На правах рукописи

ЧЕРНЫШЕВ АЛЬФРЕД ПЕТРОВИЧ

ТЕРМОАКТИВИРУЕМЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С РАЗМЕРНЫМИ ЭФФЕКТАМИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Барнаул-2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет» на кафедре общей физики.

Научный консультант:	Борыняк Леонид Александрович, доктор физико-математических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Медведев Николай Николаевич, доктор физико-математических наук, руководитель группы Супрамолекулярных структур ИХКГ СО РАН
	Зольников Константин Петрович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения СО РАН»
	Гафнер Юрий Яковлевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и экспериментальной физики ХГУ им. Н.Ф. Катанова
Ведущая организация:	ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности металлов РАН», г.

Уфа.

Защита состоится « » 2014 г. в час. на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете по адресу: 656099, г. Барнаул, пр. Ленина, 46. е-mail: veronika 65@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного технического университета и на сайте АлтГТУ http://www.altstu.ru/main/scienceevent/thesis/

Автореферат разослан "_____" ____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук, доцент

В.В. Романенко

Отзывы на автореферат с печатью в 2-х экземплярах просим присылать на e-mail veronika_65@mail.ru и адрес диссертационного совета АлтГТУ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Количественное и качественное описание термоактивируемых процессов в твердом теле является одной из важнейших проблем физики конденсированного состояния И материаловедения. Это обусловлено как многообразием термоактивируемых процессов в твердом теле, так и появлением принципиально новых материалов, инновационных технологий их получения и направлений использования. Одним ИЗ перспективных является развитие нанотехнологий. Собранные из нанообъектов материалы представляют интерес потому, что они позволяют использовать уникальные свойства наночастиц, нанопроволок, тонких пленок и других нанообъектов в уже существующих материалах и являются перспективными компонентами для создания новых материалов с уникальными свойствами. Эти материалы служат в качестве связующего звена материалами С прогнозируемыми свойствами, между инвариантными относительно изменения размеров макроскопических твердых тел, и нанообъектами с размерной зависимостью свойств, которая наблюдается в нанометровом масштабе характерных размеров. Последние достижения в получении новых синтетических наноматериалов подтверждают, что наноматериалы могут сохранить характеристики исходных строительных блоков, т.е. нанообъектов.

К настоящему времени уже разработаны основы теории термоактивируемых процессов в макроскопических твердых телах. Широко используются такие методы, как метод молекулярной динамики, метод функционала плотности, различные модификации феноменологического метода Ландау и другие методы. Современное состояние вычислительной техники вызвало большой интерес к *ab initio* расчетам в физике конденсированного состояния. Использование этих методов ДЛЯ моделирования особенностей локальной атомной структуры и расчета энергий различных реальных и гипотетических состояний в нанометровом диапазоне облегчает построение характерных размеров термодинамических моделей, описывающих реальные свойства конденсированного состояния вещества. С нанометровый масштаб характерных размеров переходом В объемная доля поверхностных атомов становится сравнимой с объемной долей атомов. находящихся внутри нанообъекта. Поэтому появляются «размерные» эффекты: появляется зависимость «макроскопических» физических свойств от характерного размера, формы и состояния поверхности нанообъектов, наблюдается появление новых физических свойств (например, обратный закон Холла-Петча, понижение температуры плавления с уменьшением характерного размера нанообъекта). В ближайшее время будет продолжаться процесс уменьшения характерного размера элементной базы вычислительных систем, поэтому размерные эффекты в элементах наноструктур определяют технологически важные параметры микроэлектроники. Количество новых нанообъектов постоянно растет в геометрической прогрессии, каждый новый наноматериал по-своему уникален и его физические свойства необходимо уметь прогнозировать. Экспериментальная диагностика этих свойств практически затруднена или вовсе невозможна из-за малых размеров нанообъектов. Феноменологические и аналитические методы при исследовании и прогнозировании свойств нанообъектов позволяют рассматривать и систематизировать с единых позиций большие группы наноматериалов. Однако в последнее время этим методам уделяется мало внимания, несмотря на их очевидную эффективность при рассмотрении размерных эффектов в наноматериалах. Все это подтверждает актуальность разработки и использования феноменологических и аналитических методов исследования термоактивируемых физических процессов в нанообъектах.

