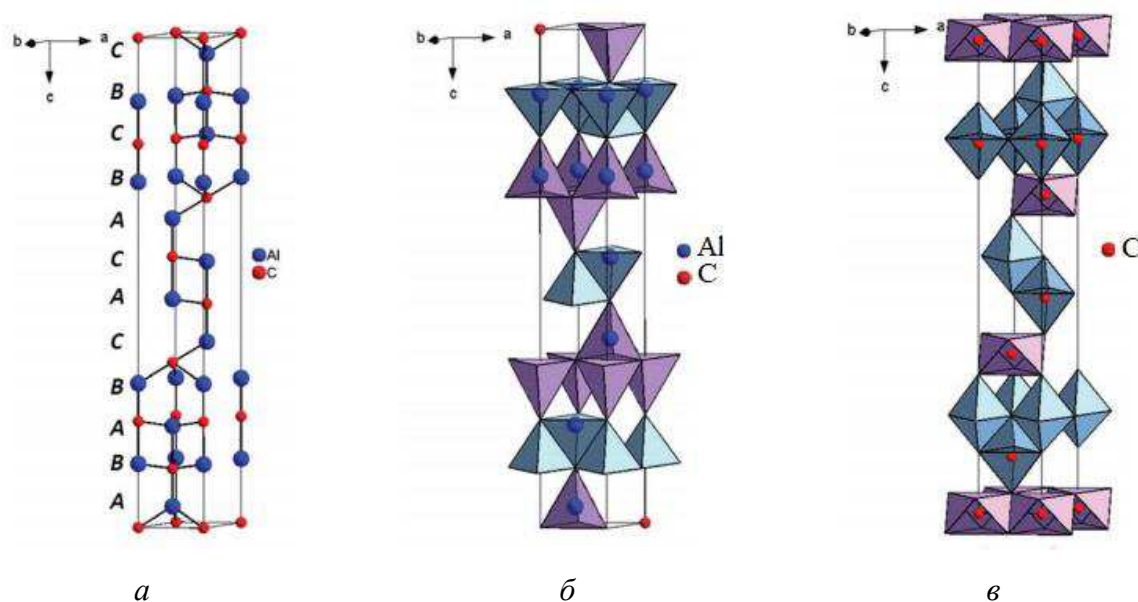


Рисунок 8 – Кристаллическая структура  $\text{Al}_4\text{C}_3$ : *a* – в виде шара и палочки показаны связи Al–C; *б* – в виде многогранного представления, показывающего слои Al–центрированные тетраэдры; *в* – в виде многогранного представления, показывающего двойные слои C–центрированных тригональных бипирамид и одиночные слои C – центрированные сжатые октаэдры [15]

Экспериментальные и расчетные рамановские спектры  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в 2011 году изображены показаны на рисунке б, это спектры синтезированного на СВЧ  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Рамановский спектр был получен из отдельные частицы  $\text{Al}_4\text{C}_3$  разделены в образце при Рамановский микроскоп. Спектр состоит из шести полосы, которые близко соответствуют тем, о которых сообщалось ранее (Таблица 3). Нет никаких доказательств наличия полос углерода в записанные спектры; полосы для неупорядоченных (D) и упорядоченных (графит; G) углерод ожидается при  $1\,350\text{ см}^{-1}$  и  $1\,590\text{ см}^{-1}$  для соответственно. Кроме того, нет полос для другие Al-содержащие разновидности, такие как различные полиморфы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и, следовательно, рамановская спектроскопия будет поддерживать дифракционные доказательства того, что единственный продукт микроволновых реакций это  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

При рассмотрении причин эффективности микроволновая реакция, по-

лезно рассмотреть способ, которым реагенты будут взаимодействовать с приложенным полем MW. Было бы можно ожидать, что и алюминий, и графит будут нагреваться в основном через механизм проводимости [16]. Графит хорошо известен как очень эффективный поглотитель микроволн с высокой.

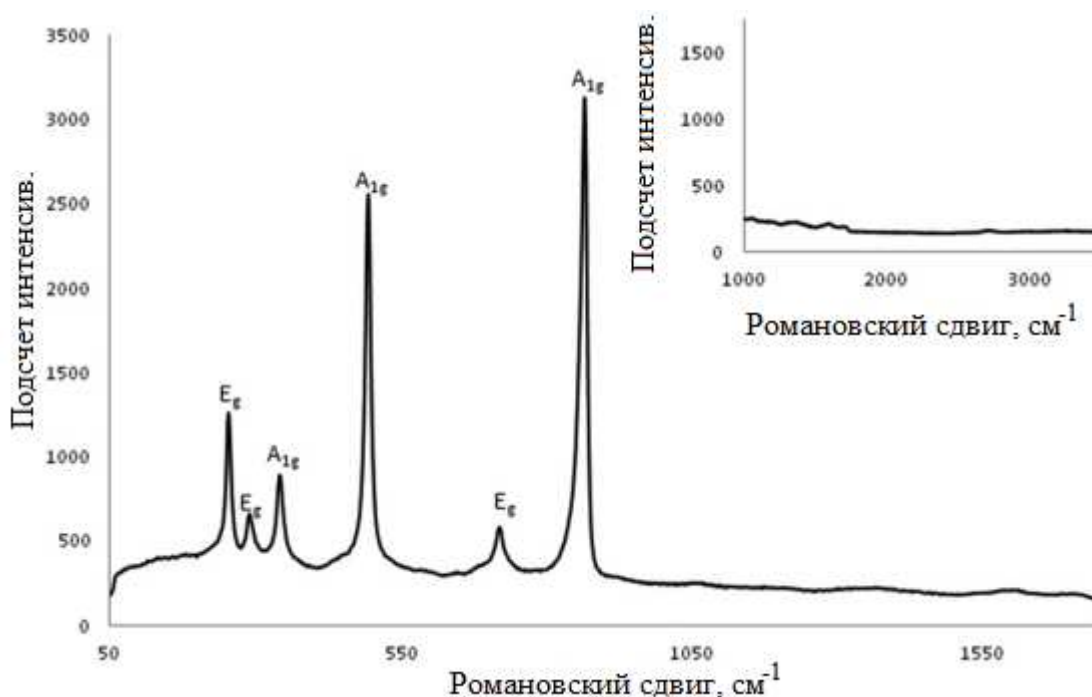


Рисунок – 9 Рамановский спектр Al4C3, показывающий шесть характеристических полос карбида и отсутствие углеродных полос D и G (вставка)

Таблица 3 – Рамановские сдвиги карбидной фазы и приписанные им режимы симметрии

Рамановский сдвиг / $\text{см}^{-1}$	Режим симметрии
252,85	Eg
288,65	Eg
340,86	A1g
493,00	A1g
718,22	Eg
864,40	A1g

Диэлектрические потери, достигающие температуры выше 1 000 °C в меньше 2 мин. 32 Поведение алюминия как проводящего металла, ( $\sigma = 3,5 \times 10^7 \text{ см м}^{-1}$ ), однако можно было бы ожидать, что это будет очень в зависимо-

сти от размера частиц. По мере того, как микроволны проникают дальше в материал, как напряженность поля, так и плотность мощности будут падают экспоненциально. Таким образом определяется глубина проникновения  $D_p$ , как расстояние в материале, на которое падает поток мощности до  $1/e$  от начального значения: [17]

$$D_p = \frac{\lambda_0 \sqrt{\varepsilon'}}{2\pi \varepsilon''}, \quad (2)$$

где  $D_p$  – глубина проникновения;

$\lambda_0$  – длина волны микроволнового излучения;

$\varepsilon'$  – диэлектрическая проницаемость;

$\varepsilon''$  – диэлектрические потери.

Проникновение глубина Al должна быть 1,7 мкм (для микроволн 2,45 ГГц при 20 °С). Таким образом, для крупных частиц размеры можно было бы ожидать высокой отражательной способности на поверхности, что приводит к эскалации высоких поверхностных напряжений. В нашей предыдущей работе, в системах М–С (где М = W, Mo, Nb и Ta), а общее поведение при взаимодействии этих систем с микроволн. Такое поведение рационализированный с учетом тангенса угла потерь,  $\tan \delta (= \varepsilon''/\varepsilon')$ , который описывает способность материала (при определенной температуре и частоте) поглощать микроволновую энергию и рассеивать тепло. Изначально энергия поглощается угольным приемником (тангенс угла потерь до 2,95; ср. тангенс угла потерь для воды 0,118, при 2,45 ГГц и 298 К), то при повышении температуры диэлектрические свойства смеси реагентов достигают оптимального значения, где  $\tan \delta$  максимально. С этого момента образование продукта идет быстро, а реакция самоограничивается.

Учитывая, что  $Al_4C_3$  считается единственной фазой в равновесной фазовой системе Al–C и, действительно, никакая другая фаза наблюдается с помощью *PXD*, постулируется, что механизм реакции прост, связанный с прямым сочетанием элементов. Однако это только через зондирование про-

цесс образования карбида на месте, что любые промежуточные этапы в реакции, скорее всего, будут идентифицированы. Такое понимание требует разработки приборов для анализа на месте для выполнения эксперименты с временным разрешением [18].

Обычно  $Al_4C_3$  получают путем прямой карбонизации или методы карботермического восстановления – карбонизации карбид может быть получен взаимодействием стехиометрических количеств алюминия и графита между 1 250–1 500 °С при температуре потоком аргона или сочетанием оксида алюминия и графита под аналогичные условия при 1 900 °С. Оптическая пирометрия предлагает удобный бесконтактный метод измерения температуры без возмущающее микроволновое поле. Однако, учитывая герметичность трубки с конфигурацией реакции, показанной на рисунке 1, оказалось невозможным получить действительные значения температуры с помощью этого метода. Принимая во внимание температуры, обычно требуемые в обычных получение  $Al_4C_3$  из элементов, сочетающихся с наблюдение за размягчением кварцевого реакционного сосуда в наших экспериментов, можно предположить, что температура в микроволновые реакции здесь должны намного превышать 1 000 °С. Без сомнения, практическая подготовительная процедура будет упрощены (и в конечном итоге станут более рентабельными в увеличенные процессы), если бы синтез карбида мог быть осуществлен на воздухе (как мы достигли при получении MB SiC из элементов). Несмотря на наличие углерода в большом избытке, микроволновые реакции в условиях открытой трубки приводили к образованию фазовых смесей  $Al_2O_3$ ,  $Al_2OC$ ,  $Al_4O_4C$  и  $Al_4C_3$ . Возможно, это неудивительно, так как требование инертной среды также необходим для синтеза  $Al_4C_3$  с помощью обычных процессов нагрева. Причины преимущественного образования оксиды и оксикарбида в таких условиях, вероятно, могут быть объясняется реакционными процессами, которые могут происходить в присутствии кислорода (таблица 3). Чрезвычайно высокие значения энтальпии и свободной энергии Гиббса для оксидной и оксикарбидной фаз решительно подтверждают соблюдение требований к бес-

кислородной среде. Более того, наблюдается появление оксикарбидной фазы  $Al_2OC$  в богатой углеродом среде, что также можно объяснить твердофазная реакция, приведенная ниже (уравнение (3)) [19]. Потребуется анализ газа, чтобы проверить природу газообразные побочные продукты.



Относительная стабильность фаз оксида алюминия и оксикарида алюминия, указанных выше, не только объясняет сложность получения  $Al_4C_3$  из элементов в воздухе, но также способствует проблемы, связанные с синтезом  $Al_4C_3$  посредством карботермального восстановления – науглероживания оксида алюминия (уравнение (4)). Обычно такие для процессов требуется температура реакции выше 1 800 °C [20].



В идеале, процесс, использующий богатый землей глинозем в качестве исходный материал при меньших затратах энергии на путь синтеза, управляемый микроволнами, был бы привлекательным. В контексте однако термодинамические проблемы, связанные с уравнение (3) ( $\Delta H$  больше или равно 2 000 кДж моль<sup>-1</sup>), складываются из плохие диэлектрические свойства глинозема.

Для сравнения также показаны энтальпия и свободная энергия Гиббса образования  $Al_4C_3$  [21].

