

УДК .: 544.273.4:621.74.011

КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

АБДЫКЕРИМОВА А.С.

КГТУ им. И.Раззакова

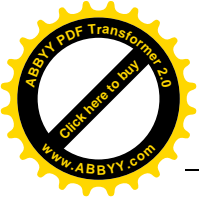
izvestiya@ktu.aknet.kg

Показано изменение свойств наноструктур в сравнении с массивными материалами. В зависимости от природы диэлектрической среды и наноструктурируемого материал, формируются простые наноструктуры, кластерные низкоразмерные соединения.

The change in the properties of nanostructures in comparison with bulk materials. Depending on the nature of the dielectric medium and the nanostructured material, forming a simple nanostructure, nanotube, cluster low dimensional compound.

В последнее время всё большее признание исследователей получает квазикристаллическая кластерная модель жидких металлов [1].

Рассматривая кластеры как суператомы, можно прийти к интригующей возможности построения твердых материалов нового типа, структурными элементами которых являются не атомы или ионы, а кластеры атомов. Твердые тела, построенные из таких кластеров, могут обладать новыми интересными свойствами. Сделаны некоторые теоретические предсказания относительно свойств твердых тел, построенных из таких кластеров, как $Al_{12}C$. Атом углерода включен в структуру для достижения количеством валентных электронов – 40, при котором происходит замыкание электронных оболочек кластера, что повышает его стабильность. Именно стабильность – необходимое условие для построения твердых тел, так как кластеры с незамкнутыми оболочками могут химически взаимодействовать с соседями, что приведет к образованию более крупных кластеров. С помощью вычислений предсказано, что ГЦК-структура $Al_{12}C$ обладает очень малой шириной щели, составляющей порядка 0,05 эВ, т.е. материал будет полупроводящим. Рассматривалась также возможность построения ионных твердых тел из кластеров KAl_{13} . Так как сродство с электронами у кластера Al_{13} близко к значению для хлора, возможно, что это вещество будет иметь структуру, аналогичную структуре KCl. Показана возможная ОЦК структура такого материала. Вычислено, что энергия связи такого материала составляет 5,2 эВ, что сравнимо с энергией связи KCl, составляющей 7,19 эВ. Такое кластерное твердое тело весьма стабильно. Эти вычисления показывают, что возможны новые твердые тела с кластерами в качестве структурных единиц, и что такие тела будут обладать новыми интересными свойствами. Можно предположить



даже появление новых высокотемпературных сверхпроводников с подобной структурой. Возможно, что из кластеров, обладающих магнитным моментом, можно построить и новые ферромагнитные материалы.

Кластерами принято считать наночастицы размерами до 10 нм, а по принятой классификации в нанотехнологии размеры наночастиц лежат в пределах до 100 нм. Размеры кластеров и наночастиц, соразмеримые с критическими длинами, характеризующими многие физические явления, придают им уникальные свойства, делая их интересными для различных областей приложения. Многие физические свойства определяются некоторой критической длиной, например, характерным расстоянием тепловой диффузии, или длиной рассеяния. Электропроводность металла в большой степени зависит от расстояния, которое электрон проходит между двумя соударениями с колеблющимися атомами или атомами примеси в твердом теле. Это расстояние называется средней длиной свободного пробега, или характерной длиной рассеяния. Если размер частицы меньше какой-либо характерной длины, возможно появление новых физических и химических свойств [2].

Можно принять за рабочее следующее определение: наночастица – это агрегат атомов с размерами от 1 до 100 нм, рассматриваемый как часть объемного материала, но с размерами меньше длин некоторых явлений [3].

Обычно кристаллическая структура наночастицы такая же, как и у объемного материала, но с несколько отличающимся параметром решетки. Рентгеновская дифракция для частицы алюминия размером 80 нм показывает элементарную ячейку ГЦК-решетки такую же, как и у объемного алюминия. Однако малые частицы золота с размерами 3-5 нм могут иметь икосаэдрическую структуру, хотя в объеме золото кристаллизуется в ГЦК-решетку.

Следует отметить, что структура изолированной наночастицы может отличаться от лиганд-стабилизированной структуры. Лиганд-стабилизацией называется присоединение неметаллических ионных групп к металлическим атомам или ионам.

Способ получения наноматериалов, импульсной плазмы в жидкостях связан с пребыванием металлов в жидком состоянии. При этом температура, до которой нагревается расплав перед формированием наноструктур, время выдержки его при этой температуре, скорость охлаждения в области жидкого состояния влияют на структуру, а значит и на свойства будущих материалов. Результаты рентгенографических исследований жидкостей свидетельствуют о том, что для многих из них кривые интенсивности рассеяния очень сходны с дифрактограммами поликристаллических объектов с размерами микрокристалликов порядка 10^{-9} м. Это указывает на сохранение в микрообъемах жидкости некоторого подобия в распределении атомов с таковым в кристаллическом состоянии. Сходство относится, прежде всего, к расстоянию между ближайшими соседями и их числу.

Согласно [3] расплавы, подобно поликристаллическим телам, состоят из кластеров с упорядоченным расположением атомов и разупорядоченной зоны, содержащей кластеры с упорядоченным расположением атомов и разупорядоченную зону между ними (рис. 1).

Рис.1.Фрагмент модельной жидкости, содержащей кластеры с упорядоченным расположением атомов и разупорядоченную зону между ними.