Цель исследования. Настоящая работа посвящена той части проблем физики конденсированного состояния, которые обусловлены термически активируемыми физическими процессами, протекающими В макроскопических телах И нанообъектах. Наиболее важные из них это поверхностное натяжение, фазовые и диффузия. Целью ланных структурные превращения И систематических разработка комплексных исследований является термодинамических И аналитических адекватно описывающих методов. перечисленные термодинамические и диффузионные свойства нанообъектов. Анализ внешних факторов, влияющих на эти процессы, таких как наличие матрицы с когерентной или некогерентной границей и влияние внешнего давления. Развитие физических моделей и выявление фундаментальных закономерностей, связанных с размерными эффектами в твердом теле. Для достижения поставленной цели предполагается решение следующих задач.

Конкретными задачами исследования являются:

- 1. Разработка физической модели термоактивируемых процессов с размерными эффектами, описывающей термодинамические свойства нанообъектов.
- 2. Исследование диффузионных процессов в нанообъектах.

а) С учетом влияния характерного размера нанообъекта на коэффициент самодиффузии.

б) С учетом влияния давления на диффузионные свойства нанообъектов.

4

- 3. Разработать методы расчета температуры начала плавления поверхности нанообъектов.
- 4. Выполнить исследования по адаптации уравнения состояния Ми-Грюнайзена к нанодиапазону характерных размеров.
- 5. Разработать физическую модель, описывающую зависимость поверхностного натяжения нанообъектов от их характерного размера.
- 6. Исследовать формирование нанообъектов при высоких давлениях и температуре.
- 7. Получить аналитические соотношения, связывающие кинетику структурных и фазовых превращений в изотермических и неизотермических условиях в наноструктурированных материалах.

Достоверность результатов. Достоверность научных положений и результатов постановкой обусловлена строгой задач, использованием современных фундаментальных физических представлений и воспроизводимостью результатов исследований. Термодинамические расчеты зависимости физических свойств нанообъектов от их характерного размера сопоставлены с доступными в литературе экспериментальными зависимостями И результатами расчетов методом молекулярной динамики. Сопоставление показало, что результаты расчетов по разработанным в диссертации моделям подтверждаются экспериментальными данными и результатами молекулярно-динамических расчетов, выполненными авторами. Таким образом, достоверность полученных работе другими В теоретических результатов подтверждается отсутствием противоречий между результатами, полученными в диссертации, и результатами теоретических и экспериментальных исследований, опубликованных в работах других авторов.

Научная новизна защищаемых положений и результатов. Следующие результаты получены впервые и выносятся на защиту.

Разработана оригинальная физическая модель, основанная на теории среднего поля Ландау, которая адекватно описывает термодинамические свойства нанообъектов в области характерных размеров меньше 10 нм. В рамках развитой модели установлено наличие фазового перехода второго рода при критическом характерном размере нанообъекта. Получено аналитическое выражение для расчета температуры начала плавления поверхности нанообъектов.

Впервые проведено комплексное исследование диффузионных процессов в нанообъектах. Показано, что зависимость коэффициента диффузии от характерного размера нанообъекта имеет нелинейный характер. Исследована зависимость

коэффициента диффузии от давления и температуры в нанодиапазоне размеров. Показано, что при критическом значении характерного размера коэффициент диффузии, рассматриваемый как функция этой переменной, достигает максимального значения. Рассмотрено влияние матрицы на диффузионные свойства нанообъектов с учетом влияния температуры и давления.

В качестве уравнения состояния нанообъекта использовано уравнение Ми-Грюнайзена и разработана методика расчета поправок к этому уравнению, обусловленных малым размером нанообъектов. Показано, что в зависимости от свойств матрицы, постоянная Грюнайзена может как увеличиваться с уменьшением характерного размера нанообъекта, так и уменьшаться.