Таблица 4 – Характерные соединения  $Al_2OC$ ,  $Al_2O_3$  и  $Al_4O_4C$  при 298,15 К

Фаза	Реакция	$\Delta H / \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta G / \text{кДж моль}^{-1}$
$Al_2OC$	$2Al + CO = Al_2OC$	- 634,96	- 641,09
$Al_2O_3$	$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$	- 1675,69	- 1690,88
$Al_4O_4C$	$Al_2O_3 + 3C = Al_2O_4C + 2CO$	- 2314,32	- 2343,25
$Al_4C_3$	$2Al + 3C = Al_4C_3$	- 206,90	- 232,95



С диэлектрической постоянной  $\epsilon'$  и диэлектрические потери  $\epsilon''$  равны 9,1 и 0,004, соответственно, хотя глубина проникновения глинозема намного превосходит алюминия (10 м против 1,7 мкм), тангенс угла потерь порядка величины ниже. Следовательно, только при повышенной температуре  $Al_2O_3$  начинает эффективно нагреваться в микроволновом поле. Эти факторы являются убедительным аргументом в пользу одномодового резонатора (*SMC*) микроволновый синтез, в котором плотность мощности в пределах образец можно контролировать более эффективно. Предыдущие эксперименты показали, что реакции образования карбидов самозавершение и обход, например, проблемы с Тепловой взлетно-посадочной полосы в оксидных исходных материалах, таких как оксид алюминия. Разработка таких процессов *SMC* будет предметом наших будущие исследования [22–23].

### 1.5.1 Экспериментальный синтез и его характеристика

Стехиометрические количества порошков алюминия (*SigmaAldrich*, (99,9 %)) и графит (*SigmaAldrich*, < 20 мкм, синтетический) (молярное соотношение 4: 3, типичная масса 0,5 г) измельчали в ступке и пестиком в течение 10 минут. Сухие измельченные порошки прессовали в пресс-форме для таблеток 8 мм (*MedwayOptics*, 5 тонн, 10 мин) без использования связующего. Пеллеты закладывались в графит (действующий как токоприемник МВ) диаметром 10 мм кварцевую трубку, которую затем вакуумировали и герметизировали. Синтез эксперименты проводились в многомодовом СВЧ-резонаторе. реактор (*Sharp R272WM*, 800 Вт, 2,45 ГГц), в котором поле микроволн отображалось итеративно с использованием графита.

Продукты были охарактеризованы с помощью PXD (*PANalyticalXpertMPD*, излучение  $Cu\ K\alpha_1$ ; собираются в течение 1–12 ч в диапазоне  $5 < 2\theta < 85$  с размером шага  $0,0167^\circ \pm 2\theta$ ) и данные, используемые для идентификации фазы продукта (по сравнению с базой данных ICDD PDF с помощью программы *PANalyticalXpertHighScorePlus*). Структуры уточняли

методом Ритвельда против *PXD*. данные (собранные в течение 12 часов в диапазоне  $5 \leq 2\theta / ^\circ \leq 110$  с размер шага  $2\theta = 0,0167^\circ$ ) с использованием программ *GSAS* и *EXPGUI*. Уточнения по Ритвельду были выполнены с использованием ранее описанной ромбоэдрической структуры  $R\bar{3}m Al_4C_3$  в качестве стартовой модели. Фон (смоделирован с использованием смещенного Функция Чебышева; функция 1 в *GSAS*), масштабный коэффициент, нулевая точка и параметры ячейки уточнялись в начальных циклах. Ширина пиков и коэффициенты профиля (форма пика моделировалась с использованием функции псевдо-Войта; функция формы пика 2 в пределах *GSAS*) и изотропные температурные факторы были впоследствии изысканный. Наблюдаемое отражение (200) от графита ( $27^\circ 2\theta$ ) был исключен из профиля, так как включение этой примеси фазовый пик вызвал расхождение уточнения. В противном случае все уточнения плавно сходились в заключительных циклах. Мы не находим доказательства включения кислорода в сыпучий материал или в образуют дополнительные оксидные фазы. Это подтверждается данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, которые подтверждают, что присутствуют только алюминий и углерод. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на гравиметрическом анализаторе *TA Instruments Q500*. Образцы нагревали в платиновых сковородах от температуры окружающей среды до  $1000^\circ C$  со скоростью  $10^\circ C \text{ мин}^{-1}$ , с массой образец, записанный как функция температуры. Измерения переносились в воздухе с потоком Ar и потоком  $N_2$  соответственно.

Рамановские данные были собраны при комнатной температуре с использованием Система конфокального микроскопа *HoribaLabRAM* с длиной волны 532 нм зеленый лазер. Дырочная диафрагма 50 мкм, решетка 600 г / мм<sup>-1</sup> был использован детектор синапсов ПЗС. Морфология образца и состав были изучены с помощью SEM (*Hitachi* Микроскоп *S4700*, ускоряющее напряжение 20 кВ). Оксфорд Спектрометр *Instruments X-act* был подключен к этому микроскопу для анализа EDX. Калибровка прибора производится с помощью Программное обеспечение для анализа *INCA EDX* (Cu использует

ся для всех калибровок измерения), а программное обеспечение также позволяет выбирать области для анализа и определения измерений параметры.

Таким образом, карбид алюминия высокой чистоты был синтезирован в короткие сроки (для сравнения: требуется 12 часов при 1 500 °С). Применяемая микроволновая мощность и атмосфера, в которой проводится реакция, являются ключевыми переменными в синтез карбида в отсутствие оксидов или оксикарбидов. Уменьшение подаваемой мощности означает, что реакция либо (1) не будет продолжаться, либо (2) будет неэффективной с неполной конверсией исходных материалов. *PXD* и Раман спектроскопия подтверждает образование карбидной фазы и указывают на то, что могут быть получены продукты высокой чистоты. Структура  $Al_4C_3$  подтверждена уточнением Ритвельда. против данных *PXD* и не показывает существенных отличий от этих карбида, полученного традиционным способом. СЭМ показала, что фаза существует в виде гексагональных кристаллитов микронного размера и *EDX*-анализ подтвердил, что только алюминий и углерод настоящее время. Ожидается, что эта легко реализуемая экспериментальная методология может быть применена к формированию других более сложные карбидные материалы на основе слоистой структуры из  $Al_4C_3$ . В конечном итоге будет интересно наблюдать, как состав, кристаллохимия и микроструктура могут контролироваться с помощью параметров микроволнового синтеза и в какой степени можно влиять как на структурные, так и на функциональные свойства [24–27].

## 1.6 Ферромагнетизм в наночастицах $Al_2O_3$

Магнитные свойства наночастиц нескольких немагнитных оксидов, таких как  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ , полученные химическими методами, были исследованы после надлежащей характеристики различными физическими методы. Ниже мы кратко опишем результаты этой учебы [28].

Лучший пример поверхностного ферромагнетизма – это наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (размер 3 нм), где валентность Al может быть только 3+ (рисунок 10), на котором (a) – намагниченность с поправкой, (b) - без поправки на диамагнетизм ядра, (c) – объемный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  демонстрирует диамагнитное поведение. Ферромагнетизм в этом оксид можно было увидеть даже при 390 К, что указывает на то, что материал имеет температуру Кюри (Тс) намного выше, чем комнатная температура.

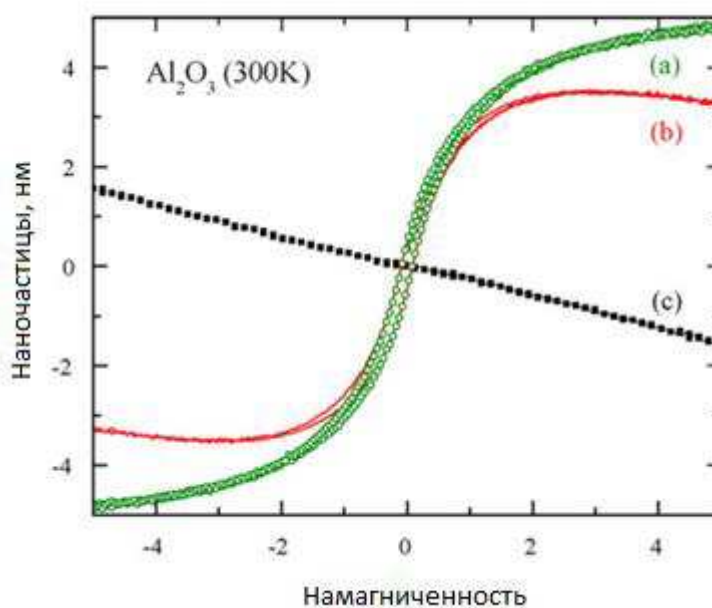


Рисунок 10 – Кривые магнитного гистерезиса при комнатной температуре наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Поскольку объемный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диамагнитен ферромагнетизм наночастиц должен иметь свое происхождение в поверхность. Это предположение согласуется с наблюдением что намагниченность выше около 3 000 Э – это намагниченность диамагнитного материала, как показано кривой (a) на рисунке 10. Видно Из кривой (б) видно, что после вычитания диамагнитного вклада из ядра частиц намагниченность равна близок к насыщению на уровне 5 000 э. Хотя мы предполагали дефекты кислорода как общий источник магнитного момента на поверхность, теоретические исследования показали, что катион вакансии могут вызывать магнитные моменты в простых *sp* оксиды. Мы наблюдали ферромаг-

нетизм при комнатной температуре в наночастицах других оксидов, таких как ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO и SnO<sub>2</sub>, а их соответствующие объемные образцы диамагнитны. Поскольку кислородные и катионные вакансии обычно встречаются в оксидах, мы предполагаем, что ферромагнетизм является универсальной характеристикой оксидов металлов – наночастицы [29–32].

## 2 Образцы и методы их исследования

### 2.1 Метод растровой электронной микроскопии

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) предназначена, в первую очередь, для получения увеличенных изображений объектов вплоть до суб-нанометровых размеров. Как следует из названия, изображение исследуемых объектов в РЭМ, формируется в результате сканирования образца сфокусированным пучком электронов (пучком первичных электронов), последовательно точка за точкой. При этом при взаимодействии электронного пучка с материалом/поверхностью исследуемого объекта происходит возбуждение большого количества разнообразных сигналов (рис. 11).

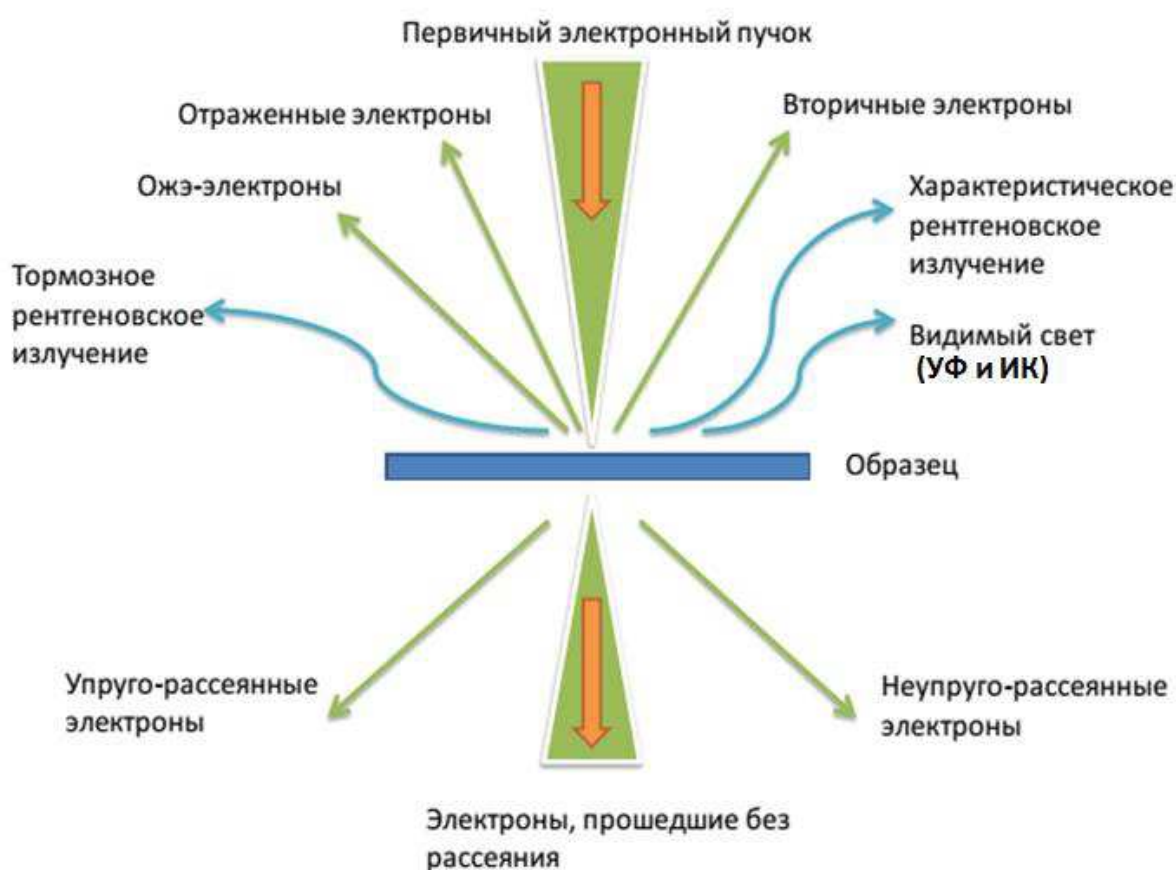


Рисунок 11 – Многообразие сигналов, возникающих в результате взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца

Детектируя, любой из возбуждаемых сигналов можно построить карту распределения интенсивности (микрограмма) этого сигнала. Результаты, полученные посредством, использования разных детекторов позволяют производить всестороннее исследование и сформировать представление об исследуемом объекте [33].