Последняя заполняет промежутки между кластерами и характеризуется хаотическим и, как правило, более рыхлым расположением частиц. Предполагается, что продолжительность жизни кластера достаточно велика по сравнению с продолжительностью элементарных актов вязкого течения, диффузии, теплопроводности и других процессов, определяющих динамические характеристики расплавов.

В работах [4] приводится новое, отличное от литературных, определение кластера, как субмикроболасти жидкости, в пределах которой тепловые колебания атомов согласованы. Такое определение автоматически должно давать для кластера более упорядоченное расположение атомов, чем в разупорядоченной зоне, в которой тепловые колебания менее согласованы, менее упорядочены.

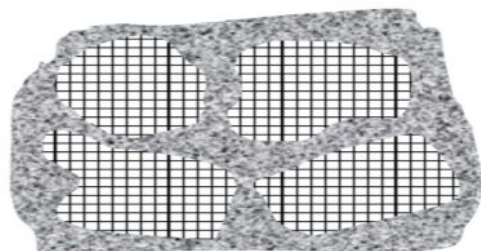
Образование наночастиц происходит путем соединения одного или нескольких кластеров, далее рост кристалла протекает путем присоединения кластеров к поверхности растущего кристалла [4].

Цель работы:

Показать изменение свойств наноструктур в сравнении с массивными материалами, в зависимости от природы диэлектрической среды и наноструктурируемого материала.

Методы исследования:

Рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноструктурный анализ . Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР).



С целью синтеза наноструктур диспергирование металлов (La,Bi,Sb,Al) проводилось с использованием импульсной плазмы в различных жидкостях по схеме, разработанной сотрудниками лаборатории ИХ и ХТ НАН КР.

Далее из пара и расплава происходит формирование наночастиц диспергируемого материала.

Вероятно, формирование γ -La₂S₃ из импульсной плазмы с искаженной кубической решеткой типа фосфида тория также связано с неточной ориентировкой кластеров из атомов лантана, далее лигандстабилизированных атомами серы.

Пониженная плотность упаковки кристаллов ряда металлов – Bi, Sb-обусловлена существенной долей ковалентных связей наряду с металлическими в твердом состоянии.

Массивный висмут имеет кристаллическую решётку типа сурьмы и по структуре относится к ромбоэдрической или тригональной сингонии, очень близкой к кубической гранцентрированной (рис 2).

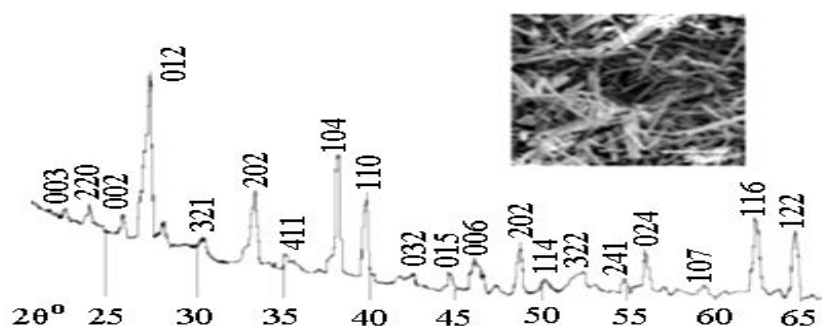


Рис.2. Дифрактограмма продукта диспергирования висмута в воде

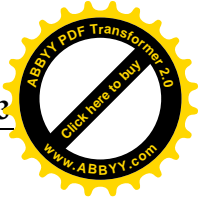
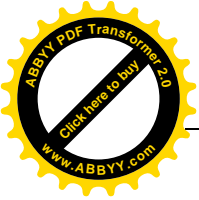
Каждое из упорядочений порознь не реализуется, а является лишь фрагментом, или подструктурой. Наличие направленности позволяет говорить о микроанизотропии ближнего порядка данной группы металлических расплавов.

Вероятно, формирование нанотрубок висмута в импульсной плазме возможно объяснить именно слоистостью структуры этого металла. В импульсной плазме из-за микроанизотропии ближнего порядка в решетке висмута при диспергировании и превращении в расплав, в первую очередь, образуются металлические слои, которые благодаря активности краев сворачиваются в нанотрубки (рис.2) [5].

Выводы. В зависимости от природы диэлектрической среды и наноструктурируемого материала формируются: простые наноструктуры, ромбоэдрические нанотрубки Bi , кластерные низкоразмерные соединения.

Литература

1. О кластерной модели строения металлических расплавов./ В.И.Большаков, Г.М. Воробьев Л. С. Кривуша и др.//Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дні-пропетровськ: ПДАБА, 2008. -№ 3.-С.8-12.;



2. Серда Б. П. Теорія будови рідкого, кристалічного та аморфного стануєчовини. Навчальний посібник з грифом МОНУ. - Запоріжжя: 2008. – 326 с.
3. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии.- М.: изд-во» Техносфеа».-2000.-334 с.
4. Воробьев Г.М., Кривуша Л.С.// Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури.–Дніпропетровськ: ПДАБА, 2008.-№ 4-5.- С.8-12.
5. Сульфид лантана из импульсной плазмы в жидкости./ Майрыкова Н.К., Абдыкеримова А.С., Сулайманкулова С.К. // Вестник КНУ им.Баласагына. Серия 3.-2006.- В.1.-С.106 -112. 1.- С.88-91
6. Synthesis Metod of nanomaterials by Pylsed Plasme in Liquid. /A.S.Abdykerimova., S.K.Sylaimankylova., T.Mashimo и др. Jornal of Nanoscitnce and Nanotechnology. -2007. 7. - P. 3157-3159.