Получена зависимость поверхностного натяжения кристаллических тонких пленок от их толщины в нанодиапазоне характерных размеров.

Выполнен анализ физико-химической модели формирования наночастиц при высоких давлениях и температурах, обусловленных детонацией взрывчатых веществ. Данная модель применена для описания механизма образования наночастиц металлов и наноалмазов.

Предложена оригинальная модель кинетики фазовых переходов в твердом теле, основанная на модифицированном уравнении Колмогорова-Аврами, которая дает физически обоснованные значения кинетических коэффициентов для широкого круга материалов.

Практическая значимость диссертационной работы подтверждается следующим. Результаты работы могут быть использованы для развития теории диффузии в нанообъектах и наноструктурированных материалах, результаты исследований актуальны в микроэлектронике, катализе, порошковой металлургии, физике конденсированного состояния и материаловедении. С переходом элементов микроэлектроники В характерных нанодиапазон размеров ускоряются диффузионные процессы, уменьшается температура плавления нанообъектов и их поверхности. Разработанная модель диффузионных процессов и плавления поверхности нанообъектов может использоваться при разработке и выборе режимов эксплуатации наноструктурированных материалов и элементов микроэлектроники, разработке инновационных технологий и материалов, например, в катализе и порошковой металлургии.

Разработанная теоретическая модель влияния давления и температуры на диффузионные и термодинамические свойства нанообъектов может быть использована для развития теории диффузии в экстремальных условиях высоких

6

давлений и температур, а также для определения оптимальных условий получения наночастиц при детонационном и механохимическом синтезе.

Модель зависимости поверхностного натяжения кристаллических тонких пленок от их толщины в диапазоне наноразмеров может быть использована для теоретического описания таких процессов, как спекание и коагуляция наночастиц, испарение, фазовые переходы в нанообъектах и их рост.

Получено интегральное уравнение, позволяющее осуществить переход от кинетики превращения в изотермических условиях к кинетике превращения в неизотермических условиях.

Положения, выносимые на защиту:

- 1. Основанная на уравнении Клапейрона-Клаузиуса физическая модель, описывающая зависимость температуры плавления наночастиц от давления и характерного размера.
- Закономерности предплавления поверхности нанообъектов. Установлен минимальный характерный размер нанообъектов, меньше которого нанообъект плавится без предварительного плавления поверхности. Величина критического размера определяется колебательной составляющей энтропии плавления и формой наночастиц.
- 3. Модель, основанная на правиле Ван Лимпа, которая количественно описывает самодиффузию в нанообъектах и ее зависимость от гидростатического давления. Получена в явном виде зависимость коэффициента диффузии от характерного размера нанообъекта. Показано, что правило «гомологических температур» справедливо для наночастиц одинаковой формы и размера.
- Методика расчета температуры, соответствующей началу спекания ультрадисперсных порошков. Зависимость температуры начала спекания от распределения частиц ультрадисперсного порошка по размерам.
- 5. Результаты исследования термодинамических свойств нанообъектов с характерным размером меньше 10 нм. Существование критического размера нанообъектов, при котором вместо плавления происходит фазовый переход второго рода. В критической точке энтропия и энтальпия фазового перехода равны нулю. Обе термодинамические функции достигают минимального значения в критической точке.
- 6. Обоснование температурного гистерезиса, возникающего из-за разницы температуры плавления нанообъектов и температуры отвердевания. Вдали от критической точки максимальная ширина температурного гистерезиса прямо

пропорциональна температуре плавления. В критической точке гистерезис отсутствует.