### **2.1.1 Требования к образцам РЭМ**

Для проведения исследований методом РЭМ объекты должны отвечать ряду требований. Во-первых, исследуемые объекты должны иметь подходящий размер, ограниченный сверху размерами шлюза рабочей камеры и быть устойчивыми к облучению пучком электронов с дозой около  $10^3$  мкКл/см<sup>2</sup>. Во-вторых, поскольку исследования проводятся в вакуумной камере, образцы должны быть стабильны и не возгоняться/испаряться при давлении  $10^{-4}$  Па. Наконец, исследуемые образцы не должны способствовать избыточному накоплению заряда, спровоцированного электронным пучком, другими словами, удельное сопротивление материала образца не должно превышать величину  $10^4$  Ом/см. Для работы с непроводящими или плохо проводящими образцами возможно использование газонапускного компенсатора заряда, покрытие поверхности образцов тонкими проводящими плёнками (см. рисунок 12, б) и работа в режиме низкого ускоряющего напряжения или низкого вакуума. Каждый из этих методов имеет как свои достоинства, так и недостатки [34].

### **2.1.2 Детектирование вторичных электронов**

Вторичные электроны (ВЭ) – электроны исследуемого материала, получившие от электронов пучка (первичные) энергию достаточную для преодоления потенциального барьера и способные покинуть его. Основная часть ВЭ выходит с глубины до 10 нм, т. е. область генерации сигнала минимальна,

а пространственное разрешение максимальное.

*а) Секторальный детектор вторичных электронов*

Изображения, полученные в режиме регистрации вторичных электронов (ВЭ) детектором Эверхарта-Торли, более всего схоже с изображениями, получаемыми в оптической микроскопии при боковом освещении образца (см. рисунок 12, *а*). Это явление носит название светооптической аналогии в электронной микроскопии и значительно упрощает интерпретацию полученных изображений. Сигнал ВЭ чувствителен к морфологии поверхности исследуемого объекта, а также тонким моноатомным покрытиям, в том числе и загрязнениям, способным значительно изменить работу выхода для электронов по сравнению с материалом подложки.

*б) Внутрилинзовый детектор вторичных электронов*

Главной особенностью, как следует из названия, является его расположение. Это позволяет собирать большую часть сигнал ВЭ, что, в свою очередь, значительно увеличивает чувствительность. Требования к образцам при этом заметно повышаются, кроме того, здесь уже нельзя игнорировать углеродные загрязнения, возникающие в результате сканирования электронным пучком, что приводит к значительному уменьшению максимального времени экспозиции [35].

## **2.2 Рентгеновские исследования**

Рентгенофазовый метод позволяет определить фазовый состав исследуемого материала. Так как каждая фаза обладает собственной определенной кристаллической решеткой, следовательно, характеризуется определенным набором межплоскостных расстояний. Поэтому для определения фазового состава, достаточно полученную рентгенограмму, представляющую собой ряд межплоскостных расстояний, сравнить со стандартными табличными значениями. Совпадения (в пределах ошибки эксперимента) опытных и табличных значений относительной интенсивности линий, позволяет однознач-



но идентифицировать присутствующую в образце фазу. Если в образце присутствует фаза, межплоскостные расстояния которой отсутствуют в специальной литературе, или в международной базе *ASTM*, то можно попробовать расшифровать дифракторамму используя теоретические представления о структуре этой фазы и опираясь на формулу Вульфа-Брегга (5):

$$2d_{HKL}\sin\theta = n\lambda, \quad (5)$$

где  $d_{HKL}$  – межплоскостное расстояние;

$\theta$  – угол скольжения (брегговский угол);

$n$  – порядок дифракционного максимума;

$\lambda$  – длина волны.

Задача определения фазового состава может быть решена для любого поликристаллического вещества независимо от типа его кристаллической решетки. В то же время определение размеров и формы элементарной ячейки поликристаллического вещества возможно далеко не во всех случаях.

Из формулы Вульфа-Брегга (5) следует,

$$dhkl/n = 1/2\sin\theta. \quad (6)$$

Поскольку  $\lambda$  (длина волны характеристического излучения, в котором получена рентгенограмма) величина известная, то задача определения межплоскостных расстояний  $dhkl/n$  сводится к нахождению углов  $\theta$  для всех линий рентгенограммы, при этом обычно рассматривается только первый порядок дифракционного максимума  $n = 1$ .

На рисунке 13 приведены наборы межплоскостных расстояний ( $hkl$ ) для нескольких распространенных кристаллических решеток

Исследование фазового состава образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра фирмы «*Bruker*» *Advance D8* в  $\text{CuK}\alpha 1$  монохроматизированном излучении с длиной волны  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Обработка по-

лученных спектров осуществлялась на ЭВМ [36].

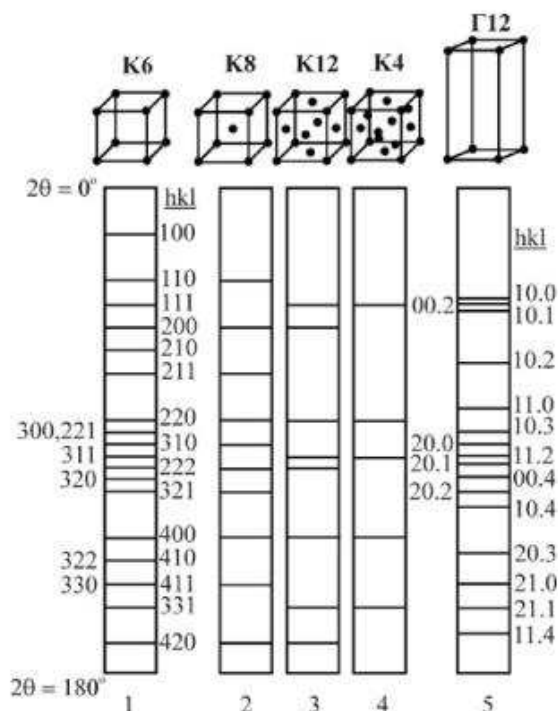


Рисунок 12 – Наборы межплоскостных расстояний ( $hkl$ ) для различных типов кристаллических решеток: 1 – примитивная кубическая; 2 – ОЦК; 3 ГЦК; 4 – структура алмаза; 5 – гексагональная компактная [37]

### 2.2.1 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)** – полуквантовый спектроскопический метод исследования элементного состава, химического и электронного состояния атомов, на поверхности изучаемого материала. Он основан на явлении внешнего фотоэффекта. Спектры РФЭС получают облучением материала пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от их энергии связи. Исследуемые электроны эмитируются по всей глубине проникновения используемого мягкого рентгеновского излучения в исследуемый образец (обычно порядка 1 мкм, что очень много по сравнению с размерами атомов и молекул). Однако, выбитые рентгеновскими квантами электроны силь-

но поглощаются исследуемым веществом настолько, что эмиттированные на глубине около  $100 \text{ \AA}$  они уже не могут достичь поверхности, испуститься в вакуум и, соответственно, быть детектированными прибором. Именно поэтому методом РФЭС можно собрать информацию о самых верхних (около 10–30) атомных слоях образца без информации об его объеме. Поэтому РФЭС незаменим, как метод анализа и контроля в ряде отраслей таких, как полупроводниковая индустрия, гетерогенный катализ, и т. д.

РФЭС – метод анализа поверхности, который может быть использован для анализа химического состояния материала как в его первоначальном состоянии, так и после некоторой обработки, например скола, разреза или очистки в воздухе или сверхвысоком вакууме для исследования внутреннего химического состава образца, облучения высокоэнергетическим пучком ионов для очистки поверхности от загрязнений, нагрева образца, чтобы изучить изменения вследствие нагревания, помещения в атмосферу реактивного газа или раствора, облучения ионами с целью их внедрения, облучения ультрафиолетовым светом [38].

Поскольку для возбуждения фотоэмиссии используется излучение с известной длиной волны, энергия связи испускаемых электронов может быть найдена по уравнению, следующему из закона сохранения энергии:

$$E_b = E_{\text{photon}} - (E_k + \varphi), \quad (6)$$

где  $E_b$  — энергия связи электрона;

$E_{\text{photon}}$  — энергия возбуждающего фотона;

$E_k$  — фиксируемая в эксперименте кинетическая энергия электрона,

$\varphi$  — работа выхода спектрометра.

## 2.3 Метод магнитных крутящих моментов

Исследование зависимости намагниченности от угла поворота магнитного поля, определяли методом крутящих моментов в торсионном магнитометре (рисунок 13). Принцип метода заключается в измерении зависимости вращающего момента, действующего на образец, от направления намагниченности насыщения относительно оси легкого намагничивания (ОЛН). Исследуемый образец, подвешенный на вертикальной упругой нити, помещают во внешнее постоянное магнитное поле  $H$ , направленное под углом  $\Psi$  относительно ОЛН пленки (рисунок 14, *a*).

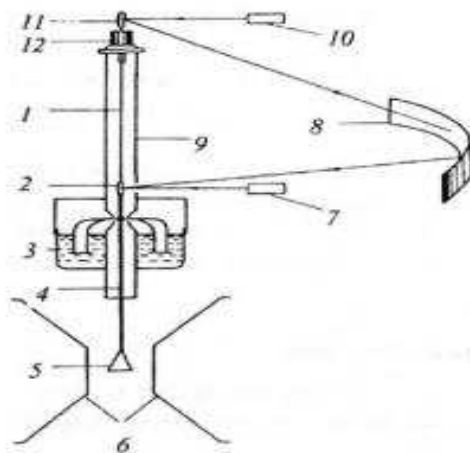


Рисунок 13 – Схема устройства торсионного магнитометра: 1 измерительная нить; 2,11 – зеркала; 3 – демпфер; 4 – стеклянный стержень; 5 – держатель образца; 6 – наконечники электромагнита; 7, 10 – осветители; 8 – шкала; 9 – труба; 12 – головка тензометра

Намагниченность составляет угол  $\theta$  с направлением поля  $H$ . Практически в крутильном магнитометре исследуемый образец, подвешенный на вертикальной торсионной нити, помещают во внешнее магнитное поле и измеряют угол закручивания нити при различной ориентации поля относительно образца. Для определения изменения положения образца служит комбинация зеркал с отчетной шкалой. Проводя измерения с поворотом поля на угол  $360^\circ$

с шагом  $5^\circ$ , строят зависимости крутящего момента от угла поворота внешнего поля в координатах крутящий момент  $L$  – угол поворота  $\theta$  внешнего поля (рис. 14, б). Таким образом, измеряют угол закручивания нити при различной ориентации поля относительно образца.

В сильном магнитном поле (6 кЭ) намагниченность ориентируется почти по полю, и если в образце имеется ось легкого намагничивания, то он будет стремиться повернуться так, чтобы эта ось оказалась как можно ближе к направлению спонтанной намагниченности, что и вызывает закручивание.

Крутящий момент можно определить по формуле (7).

$$L = M \cdot H \cdot \sin\theta, \quad (7)$$

где  $L$  – крутящий момент;

$H$  – внешнее магнитное поле;

$M$  – намагниченность образца;

$\theta$  – угол вращения магнитного поля относительно образца, подвешенного на стеклянной нити. Чувствительность метода составляет  $\sim 3$  нТл.