- 7. Анализ формирования наночастиц при взрыве. Рост кластеров происходит по диффузионному механизму, т.е. «строительный материал» доставляется путем диффузии. Частицы прекурсора нагреваются при ударно-волновом сжатии (за первые 0.2 0.5 мкс). Разработана методика оценки температуры прекурсоров. В качестве уравнения состояния использовано уравнение Ми Грюнайзена. Разработана методика, позволяющая рассчитывать диффузионные перемещения атомов в неизотермических условиях.
- Методика расчета кинетики фазовых превращений в твердом теле. Модифицированное уравнение Колмогорова – Аврами. Инкубационный период как самостоятельная стадия превращения. Пересчет данных по кинетике изотермического превращения на неизотермические условия.

Научная ценность. Представленные в диссертации результаты исследований расширяют представления о термоактивируемых процессах, что подтверждается цитированием результатов опубликованных автором работ в научных публикациях различных исследователей.

Апробация работы и публикации

Результаты исследований докладывались на Всесоюзных (Российских) и международных конференциях:

The International Workshop on Crystallography at High Pressures (Dubna, 2006), The Joint International Conference "Nanocarbon & Nanodiamond 2006" (St.Petersburg, 2006), The XVI International Synchrotron Radiation Conference (SR-2006) (Novosibirsk, 2006), V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME-2006) (Novosibirsk, 2006), международная конференция «Забабахинские научные чтения» (Снежинск, 2007), Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2007 (Новосибирск, 2007), Всероссийская конференция Российская «Проблемы механики сплошных сред И научно-техническая конференция «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2007), Шестая Национальная конференция применению рентгеновского, ПО синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЕ 2007) (Москва, 2007), международная конференция «IX Харитоновские тематические научные чтения» (Саров, 2007), the XVII International Synchrotron Radiation Conference (Novosibirsk, 2008), III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, посвященная двухсотлетию

открытия электрокинетических явлений Ф.Ф. Рейссом (Москва, 2008), II Всероссийская Интернет - конференция с международным участием "Нанотехнология в теории и практике" (Казань, 2014). Основное содержание диссертации опубликовано в 57 научных работах, в том числе 22 статьи в журналах по перечню ВАК.

Личный вклад соискателя. Все приведенные в диссертации исследования, постановка задач, выбор объектов исследования, анализ экспериментальных данных формулировка выводов проводились лично соискателем или при И его непосредственном Использованные участии. экспериментальные данные заимствованы из опубликованных источников.

Поддержка работы

- 1. Работа выполнена в соответствии с Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (проект № 14.В37.21.0920, мероприятие 1.5).
- Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение №14.В37.21.0333 от 26 июля 2012 года.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из Введения и шести глав, списка цитируемой литературы (367 наименований) и изложена на 304 страницах машинописного текста, включая 41 рисунок и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы исследования, определены основные задачи, сформулирована научная новизна, защищаемые положения и практическая ценность работы.

Глава 1. Применение термодинамического метода описания структуры и свойств нанообъектов

В первой главе систематизированы литературные данные по плавлению нанообъектов. Рассмотрены известные модели, описывающие зависимость температуры плавления наночастиц, нанопроволок и кристаллических тонких пленок от их характерного размера. Температура плавления наночастиц и элементов наноструктур является технологически важным параметром, определяющим допустимую максимальную температуру эксплуатации электронных устройств. С уменьшением характерного размера нанообъекта уменьшается его температура плавления. Особенно существенным уменьшение температуры плавления

становится при характерных размерах меньше 10 нм. Так температура плавления наночастиц золота с характерным размером около 3 нм составляет примерно 800 К. С другой стороны, обсуждается влияние матрицы, наличие которой может приводить к обратному эффекту – росту температуры плавления с уменьшением характерного размера нанообъекта. Рассматривается влияние формы нанообъекта на температуру плавления. С переходом в область размеров меньше 10 нм объемная доля поверхностных атомов становится сравнимой с объемной долей атомов, находящихся внутри нанообъекта. Плавление начинается с поверхностных слоев, поэтому в первой главе проведено исследование зависимости структурных и фазовых превращений поверхности от температуры. Этот вопрос рассматривается в первой и четвертой главах диссертации.

В первой главе разработаны основные положения термодинамического метода описания структурных и фазовых превращений с учетом размерных эффектов в нанообъектах. В разработанном термодинамическом методе описания структурных и фазовых превращений вводится параметр порядка. В настоящее время подобные методы подразделяются на два пересекающихся класса: 1) использующие один скалярный параметр порядка; 2) использующие несколько параметров порядка, которые можно рассматривать как компоненты векторного параметра порядка. Сами параметры порядка могут выводиться из термодинамических свойств исследуемой системы или из ее геометрических свойств. Для исследования был использован термодинамический метод, основы которого были заложены Л.Д. Ландау. В теории Ландау каждому виду симметрии, исчезающему или появляющемуся при фазовом свой При превращении, соответствует параметр порядка. плавлении И кристаллизации таких параметров порядка бесконечно много. В работах [1, 2] получена аппроксимация, позволяющая вместо бесконечного количества рассматривать параметров порядка один скалярный параметр порядка. в следующем. Для Аппроксимация состоит описания положения атомов кристаллической решетки используется разложение локальной плотности атомов в ряд Фурье. Граница между твердым телом и расплавом предполагается имеющей конечную ширину. Коэффициенты разложения Фурье зависят от расстояния до жидкой фазы. В рассматриваемой аппроксимации было принято, что можно пренебречь изменением этих коэффициентов на расстояниях, сравнимых с межатомными расстояниями, а плотность атомов изменяется периодически с периодом, равным периоду кристаллической решетки. Однако и в этом случае детальное описание зависимости плотности атомов от координат возможно только

при учете всех коэффициентов Фурье. Поэтому были приняты следующие упрощающие предположения. Во-первых, коэффициенты Фурье, соответствующие обратной решетки с наименьшим модулем, определяют вектору скорость образования новой фазы. Во-вторых, амплитуды этого ограниченного набора Фурьекомпонент пропорциональны друг другу. Эти два упрощающих предположения и позволяют ввести единственный скалярный параметр порядка для описания фазового перехода твердое тело – жидкость. Ранее было показано [3], что величина характерного размера нанообъектов влияет на тепловое движение атомов и молекул, составляющих эти нанообъекты. В кристаллической решетке упорядоченное положение атомов нарушается их тепловым движением, поэтому степень упорядоченности атомов в кристалле убывает с увеличением среднеквадратичного отклонения атомов от их равновесного положения, *о*. Это позволило ввести параметр порядка η , который является функцией σ и не требует дополнительных упрощающих предположений. Получен аналогичный вывод при рассмотрении атомов твердого тела как квантовых гармонических осцилляторов. Распределение координат квантового гармонического осциллятора характеризуется функцией Блоха. Ширина распределения, т.е. неопределенность координаты атома, прямо пропорциональна σ. Кроме того, в соответствии с критерием Линдемана кристалл плавится тогда, когда σ достигает значения $\sigma_{\rm m}$, удовлетворяющего соотношению $\sigma_{\rm m}^2 = \xi^2 b^2$. Здесь b – параметр кристаллической решетки, ξ – определенная доля b, соответствующая $\sigma_{\rm m}$. С другой стороны, в физике конденсированного состояния и материаловедении известно, что при гомологических температурах $T_h = T/T_m$ диффузионные свойства сходственных материалов близки (здесь T_m – температура плавления). В высокотемпературном дебаевском приближении $\sigma^2 \propto T$ и $\sigma_{\rm m}^2 \propto T_{\rm m}$, поэтому параметр порядка *η* определяется как