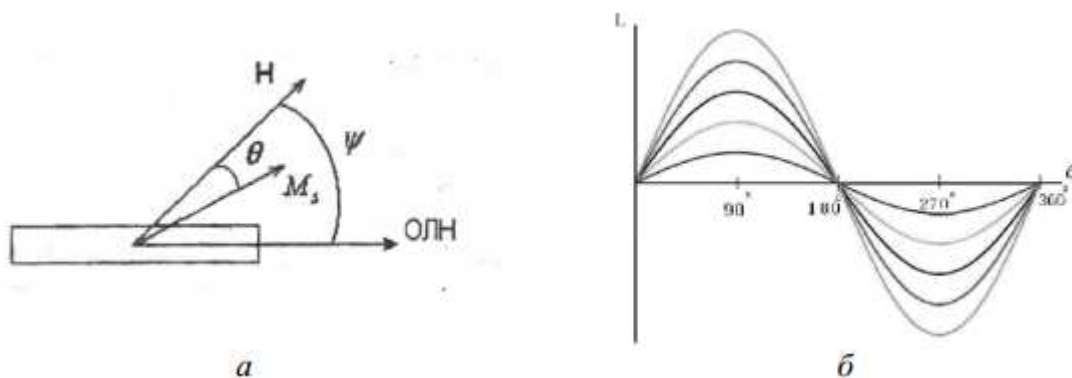


Рисунок 14 – Определение крутящего магнитного момента: *a* – схема расположения образца и магнитного поля; *б* – пример зависимости крутящего момента  $L$  от угла поворота  $\theta$  внешнего поля относительно тонкой пластинки из однородного магнитного материала

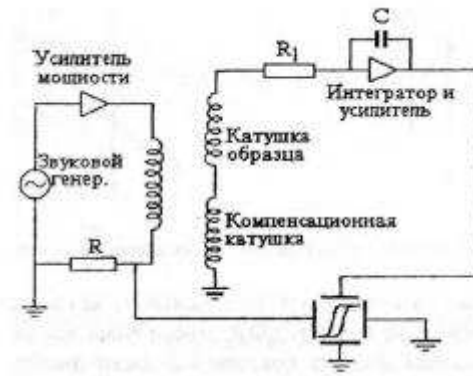


Рисунок 15 – Блок-схема индукционного петлескопа [39]

На образец в виде пластинки или пленки, подвешенный на упругой нити, действует внешнее постоянное магнитное поле  $H$ , направленное под углом относительно оси легкого намагничивания образца. В случае если образец имеет одноосную магнитную анизотропию, то кривая крутящих моментов представляет собой синусоиду (рисунок 14, б) [40–42].

## 2.4 Метод спекания порошков

Синтез шпинели осуществляется за счет диффузии катионов магния ( $Mg^{2+}$ ) через графеноподобную капсулу и его встраивания в решетку оксида алюминия. Данная методика позволяет проводить синтез сложносоставных оксидов с тонким контролем морфологии продуктов реакции. Синтез графеноподобной капсулы на нановолокнах оксида алюминия осуществлялся методом *CVD*, посредством пиролиза этанола при температуре 900 °С. Подробно методика описана в работе [43]. Для формирования плотной капсулы было выбрано время синтеза 120 сек. Реакция проводилась в атмосфере аргона осуществлялся в течение 8 часов при температуре 1 400 °С. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. В качестве источника ионов магния выступала кокс, которым были засыпаны брикеты покрытых графеноподобным углеродом нановолокон оксида алюминия.

На рисунке 16 приведена картина дифракции электронов, полученная

от спеченных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  в углеродной матрице.

Таблица 5 – Наиболее интенсивные рефлексы шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

№	$d, \text{Å}$	$hkl$	$I$
1	2,436	222	100
2	2,021	400	65
3	1,429	440	55
4	1,555	511	45
5	2,858	220	40

Таблица 6 – Сравнение экспериментальных результатов с табличными данными

Экспериментальные результаты			$\text{Al}_2\text{O}_3$	Шпинель $\text{MgAl}_2\text{O}_4$
№	$d(\text{Å})$	$I(\text{отн.})$	$d-I-hkl$	$d-I-hkl$
1	3,4797	45	3,479-45-012	-
2	2,8580	40	-	2,858-40-220
3	2,5508	100	d-I-hkl	d-I-hkl
4	2,43700	100	2,552-100-104	-
5	2,08553	66	-	2,436-100-222
6	2,02000	65	2,085-66-113	-
7	1,74010	34	-	2,021-65-400
8	1,60160	89	1,740-34-024	-
9	1,55540	45	1,601-89-116	-
10	1,42890	55	-	1,555-45-511

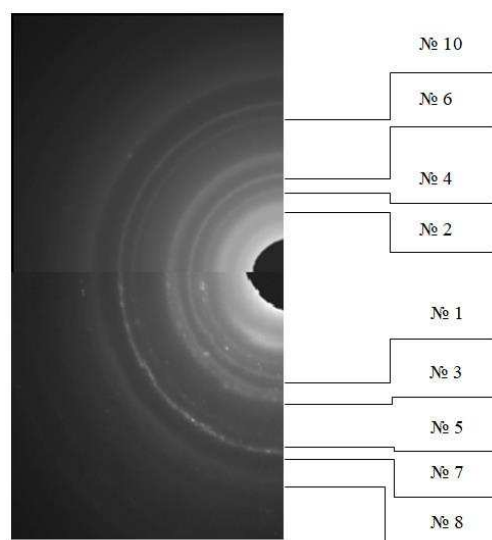


Рисунок 16 – Дифракция электронов спекания порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  [44]

Вывод: из расшифровки дифракции электронов, полученных от спеченного композита следует, что в процессе спекания  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$  в углеродной матрице образуется нормальная шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

### 3 Глава Исследовательская часть

#### 3.1 Эксперимент по импульсному току и созданию давления

Был инициирован СВС процесс и получены плавленные карбиды толщиной до 1–2 мм. Сканируя подложку с порошком под электронным пучком, и используя возможности аддитивных технологий, можно получать трехмерные детали из самых тугоплавких материалов, затрачивая значительно меньше энергии, чем по керамической технологии.

Исходный состав – смесь порошков оксидов магния и алюминия. Между углеродными пуансонами пропускали импульсный ток и создавали давление до 40 МПа. Образцы спекали при различных температурах, создаваемых *insitu* при прохождении импульсного тока. При температуре 1 200 °С получали композиционный материал белого цвета с диэлектрическими свойствами. При спекании образцов при температуре 1 400 °С материал получался темно серого цвета; в результате отжига такого образца на воздухе при температуре 1 500 °С образец становился чёрным, а на его поверхности появлялись выделения белого размером около миллиметра. Образцы исследованы методами (рисунок 17) рентгеноструктурного анализа и магнитометрии. В образцах серого и тёмно-серого цвета были обнаружены магнитные свойства и электропроводимость. Электросопротивление, измеренное на темной поверхности образца, соответствует электросопротивлению графита [45].

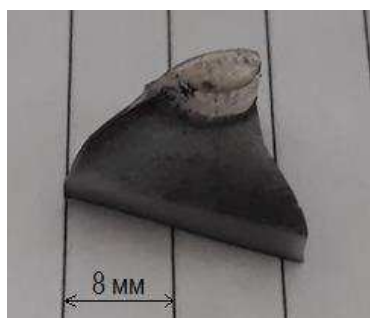


Рисунок 17 – Образец, спечённый при 1 500 °С



### 3.2 Эксперимент сканирования электронным пучком

Были проведены эксперименты по сканированию электронным пучком по поверхности порошка механокомпозита. Порошок механокомпозита помещался в лодочку из графита с внутренними размерами 20\*4\*2 мм. На рисунке 18 представлены образцы смеси порошков оксидов магния и алюминия [46].

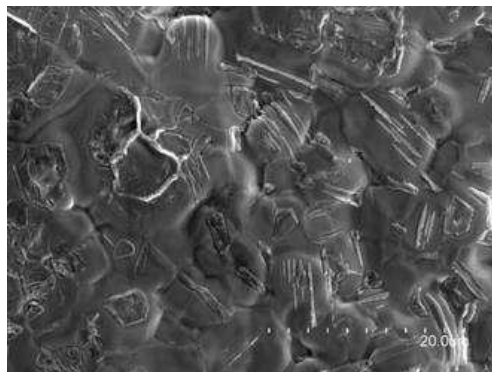


Рисунок 18 – Смесь порошка оксида магния и алюминия плавяного образца

### 3.3 Опыт рентгено-фотоэлектронного спектра

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) получены на фотоэлектронном спектрометре *SPECS* с энергоанализатором *PHOIBOS 150 MCD 9* (Красноярский региональный центр коллективного пользования СО РАН), с использованием монохроматизированного  $AlK\text{-}\alpha$  излучения рентгеновской трубки (1 486,7 эВ). Эти спектры приведены на рисунке 30. Обработка спектров выполнена при помощи программного пакета *CasaXPS*. Поверхностные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам. Разложения спектров высокого разрешения (C 1s, O 1s) проводили после вычитания нелинейного фона по Ширли с использованием максимумов гауссовско-лоренцевской (50 %) формы.

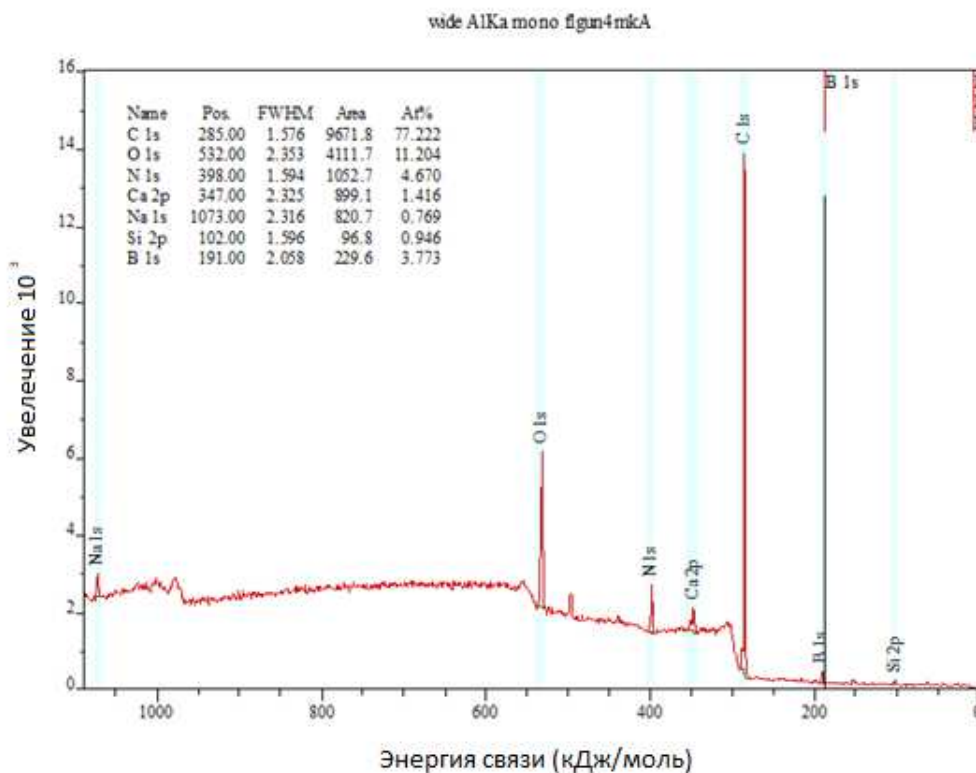


Рисунок 19 – Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Поверхность «черной» области спеченного образца в основном содержит углерод, а также кислород, азот, кальций. Присутствие большинства элементов можно связать с примесями, а отсутствие алюминия и магния говорит о том, что они вошли в химическую связь с другими элементами и имеют иную кристаллическую структуру [47].

### 3.4 Опыт рентген – фотоэлектронного спектра после травления

После ионного травления ионами  $Ar^+$  в течение 24 мин при энергии 2.5 кэВ и ионном токе 20 мкА интенсивность всех линий, кроме углерода, снижается или они удаляются полностью. Линии алюминия по-прежнему отсутствуют. Линия углерода C 1s имеет энергию связи около 284.3 эВ, то есть близкую к графиту (рисунок 20).

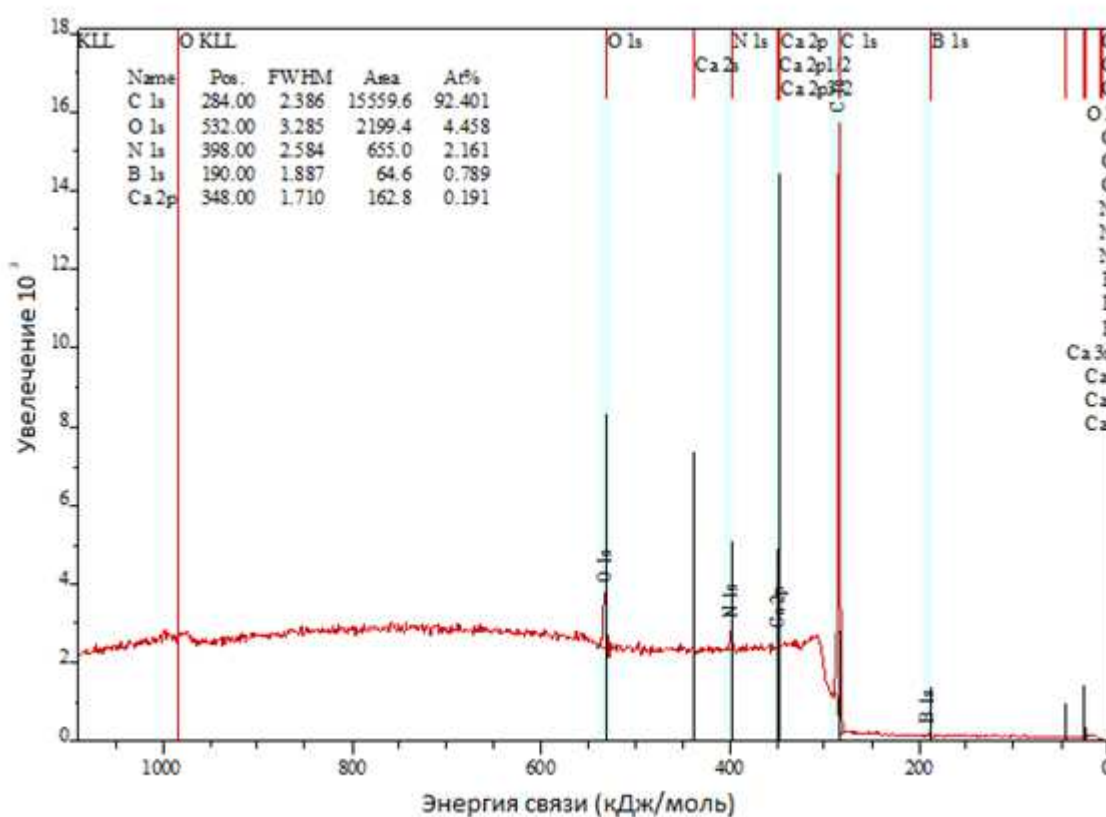


Рисунок 20 – Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии после ионного травления поверхности образца

Можно считать, что поверхность представляет собой, в основном, графит, и имеется значительное количество загрязнений, удаляемых травлением, что подтверждает предположение о примесной природе большинства обнаруженных элементов.

Белая часть образца появляется в результате 30 минутного отжига при температуре 1 580 °C на воздухе.

На рисунке 21 приведены результаты сравнения картин дифракции рентгеновских лучей, полученные на дифрактометре *Bruker*, от темной и светлой частей образца. Здесь синие линии, указывающие совпадения пиков, приведены для наглядности. В таблице 7 приведены результаты расшифровки дифракционных картин, где видно присутствие в образце фазы  $Al_4C_3$ .

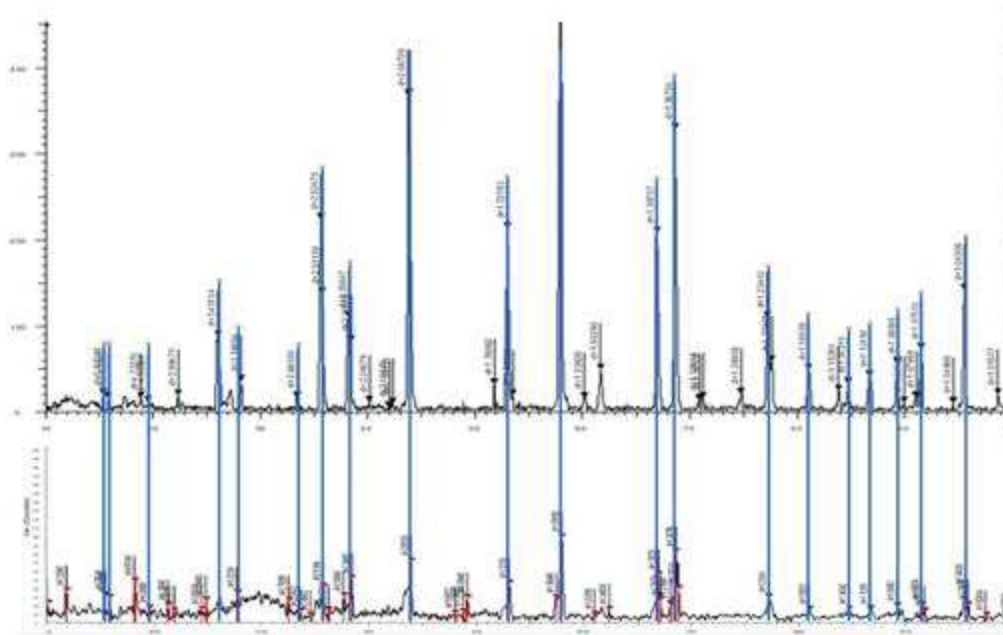


Рисунок 21 – Сравнение картин дифракции рентгеновских лучей, полученных от «темного» и «светлого» участков образца, спеченного и отожженного на воздухе при температуре 1 500 °С

На рисунке 21 и в таблице 7 представлены фрагменты полной расшифровки рентгенограммы образца, спечённого при температуре 1 500 °С, указывающие на присутствие в образце фазы  $Al_4C_3$ .

Таблица 7 - Расшифровка рентгенограммы образца, спечённого при 1 500 °С

Тёмная часть образца		Светлая часть образца		$Al_4C_3$	
$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
		2.76260	25,7	2,8000	100
2.51139	30,5	2.51894	42,6	2,5001	82
		2.48313	14,3	2,4900	4
2.24679	3,0			2,2400	80
2.06729	81,0	2.06355	72,0	2,0800	32
		1.86667	12,8	1,8800	20
1,59162	100,0			1,5992	4
1.53626	3,0	1.51816	9,48	1,5200	20

Фаза  $Al_4C_3$  имеет, согласно таблицам *ASTM*, структуру *hR-21* (параметры  $a = 3,338 \text{ Å}$ ,  $c = 24,996 \text{ Å}$ ), 3d модель которой представлена на рисунке 22а. Такая спираль была предложена в работах.

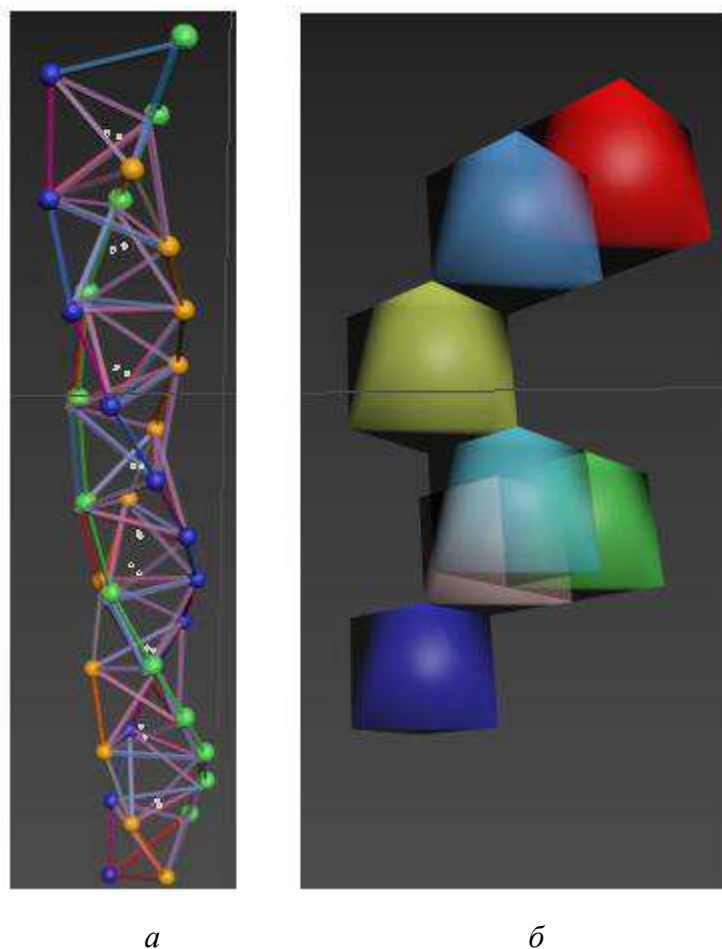


Рисунок 22 – 3d модели: *a* – структуры  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и *б* – структуры шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Спиральная упаковка тетраэдров вдоль вертикальной оси (рисунок 23, *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. Схема такой спирали была предложена в работах. На рисунке 22, *б* представлена структура шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , которая обнаружена нами при полной расшифровке рентгенограммы, представленной на рисунке 32.

Структура  $\text{Al}_4\text{C}_3$  давно обсуждается, но данные о ней противоречивы и недостаточны. Нами предложена структурная модель тетраэдрической плотной упаковки, которая хорошо согласуется с основными экспериментальными данными. Нами установлена связь между появлением намагниченности в образце и появлением дифракционных рефлексов этой структуры. Сравнение

экспериментальных данных с модельными представлениями о структуре  $Al_4C_3$  иллюстрируется с помощью Таблицы 8 (приведён спектр дифракции рентгеновских лучей и таблица ASTM для  $Al_4C_3$ ).

Таблица 8 – Таблица ASTM для фазы  $Al_4C_3$ , красным обозначены межплоскостные расстояния

$d(a)$	$Int$	$h$	$k$	$l$	$d(a)$	$Int$	$h$	$k$	$l$	$d(a)$	$Int$	$h$	$k$	$l$
8,3223	8	0	0	3	1,6675	940	1	1	0	1,3385	84	0	2	7
4,1611	80	0	0	6	1,6644	509	0	0	15	1,3091	7	0	1	17
2,8690	459	1	0	1	1,6350	2	1	1	3	1,3011	83	1	1	12
2,8138	999	0	1	2	1,5992	21	1	0	13	1,2500	28	0	2	10
2,7741	55	0	0	9	1,5478	16	1	1	6	1,2184	5	2	0	11
2,6211	1	1	0	4	1,5174	67	0	1	14	1,1960	1	1	0	19
2,5001	421	0	1	5	1,4416	34	0	2	1	1,1889	1	0	0	21
2,2445	514	1	0	7	1,4345	91	2	0	2	1,1780	1	1	1	15
2,1197	49	0	1	8	1,4069	1	0	2	4	1,1542	5	0	2	13
2,0205	82	0	0	12	1,3872	73	2	0	5	1,1458	1	0	1	20
1,8888	153	1	0	10	1,3872	73	0	0	18	1,1222	19	2	0	14
1,7846	21	0	1	11	1,3728	2	1	0	16	1,0905	22	2	1	1

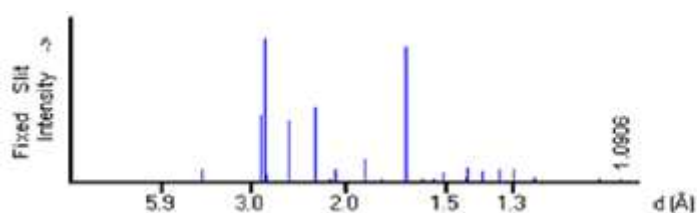


Рисунок 23 – Модель фазы  $Al_4C_3$

На рисунке 24, б приведена схема октаэдрической спирали, представляющей структуру шпинели  $MgAl_2O_4$ , атомы которой связаны с фазой  $Al_4C_3$  по схеме, представленной на рисунке 24. В такую структуру хорошо вписывается представление о строении  $MgCO_3$  и  $CaCO_3$ , наличие которых также подтверждено дифрактометрией. Здесь видно, что с каждым атомом углерода

из крайнего тетраэдра  $hR-21$   $Al_4C_3$  совмещается три атома кислорода. Таким образом, треугольник  $CO_3$  (рисунок 24, *а*, *б*) деформируется, но кислород сохраняет связь с одним атомом либо кальция, либо магния, образуя пару тетраэдров. На рисунке тонкими линиями наглядно показаны деформированные тетраэдры.