$$\eta = \sigma_{\rm m}^2 / \sigma^2 \,. \tag{1}$$

Из соотношения (1) непосредственно следует, что в кристаллическом веществе при температуре плавления $\eta = 1$. Разумеется, $\eta > 1$ при температуре меньше $T_{\rm m}$. В рамках модели Я.И. Френкеля, каждый атом или молекула жидкости участвует в двух видах движения. Поколебавшись около одного и того же положения равновесия в течение некоторого времени τ , времени «оседлой жизни», рассматриваемый атом может перескочить в новое положение равновесия, расположенное по соседству на расстоянии того же порядка величины, что и расстояния между соседними атомами. Если характерное время воздействия на жидкость велико по сравнению с т, то жидкость проявляет свойство текучести, т.е. ведет себя как жидкость в обычном смысле, если же время воздействия сравнимо или меньше τ , то жидкость ведет себя как твердое тело. Поэтому при использовании соотношения (1) принято, что определение среднеквадратичного смещения атома в жидкости проводится за промежуток времени, который много больше, чем время оседлой жизни атома или молекулы. Отсюда следует, что в жидкости справедливо соотношение $\sigma^2 >> \sigma_m^2$ и при $T > T_m$ можно принять, что $\eta = 0$. В общем случае величина σ зависит от того, насколько атом удален от поверхности нанообъекта. Атомы на свободной поверхности имеют большую амплитуду тепловых колебаний, чем атомы внутри объема нанообъекта. Поэтому в работе [3] было предложено при описании термодинамических свойств нанообъектов использовать эффективное значение σ^2 , приписываемое всем атомам нанообъекта. При подстановке эффективного значения σ^2 в уравнение (1), получается эффективное значение параметра порядка *η*. Использование эффективного параметра порядка позволило вместо отдельного нанообъекта рассматривать макроскопическое твердое тело с параметром порядка, равным эффективному параметру порядка нанообъекта. В диссертации для расчета эффективного параметра порядка используется уравнение Шая [3]:

$$\sigma^2(\chi + \delta\chi) - \sigma^2(\chi) = (\alpha - 1)\sigma^2(\chi)\delta\chi, \tag{2}$$

где $\chi = N_s/N_v$; N_s и N_v – количество поверхностных и объемных атомов нанообъекта, соответственно; α – постоянный коэффициент, зависящий от химического состава и кристаллической решетки вещества, из которого состоит нанообъект. Если нанообъект находится в матрице, то α зависит еще и от вида матрицы и степени когерентности границы между матрицей и нанообъектом. Уравнение (2) дает эффективное значение σ^2 для нанообъекта с каким-либо значением χ .

Ранее экспериментально [4] и методом молекулярной динамики [5] было установлено, что при повышении температуры сначала плавится поверхностный слой, а затем уже и весь нанообъект. Однако, если размер наночастиц меньше критического, то при увеличении температуры жидкий слой не образуется. Разработанный в диссертации метод позволил впервые получить аналитические выражения для расчета как температуры плавления поверхностного слоя, так и критического радиуса нанообъектов. Проведенные по этим формулам расчеты представлены в этой главе. Они подтверждаются доступными в

литературе экспериментальными данными и результатами расчетов методом молекулярной динамики.

Глава 2. Уравнение состояния нанообъектов

Одним из эффективных способов описания термодинамических свойств является определения уравнения состояния термодинамической системы. В главе 2 получено уравнение состояния для нанообъектов. Давление р и молярную внутреннюю энергию U макроскопического твердого вещества обычно делят на две части. К первой части относятся их упругие составляющие p_x , U_x , зависящие только взаимодействия между структурными элементами OT характера (атомами, молекулами), составляющими твердое тело, и совершенно не зависят OT температуры. Ко второй части относятся тепловые составляющие p_T , U_T , зависящие от температуры тела. Упругие составляющие p_x , U_x зависят только от плотности вещества ρ или удельного объема $v = 1/\rho$ (или молярного объема $V = M/\rho$) и равны полному давлению и молярной энергии при абсолютном нуле температуры. Поэтому их иногда называют «холодными» давлением и энергией. Уравнение Ми – Грюнайзена является наиболее часто используемым при ударном нагружении Это уравнение уравнением состояния. позволяет проводить расчеты В «квазигармоническом приближении». Гармоническое приближение недостаточно для описания многих физических свойств твердого тела. Например, тепловое расширение не происходит в гармоническом приближении. Тепловое расширение твердых тел является следствием ангармонизма межатомных сил. Если бы потенциальная энергия была бы гармонической, то атомы колебались бы (даже с большой амплитудой) около положений равновесия симметрично, и их среднее смещение из положения равновесия равнялось бы нулю. Поэтому необходимо учесть ангармонизм тепловых колебаний атомов. Для этого в квазигармоническом приближении принимают, что атомы по-прежнему колеблются по гармоническому закону, однако, производная $\partial \omega / \partial V$ не равна нулю (здесь ω – частота тепловых колебаний атомов). Второй уровень учета ангармоничности колебаний приводит к появлению «ангармонического параметра Грюнайзена» у_а. Во второй главе рассматривается первый уровень ангармоничности, т.е. зависимость постоянной характерного размера нанообъектов. Грюнайзена γ οτ Хорошо известен экспериментально наблюдаемый эффект смягчения фононных спектров С нанообъектов. В фононных уменьшением характерного размера спектрах нанообъектов появляются дополнительные низкочастотные и высокочастотные моды колебаний. По мере уменьшения характерного размера нанообъектов