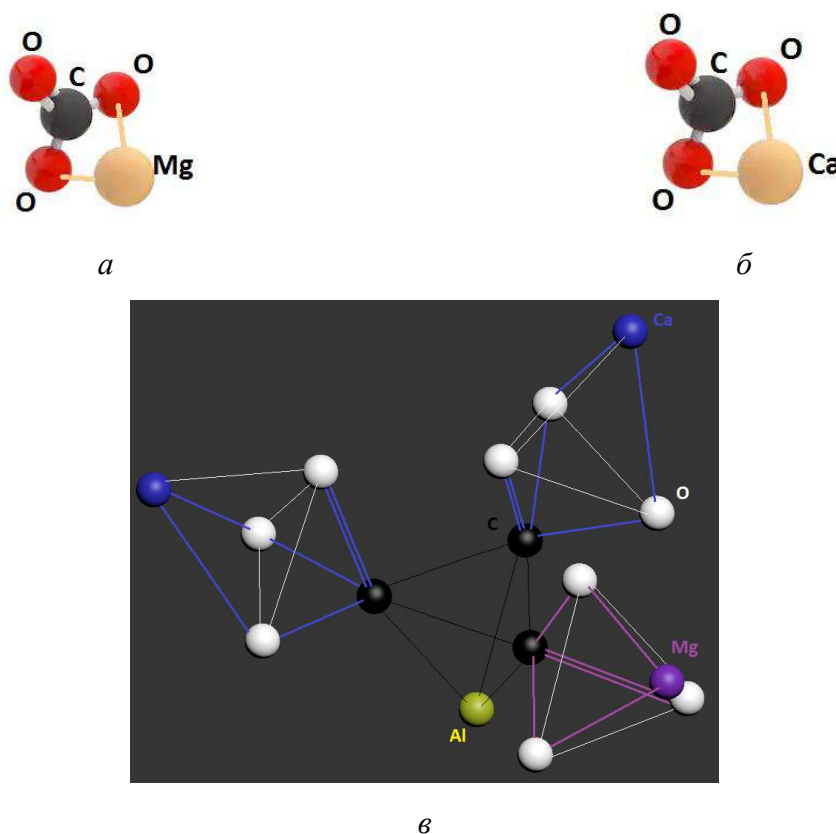


Рисунок 24 – Возможное совмещение структур: *а* –  $MgCO_3$ ; *б* –  $CaCO_3$ ; *в* –  $Al_4C_3$

Расчеты плотности электронных состояний методом рассеянных волн для структуры  $Al_4C_3$  в модели спин-поляризованных электронов показали появление намагниченности, величина которой качественно подтверждена экспериментально ( $0,58 \mu V$ ), результаты представлены в таблице 9. Образец темного цвета оказался магнитный, о чем свидетельствуют кривые крутящихся моментов на рисунке 35. Намагниченность в образце появляется благодаря тому, что атомы в структуре  $Al_4C_3$  смещены в междоузлия и имеют координаты, выраженные иррациональными числами. Такие смещенные

атомы имеют возбужденную электронную структуру, приводящую к появлению нескомпенсированных магнитных моментов и результирующей намагниченности в образце, который не содержит магнитных атомов [48].

Таблица 9 - Результаты расчетов плотности электронных состояний, проведенные для кластеров  $Al_4C_3$  разными методами

Метод	$Al_4C_3$
	$\mu_{ср}, \mu B$
<i>DFT/PBE</i>	0.58
<i>DFT/PZ</i> , $E_{cutoff} = 10 Ry$	0.32

На рисунке 25 представлена кривая крутящих моментов, свидетельствующая о присутствии магнитных свойств в образцах, содержащих фазу  $Al_4C_3$ . На рисунке 27 показано сравнение экспериментальных данных с модельными представлениями о структуре  $Al_4C_3$  [49].

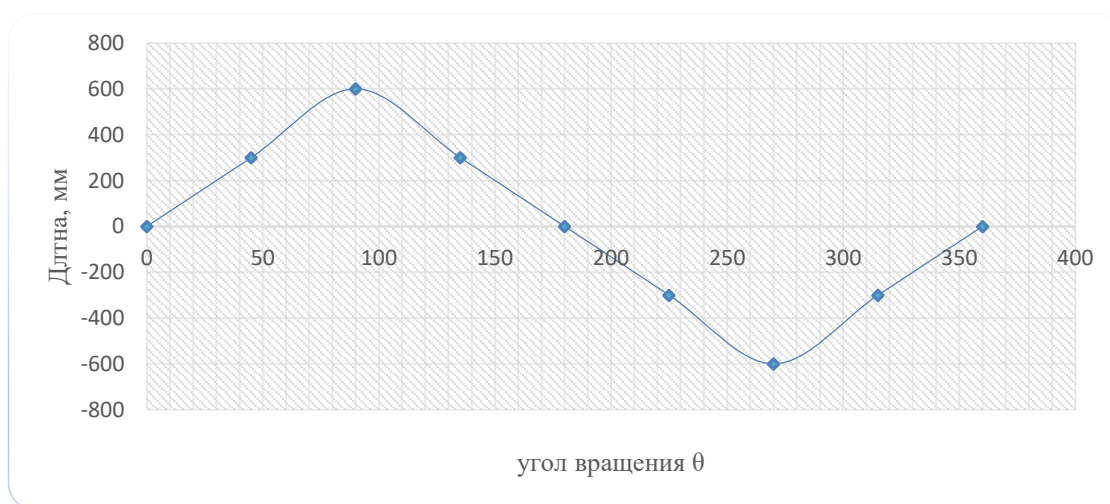
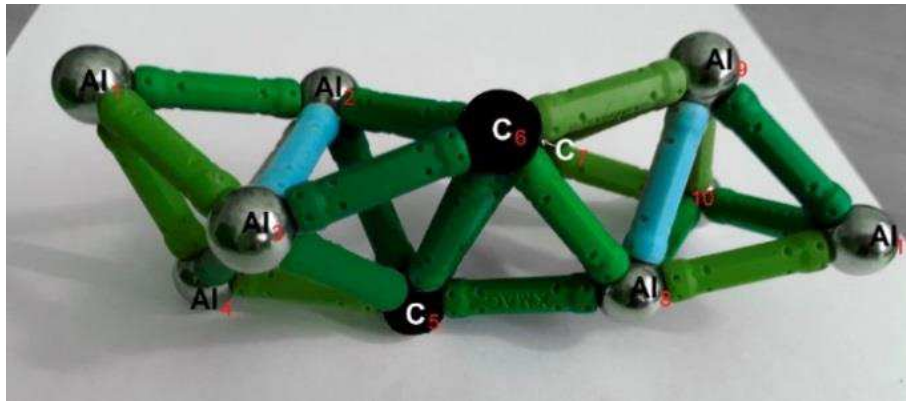
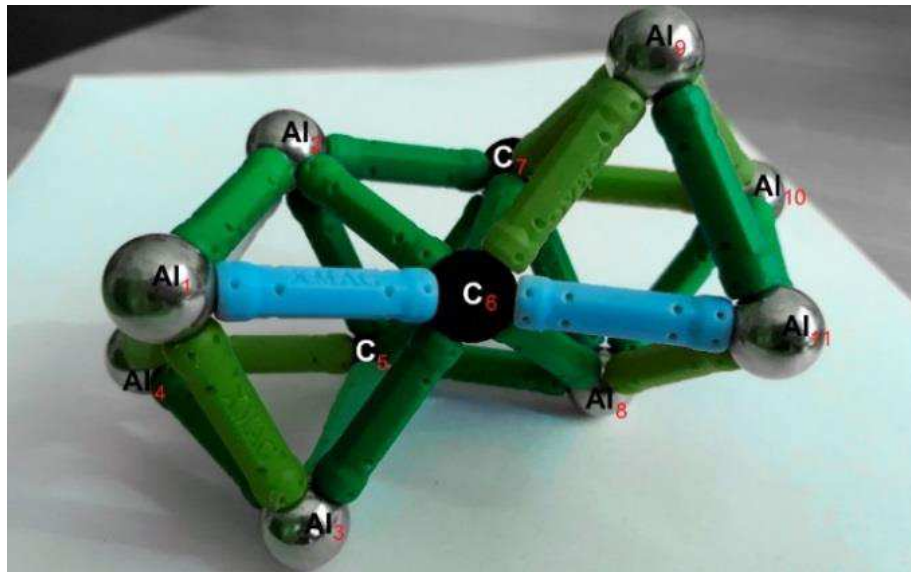


Рисунок 25 – Кривые крутящих моментов, снятые в магнитном поле 6 000 Э в крутильном магнитометре  $L = MxH\sin\Theta$





*a*



*б*

Рисунок 26 – Переход семи упаковки тетраэдров: *a* – в упаковку из двух октаэдров; *б* – в упаковку из двух тетраэдров (*б*) [50]

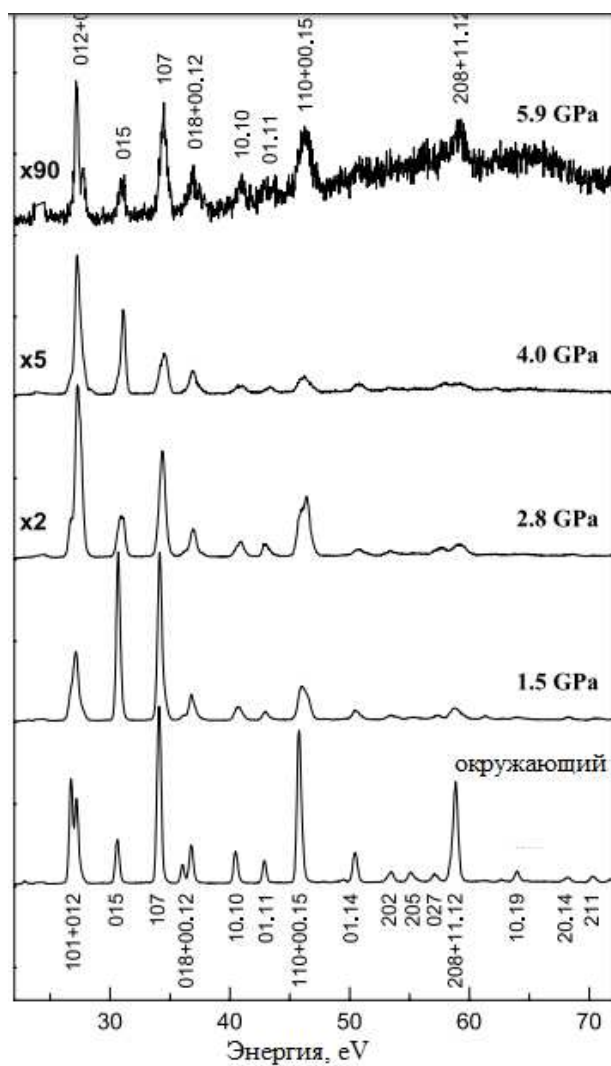


Рисунок 27 – Сравнение экспериментальных данных с модельными представлениями о структуре  $Al_4C_3$  [51]

### 3.5 Теплота образования и теплоемкость $Al_4C_3$

Энергию образования  $Al_4C_3$  при 0K получают путем вычитания взвешенной суммы полной энергии составляющих элементов из полной энергии соединения:

$$\Delta H = ET(Al_4C_3) - 4/7ET(Al) - 3/7ET(C).$$

Затем эта энергия образования корректируется с учетом Энергий нулевой точки (*ZPE*), оцененных из интегрирования частот по колебательной плотности состояний [52]:

$$\Delta H_{corr} (Al_4C_3) = \Delta H (Al_4C_3) + \Delta ZPE (Al_4C_3),$$

для которого поправка *ZPE* рассчитывается следующим образом:

$$\Delta ZPE = ZPE (Al_4C_3) - 4/7 ZPE (Al) - 3/7 ZPE (C)$$

Теплоемкость при постоянном объеме может быть определена из вычисленного значения без Гельмгольца. Энергия *F* в гармоническом приближении (НА) с использованием плотности колебательных состояний как функции частоты *q* полосы *s*:

$$F(V, T) = 1/2 \sum \hbar \omega(q, s) + kBT \sum \ln [1 - \exp(-\hbar \omega(q, s) / kBT)]$$

Колебательная энтропия и теплоемкость при постоянном объеме определяются следующим образом

$$S = -(\partial F / \partial T)_V;$$

$$CV = -T (\partial^2 F / \partial T^2)_V.$$

При повторении расчетов НА для нескольких разных объемов *V* для получения минимального значения *F* (*V*, *T*) теплоемкость при постоянном давлении в квазигармоническом приближении, QНА, получается Стандартная теплота образования  $Al_4C_3$  при 298К затем получается из расчетов 0К путем включения поправки *ZPE* и вычитания взвешенной суммы теплосодержания составляющих элементов из теплосодержания соединения, а именно:

$$\Delta H_{0K} 298K = \Delta H_{0K} 298K (Al_4C_3) - 4/7 \Delta H_{0K} 298K 212 (Al) - 3/7 \Delta H_{0K} 298K.$$

Рассчитанную плотность фононных состояний ( $DOS$ )  $Al_4C_3$ , использованную для определения температурной зависимости его термодинамических свойств. Расчетная плотность состояний фононов ( $DOS$ )  $Al_4C_3$ . Сравнение расчетной теплоемкости при постоянном объеме (гармоника) и постоянном давлении (квазигармоника) с экспериментальными значениями. Расчетная теплоемкость при постоянном давлении хорошо согласуется с данными измерений *Furukawa et al* и из настоящего экспериментального определения до 500 К. При более высоких температурах ангармонические вклады становятся более существенными, и измеренные значения на выше расчетных.

Сравнение нашего расчетного значения с литературной информацией позволяет теперь критически оценить имеющиеся экспериментальные данные.

Обнаружилось, что расчетная стандартная теплота образования хорошо согласуется с калориметрическими данными *Meichsner & Roth* [53] и *Rinehart & Behrens* [53]. Все остальные значения значительно более или менее экзотермичны. Однако неполная реакция или метастабильные продукты реакции в экспериментах по калориметрии сгорания или растворения или кинетическая блокировка графитового слоя на поверхности образца во время испарения могут объяснить дисперсию экспериментальных значений, полученных из измерений давления пара, как указано *Rinehart & Behrens*. Также можем использовать рассчитанные значения теплоемкости из квазигармонического приближения для определения стандартной энтропии. Значение 0,924 мэВ/атом/К (89,12 Дж/моль/К), что на полностью совпадает с экспериментальным, т. е. 0,922 мэВ/атом/К (88,97 Дж/моль/К). Из зонной структуры  $Al_4C_3$ , рассчитанной при  $T = 0$  К, мы получаем непрямую щель с расчетным значением, равным 1,342 эВ, что эквивалентно 1,315 эВ с использованием *PBE*.

Наконец, существует правдоподобная дополнительная поправка в отношении свойств основного состояния графита C-. Теплота реакции перехода алмаза в графит в углероде была измерена Россини и Джессапом с использованием калориметрии горения, и значение  $0,020 \pm 0,01$  эВ/ атом сообщается

при 298 К. Совсем недавно Клеппа и Хонг с помощью высокотемпературной калориметрии раствора получили стандартную теплоту реакции  $0,018 \pm 0,010$  эВ/атом. Кроме того, *Hultgren et al* [53] опубликовали оценочное значение  $0,020$  эВ / атом при 298 К, в то время как в компиляции Глушко дано значение  $0,019 \pm 0,01$  эВ/атом. Все эти ценности полностью совпадают.

Получается разница, равная  $0,050$  эВ/атом между экспериментальным значением, полученным Россини и Джессап, и расчетным. Отметим, что разница с расчетами *PBE* гораздо более важна, а именно  $0,114$  эВ/атом [54].

Продемонстрировано, что расчетная теплоемкость при постоянном давлении с использованием квазигармонического приближения хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными методом ДСК до 500 К. Наш теоретический подход также подтверждается хорошим согласием между расчетной стандартной энтропией и экспериментальной. Все эти результаты позволяют нам критически оценить экспериментальные теплоты образования  $Al_4C_3$ , который характеризуется широким диапазоном доступных значений с использованием различных экспериментальных методик [55].

## 4 Электронная структура различных кластеров и намагниченность

### 4.1 Методы расчетов электронной структуры

Наиболее удобным, с точки зрения квантовой химии, является такой метод расчета структуры и свойств молекул, который использовал бы информацию только о конфигурации электронных оболочек атомов, составляющих систему. Реализация такого метода позволила бы исследователям предсказывать существование и свойства новых материалов, еще не полученных в эксперименте, например, сверхтвердых материалов и др.

Первопринципные методы, используют вышеописанный принцип, однако из-за высокой сложности расчета в них применяются некоторые приближения, которые не позволяют применить эти методы к любым системам. При этом точность расчета в большинстве случаев довольно высока.

К основным методам расчета из первых принципов можно отнести следующие:

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

Метод Хартри – Фока, или метод самосогласованного поля, является одним из эффективных методов решения задач квантовой химии. Его идея состоит в том, что взаимодействие электрона с его окружением заменяется взаимодействием с неким усредненным полем  $V(\vec{r})$ . Таким образом, не решаемая квантовомеханическая задача многих тел сводится к решению одночастичного уравнения:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i,$$

где  $\Delta$  – оператор Лапласа;

$V$  – объем;

$\Psi_i$  - волновая функция электрона;

$\varepsilon_i$  - сумма переменных.

В методе функционала плотности вместо волновых функций электронов  $\psi_i$  используется электронная плотность – функция трех пространственных переменных  $\rho(x, y, z)$ . Затем находится минимум энергии, являющейся функционалом от электронной плотности. Это позволяет существенно упростить задачу и рассчитывать системы из десятков и сотен электронов.

Решения уравнения Хартри – Фока без использования каких-либо других приближений лежат в основе неэмпирических методов расчета, которые отличаются используемым базисом атомных орбиталей. При использовании этих методов основные затраты машинного времени (около 70 %) направлены на вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия оператора Фока. По мере увеличения размеров молекулы число таких интегралов возрастает примерно пропорционально  $N^4$ , где  $N$  – число базисных функций. Соответственно этому растут время и стоимость расчета.

Наиболее перспективными являются методы, основанные на замене большей части интегралов параметрами, вычисленными с помощью данных, взятых из эксперимента (потенциалами ионизации атомов в орбитальных валентных состояниях и др.), и использовании различных приближенных выражений для оценки интегралов. Основанные на этом подходе методы называются полуэмпирическими.

Среди полуэмпирических методов расчета можно выделить следующие:

- метод молекулярных орбиталей Хюккеля;
- расширенный метод Хюккеля;
- метод сильной связи.

Даже после появления таких быстрых алгоритмов, как семейство  $O(N)$ -алгоритмов, время счета в которых пропорционально количеству атомов в системе, системы, насчитывающие  $10^4$ – $10^6$  атомов, невозможно просчитать на уровне решения уравнения Шредингера или его аналогов (уравнения

Хартри – Фока, Кона – Шэма) для волновых функций электрона. Решение таких уравнений требует проведения огромного количества вычислений для матричной диагонализации и поэтому практически нереально для систем вышеперечисленных размеров. Современные же технологии, особенно нанотехнологии, фармацевтика и микробиология, требуют возможности рассчитывать системы, насчитывающие десятки тысяч атомов и выше, пусть даже и с минимумом получаемой информации, например – полной энергии системы. При этом часто возникает потребность выполнения молекулярно-динамических расчетов, где поведение системы моделируется в дискретном времени с шагом порядка 1.0 фемтосекунды ( $10^{-15}$  с) и в течение времени, много большего обратной частоты фононных колебаний, обычно  $10^{-6}$  –  $10^{-9}$  с, что на несколько порядков замедляет проведение расчетов. Зато при этом моделируется поведение системы при любой заданной температуре с минимальными погрешностями.

Из вышесказанного следует, что огромные системы практически невозможно просчитать на уровне вычисления волновых функций электронов, и поэтому для них применяются методы, базирующиеся на эмпирическом знании потенциалов взаимодействия атомов или ионов, без вычисления электронных волновых функций или плотностей.

Основными эмпирическими методами расчета электронной структуры являются:

- метод парных потенциалов;
- метод многочастичных потенциалов;
- метод молекулярной динамики.

## **4.2 Структурная модель карбида алюминия для кластеров $Al_4C_3$ , $Al_4C_6$**



Важным аспектом алгоритма создания материалов является построение модели взаимодействий и исследование факторов, определяющих чувствительность их свойств к любым изменениям внутренних (химический и фазовый состав, микро- и субмикроструктура) и внешних (температура, давление и состав среды) условий. При этом изменения свойств в значительной мере зависят от возможных межфазных взаимодействий в материале в условиях его эксплуатации.

При структурном моделировании карбида алюминия для кластера  $Al_4C_6$ , использовался тетраэдр. Тетраэдрический кластер имеет малый объем, атомы в нем расположены достаточно близко друг к другу.

Объем где-то на четверть меньше, чем объем октаэдра (стандартная решётка состоит из попеременно октаэдров и тетраэдров). Из-за этого плотность электронов возрастает - объем уменьшился, а количество частиц не изменилось.

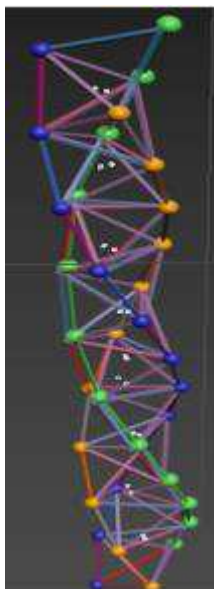


Рисунок 28 – Смещённая электронная плотность кластера  $Al_4C_6$

На рисунке 28 иллюстрирована смещённая электронная плотность кластера  $Al_4C_6$ , показывающая изменение свойств структуры. Магнитный момент, в частности, появляется в качестве ответной реакции, поскольку электроны имеют повышенную энергию.

Расчеты плотности электронных состояний методом рассеянных волн для структуры  $Al_4C_3$  в модели спин-поляризованных электронов показали появление намагниченности, величина которой качественно подтверждена экспериментально ( $0,58 \mu B$ ).

Намагниченность в образце появляется благодаря тому, что атомы в структуре  $Al_4C_3$  смещены в междоузлия и имеют координаты, выраженные иррациональными числами. Такие смещенные атомы имеют возбужденную электронную структуру, приводящую к появлению нескомпенсированных магнитных моментов и результирующей намагниченности в образце, который не содержит магнитных атомов.

Спиральная упаковка тетраэдров вдоль вертикальной оси 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.

Тетраэдрический кластер имеет малый объем, атомы в нём расположены достаточно близко друг к другу. Объем где-то на четверть меньше, чем объем октаэдра (стандартная решётка состоит из попеременно октаэдров и тетраэдров). Из-за этого плотность электронов возрастает – объем уменьшился, а количество частиц не изменилось. Смещённая электронная плотность ведёт к изменению свойств структуры. Магнитный момент, в частности, появляется в качестве ответной реакции, поскольку электроны имеют повышенную энергию. Энергия может превышать энергию Ферми - энергию активации магнитного момента.

### **4.3 Электронные спектры и их обсуждение**

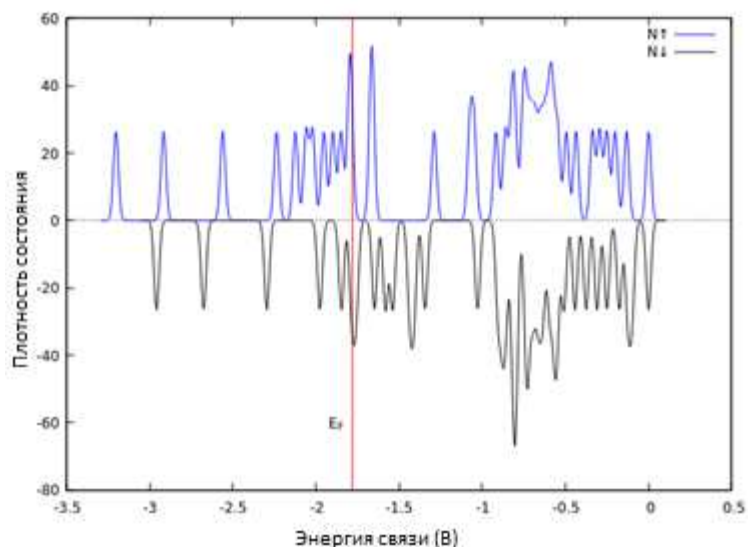


Рисунок 29 – Плотность состояний  $N(E)$  кластера  $Al_4C_6$  [56]

Где красная линия на рисунке 29 – Энергия Ферми  $E_F$ . А плотность в свою очередь рассчитана для проекции спинов «вверх» –  $N\uparrow(E)$  ) и «вниз» –  $N\downarrow(E)$ . Для  $E_f = -1.783929$  и для  $N1 = 12, N2 = 6$ .

Результаты расчёта для  $Al_4C_6$  приведены в таблице :

Таблица 10 - Результаты расчетов плотности электронных состояний, проведенные для кластеров  $Al_4C_6$  [57]

№	Атом	длина волны, $\mu$
1	C	1,51
2	C	1,58
3	C	0,25
4	Al	0,07
5	Al	0,16
6	Al	0,25
7	Al	0,01
8	C	0,24
9	C	1,47
10	C	0,31

Из табличных данных видно, что сумма и деление на 10, дает  $\mu_{cp} = 0.58 \mu B$ .

#### 4.4 Эксперименты намагниченности

### 1 Эксперимент по импульсному току и созданию давления.

В образцах серого и тёмно-серого цвета были обнаружены магнитные свойства и электропроводимость. Электросопротивление, измеренное на темной поверхности образца, соответствует электросопротивлению графита.

### 2 Эксперимент сканирования электронным пучком.

Были проведены эксперименты по сканированию электронным пучком по поверхности порошка механокомпозита.

### 3 Опыт рентгено-фотоэлектронного спектра.

Поверхность «черной» области спеченного образца в основном содержит углерод, а также кислород, азот, кальций. Присутствие большинства элементов можно связать с примесями, а отсутствие алюминия и магния говорит о том, что они вошли в химическую связь с другими элементами и имеют иную кристаллическую структуру.