увеличивается амплитуда колебаний атомов кристаллической решетки, а фононный спектр в целом смягчается. В настоящей работе в высокотемпературном дебаевском приближении впервые получено уравнение, связывающее частоту тепловых колебаний атомов $\overline{\omega}$ с параметром χ – отношением количества поверхностных атомов к количеству внутренних атомов. Оно имеет вид

$$d(\ln \bar{\omega})/d\chi = (1 - \alpha)/2.$$
(3)

Это отношение зависит от молярного объема *V* и формы нанообъекта, т. е. $\bar{\omega} = \bar{\omega}(V, \chi)$. Объем и форма нанообъектов зависят (в исходном состоянии) от способа получения нанообъектов.

В рамках настоящей модели получено аналитическое выражение, описывающее зависимость постоянной Грюнайзена γ от χ . В общем случае параметр Грюнайзена γ зависит от молярного объема V. Рассмотрен также случай, когда молярный объем не изменяется. Тогда параметр Грюнайзена зависит только от отношения χ , которое, в свою очередь, зависит от формы и характерного размера нанообъекта. С учетом уравнений (2) и (3), получено уравнение

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\chi} = \frac{M(\alpha_p^{\mathrm{L}}u_{\mathrm{L}}^2 - \alpha_p^{\mathrm{S}}u_{\mathrm{S}}^2)}{3R} \tag{4}$$

здесь индексы *L* и *S* обозначают величины, относящиеся к жидкому и твердому состояниям вещества, соответственно; *u* – скорость звука. При выводе правой части уравнения (4) использовано соотношение $\alpha_p = (\partial V / \partial T)_p / V$. Все параметры в правой части уравнения (4) относятся к макроскопическим телам вблизи температуры плавления.

Из литературных данных известно, что влияние давления на фазовые переходы в нанообъектах наблюдается экспериментально для наночастиц, находящихся в матрице и имеющих с ней некогерентную границу. Для объяснения данного факта использовалось уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Однако при наличии когерентной границы возможно как понижение, так и повышение температуры плавления. Если амплитуда колебаний атомов матрицы больше, чем амплитуда колебаний атомов нанообъекта, то наблюдается увеличение его температуры плавления. В противоположном случае температура плавления уменьшается. Если нанообъект имеет некогерентную границу с матрицей, то также возможно как повышение, так и понижение температуры плавления нанообъекта [6]. В последнем случае влияние матрицы может быть обусловлено наличием или отсутствием давления, которое возникает из-за различия в коэффициентах термического расширения матрицы и нанообъектов. Образование наночастиц может

происходить при высоком давлении. Поэтому во второй главе была рассмотрена зависимость температуры плавления нанообъектов от давления, характерного размера и вида матрицы. При построении модели использованы уравнение Клапейрона – Клаузиуса и зависимости температуры плавления и энтропии плавления от характерного размера нанообъекта в виде, предложенном в работах [3, 6]. В диссертации в качестве примера использования разработанной модели проведены расчеты зависимости $T_{\rm m} = T_{\rm m}(p, \chi)$ для наночастиц свинца и висмута (рис. 1).