### 4 Опыт рентген-фотоэлектронного спектра после травления.

Поверхность представляет собой, в основном, графит, и имеется значительное количество загрязнений, удаляемых травлением, что подтверждает предположение о примесной природе большинства обнаруженных элементов [58].

## 4.5 Выводы

Расчеты плотности электронных состояний методом рассеянных волн для структуры  $Al_4C_3$  в модели спин-поляризованных электронов показали появление намагниченности, величина которой качественно подтверждена экспериментально ( $0,58 \mu V$ ), результаты представлены в таблице 3. Образец темного цвета оказался магнитный, о чем свидетельствуют кривые крутящихся моментов. Намагниченность в образце появляется благодаря тому, что атомы в структуре  $Al_4C_3$  смещены в междоузлия и имеют координаты, выраженные иррациональными числами. Такие смещенные атомы имеют возбужденную электронную структуру, приводящую к появлению нескомпенсиро-

ванных магнитных моментов и результирующей намагниченности в образце,  
который не содержит магнитных атомов

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована структура, полученная при спекании методом SPS смеси порошков оксидов магния и алюминия, помещенных между углеродными пуансонами.

Установлена связь между структурой и свойствами полученных образцов методами рентгеноструктурного анализа, магнитометрическими методами, а также расчетом плотности электронных состояний методом рассеянных волн.

Впервые установлено, что фаза  $Al_4C_3$  обладает магнитными свойствами.

Предложена структурная 3д модель  $Al_4C_3$  фазы и ее срастания со структурой шпинели  $MgCO_3$  и  $CaCO_3$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Климов Д. А., Мыктыбеков Б, Низовцев В. Е, Ухов П. А. Перспективы применения наноструктурных композиционных материалов на основе карбидов и оксидов тугоплавких металлов для авиакосмических объектов. / Д. А. Климов [и др.] Журнал «ТрудыМАИ». – 2016. – №6. 264 с.

2 N. Nayan, G. C. N. Saikrishna, K. V. Ramaiah, S. K. Bhaumik, K. S. Nair, M. C. Mittal, “Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible,” Mater. Sci. Eng. A 465 (2007) 44–48.

3 J. Liu, Z. Zheng, J. Wang, Y. Wu, W. Tang, J. Lu, “Pressureless infiltration of liquid aluminum alloy into SiC preforms to form near-net-shape SiC/Al composites,” J. Alloys Compd., 465 (2008) 239-243.

4 R. Prieto, J. M. Molina, J. Narciso, and E. Louis, “Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications,” Scripta Materialia 59 (2008) 11–14.

5 X. H. Qu, L. Zhang, M. Wu, and S. B. Ren, “Review of metal matrix composites with high thermal conductivity for thermal management applications,” Progress in Natural Science: Materials International 21 (2011) 189-197.

6 D.D.L. Chung, “Materials for thermal conduction,” Appl. Thermal Eng. 21 (2001) 1593-1605.

7 Ситников П. А. – дис. «Синтез и свойства карбидных соединений алюминия» – СПбГУ, Санкт-Петербург, 2002, С 136.

8 А.С. Рогачев, Ю. Р. Колобов, С. Г. Вадченко [и др.] «Получение титановых материалов с градиентной пористостью методом электроискрового плазменного спекания». – Фундаментальные исследования. – 2014. № 12-5. С. 947-951.

9 Бардаханов С. П., Ким А.В., Лысенко В. И., Номоев А. В., Труфанов Д. Ю., Буянтуев М. Д. 3, Базарова Д. Ж. – «Свойства керамики, полученной из нанодисперсных порошков» – Журнал Неорганические материалы, Российская академия наук – Москва, 2009 г. С 379-385.

- 10 Уманский Я. С. Карбиды твердых сплавов. Металлургиздат, 1987.
- 11 Портной К. И. Metallurgia и топливо, 1961, 300 с.
- 12 Benesowsky F., Rudy E. Planseeber. Pulvermet., 1960, p. 286 .
- 13 Krikoyan N. H. Electrochem. 1963, p. 412 .
- 14 Cadoff H., Nielsen P. J. V+Metals, 1953, p 289.
- 15 Adelshev L. M. Amer. Cer. Soc., 1999, p. 573.
- 16 Мацкевич Т. Л. ЖТФ, 1962, с. 1266.
- 17 Меерсон Г. А., Крейн О. Е. ЖНХ, 1980, 1924 с.
- 18 Фесенко В. В., Болгар А. С. Испарение тугоплавких соединений. Изд-во «Металлургия», 1965.
- 19 Pollack V. D. Phys. Chem., 1991, p. 415.
- 20 Желанкин В. И. ЖФХб 1961, 1981, 2608 с.
- 21 Самсонов Г. В. Огнеупоры, 1961, 335 с.
- 22 Самсонов Г. В., Падерно В. Н. ЖПХ, 1961, 963 с.
- 23 Nowotny H. Mh. Chem., 1989, V. 89, p. 701.
- 24 Nowotny H. Mh. Chem., 1992, V. 92, p. 561.
- 25 Agte C., Moers K. Chem., 2001, V. 19, p. 233.
- 26 Van Arkel A. E, Chem., 1999, V. 148, p. 368.
- 27 Nowotny H., Laube E. Planseeber. Pulvermet., 1961, V. 9, p. 248.
- 28 Портной К. И., Левинский Ю. В. ЖФХ, 1963, т. XXXVII, 2467 с.
- 29 McKenna P. Metals Progress, 2005, v 36, p. 152.
- 30 Славинский М. П. Metallurg, 1987, 366 с.
- 31 Chupka W. A. Physic Chem., 2007. V. 62, p. 1175.
- 32 Баймаков Ю. В., Прищепчик П. А. Труды Ленинградского Индустриального института, 1940, вып. 1, 93 с.
- 33 Cox J. H., Pidgeon I. M. Chem., 1963, V. 97, p. 312.
- 34 Ruff O., Jellinek E. Chem., 1966, v. 41, p. 1414.
- 35 Askenasy P., Lebedeff A. Elektrochem., 1990, p. 559.
- 36 Беляев А. И. Цветные металлы, 1997, т. 3, 445 с.
- 37 Баймаков Ю. В. Легкие металлы, 1989, 247 с.



38 Jeitschko W. *Mh. Chem.*, 1964, p. 356.

39 Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.

40 Левина, Е. Ю. Математическая модель механоактивации для невязких жидких сред / Е. Ю. Левина, М. Ю. Левин, С. А. Нагорнов // Потенциал современной науки. – 2015. – № 3. – 312 с.

41 Гуляев П. Ю., Милюкова И. В. Кластерный анализ и оптимизация параметров механоактивации в процессах СВ-синтеза / П. Ю. Гуляев, И. В. Милюкова. Информационные системы и технологии. – 2009. – № 3. – 156 с.

42 Евстигнеев, В. В. Динамический тепловой взрыв в механически активированных порошковых смесях // В. В. Евстигнеев. Ползуновский вестник. – 2007. – № 4. – 255 с.

43 Митченко С. А. Механохимия в гетерогенном катализе / С. А. Митченко. Теоретическая и экспериментальная химия, 2007. – Т. 43. – № 4. – 399 с.

44 А. С. Воронин, М. М. Симунин, Е. Н. Вершинникова, Ю. И. Мухаметшина, А. В. Достовалов, А. Банзаракцаев, А. Марьяшин, Е. Щука/ Доклад КНЦ СО РАН, г. Красноярск.

45 Смоляков В. К. Тепловой взрыв в механоактивированных гетерогенных системах / В. К. Смоляков, О. В. Лапшин. Физика горения и взрыва. 2011. – Т. 47. – № 3. – 273 с.

46 Ляхов Н. З. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / Н. З. Ляхов, Т. Л. Талако, Т. Ф. Григорьева. Новосибирск: Параллель. – 2008. – Т. 164. № 2 – 167 с.

47 Гринчук, П. С. Быстрая и медленная моды распространения фронта горения в гетерогенных системах / П. С. Гринчук. Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2006. – Т. 84. – № 1. – 243 с.

48 Гропянов А. В., Порошковые материалы: учебное пособие / А. В. Гропянов, Н. Н. Ситов, М. Н. Жукова. ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб, 2017. – 74 с.

49 Лиознов Г. Л. Газофазные ядерные двигатели для космических ап-

паратов / Г. Л. Лиозонов. Научно-технический журнал “Двигатель”. 1999. № 5–6. 232 с.

50 Макаров И.Н. "Образование магнитного карбида алюминия  $Al_4C_3$  спеканием порошков  $Al_2O_3 + MgO$  методом SPS" / И.Н. Макаров, Д.Н. Сапрыкин, В.В. Крижановский // Материалы 58-й Международной научной студенческой конференции, Химия. – 2020 – НГУ, Новосибирск - С.142.

51 Григорьева Т. Ф., Толочко Б. П., Логачев П. В., Анчаров А. И., Восмериков С. В., Девяткина Е. Т., Удалова Т. А., Ворсина И. А., Пастухов Э. А., Ляхов Н. З. Получение карбида гафния методами механохимии и радиационного воздействия. / Т. Ф. Григорьева [и др.] Журнал «Расплавы». – 2017. – №4. 416 с.

52 Методы получения магнитных слоев и исследования их физических свойств: учеб.пособие / В. С. Жигалов, С. Н. Варнаков, К. П. Полякова, В.А. Середкин, Г.П. Фролов. – Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т, 2008. – 164 с.

53 A. Pisch, A. Pasturel, G. Defrennes, O. Dezellus, P. Beninьи и др. Исследование термодинамических свойств  $Al_4C_3$ : комбинированное исследование методом DFT и DSC. Вычислительное материаловедение, Elsevier, 2020, 171 с.

54 Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения: перевод с яп. А. И. Леонова / С. Тикадзуми; под ред. Р. В. Писарева. – М. :Мир, 1987. – 420 с.

55 Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ учеб.пособие для вузов по направлению «Материаловедение и технология новых материалов» / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. - 3-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 1994. – 327 с.

56 Антипенко А.А., Смирнова А.В., Гареева А.С., Макаров И.Н., Квеглис Л.И. «Исследование структурных фазовых переходов при твердофазной реакции в порошковой керамике  $Al_2O_3 + C$ , полученной методом SPS» – VIII Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием, посвященной памяти ректора Красноярского государственного

го технического университета профессора, доктора физико-математических наук Анатолия Михайловича Ставера. – Красноярск, 2019 г. С 78–79.

57. H. M. I. Jaim, R. A. Isaacs, S. N. Rashkeeva, M. Kuklja, D. P. Cole, M. C. LeMieux, I. Jasiuk, S. Nilufar, and L. G. Salamanca-Riba, “Sp<sup>2</sup> carbon embedded in Al-6061 and Al-7075 alloys in the form of crystalline graphene nanoribbons,” *Carbon* 107 (2016) 56-66.

58. U, Balachandran, B. Ma, S.E. Dorris, R.E. Koritola, and D. R. Forrest, “Nanocarbon infused metals: A new class of covetic materials for energy applications,” *Proceedings of the Materials Science and Technology Technical Meeting (MS&T16)*, Salt Lake City, UT, October 23-27, 2016.

Федеральное государственное автономное  
Образовательное учреждение  
Высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Политехнический институт  
Кафедра Материаловедения и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

Дементьев / В. И. Темных

«29» 06 2021 г.

### БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Направление 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

**Возникновение ферромагнетизма в карбидах алюминия**

Научный руководитель

Квеглис

Л. И. Квеглис

(подпись, дата) 29.06.21

Выпускник

25.06.21. Шлапунов

М. А. Шлапунов

(подпись, дата)

Нормоконтролер

25.06.21. Свечникова

Л. А. Свечникова

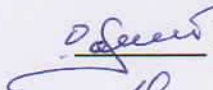
(подпись, дата)

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

« 18 » 01. 2021 г.

**ЗАДАНИЕ**  
**НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**в форме бакалаврской работы**

Студент: Шлапунову Максиму Алексеевичу.

Группа: МТ17-01Б. Направление: 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Тема выпускной квалификационной работы: «Возникновение ферромагнетизма в карбидах алюминия».

Утверждена приказом по университету № 307/с от 15.01.2021г.

Руководитель ВКР: Л. И. Квеглис, профес. докт. техн. наук, ПИ СФУ

Исходные данные: нормативная документация ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», ФГОС ВО по направлению подготовки 22.03.01 Материаловедение и технологии обработки материалов, информационный обзор, исследования на кафедре.

Задание: Провести исследование возникновение ферромагнетизма в карбидах алюминия.

Перечень разделов ВКР: введение, обзор литературы, образцы и методы их исследования, структурные модели карбидов алюминия, заключение, список использованных источников.

Руководитель ВКР



Л. И. Квеглис

Задание принял к исполнению



М. А. Шлапунов

«18» 01 2021 г.