При плавлении объем висмута уменьшается на 3.7%, а объем свинца увеличивается на 3.7%. В то же время при плавлении сплава Bi – Pb эвтектического состава изменения объема не происходит. Из уравнения Клапейрона – Клаузиуса непосредственно следует, что с увеличением давления температура плавления висмута уменьшается, а температура плавления свинца растет. Показано, что поскольку с уменьшением размеров наночастиц уменьшается энтропия плавления $S_m(\chi)$, это еще больше увеличивает зависимость температуры плавления от давления. Поскольку сплав, близкий по составу к эвтектике, при плавлении не изменяет объем, то его температура плавления не зависит от давления.

Глава 3. Явления переноса в наноструктурах

В связи с разработкой сверхбольших интегральных схем (СБИС) и ультрабольших интегральных схем (УБИС) размеры интегральных схем становятся все меньше и меньше. Предсказывается, что размеры элементов электронных устройств должны быть уменьшены до 10 нм и меньше. Однако при уменьшении толщины твердых пленок и увеличении количества элементов электронных цепей на единицу площади, изготовление противодиффузионных барьеров и контактов в нанодиапазоне характерных размеров становится все более сложным. Например, значительные усилия были направлены на то, чтобы предотвратить диффузию между электродом и его барьерным слоем и, таким образом, получить стабильную микроструктуру.

В третьей главе разработана модель, позволяющая рассчитывать коэффициенты самодиффузии нанообъектов. Известно, что коэффициент диффузии металла при температуре его плавления практически не зависит от давления [7]. Для большинства металлов коэффициент диффузии уменьшается с увеличением давления. Одновременно растет и температура плавления, что приводит к постоянному значению *D* при одинаковой гомологической температуре для данного металла. Для объемной диффузии это соотношение описывается правилом Ван

Лимпа: $\Delta H = K(0)T_{m}$. Здесь K(0) – эмпирический постоянный коэффициент.



Рисунок 1 – Зависимость температуры плавления наночастиц свинца $T_{\rm m}$ от давления *p* и от приведенного размера ζ .

Правило Ван Лимпа подтверждено многочисленными экспериментами и имеет теоретическое обоснование (см. например [7–10]). Было также показано в работах [8, 9], что правило Ван Лимпа справедливо и для поверхностной самодиффузии, причем коэффициент K(0) для поверхностной диффузии меньше по величине аналогичного коэффициента для объемной диффузии. Это позволило нам сделать заключение о том, что правило Ван Лимпа должно быть справедливо и для нанообъектов. Для нанообъектов характерна высокая удельная поверхность, однако с изменением удельной поверхности должен меняться и коэффициент Ван Лимпа: $K = K(\chi)$. Кроме того, температура плавления нанообъектов зависит от их характерного размера. Из этого следует, что в общем случае правило Ван Лимпа для нанообъектов имеет вид:

$$\Delta H(p,\chi) = K(\chi)RT_{\rm m}(p,\chi).$$
⁽⁵⁾

К не зависит ни от давления, ни от температуры. Тем не менее, К зависит от характерного размера наночастиц. Получено соотношение для анализа самодиффузии в нанообъектах

$$\Delta H(\chi) = \Delta H(0)(1-\chi) \exp[-(\alpha-1)\chi].$$
(6)

 $K(\gamma) = K(0)(1 - \gamma)$. Расчетные температуры Здесь начала спекания нанокристаллических порошков (W, Fe, Ni, Co, ZnO и Sm) сравнивались с экспериментальными данными, что показало высокую эффективность расчетов по формуле (6). В рамках этой же модели нами был проведен расчет зависимости энтальпии активации диффузии ΔH наночастиц свинца от давления и их приведенного характерного размера $\zeta = r/r_0$ ($r_0 = h(3-d)$, h – это атомный диаметр, *d* = 0, 1 и 2 для наночастиц, нанопроволок и тонких пленок соответственно). Ячеистая поверхность на рис. 2 – это поверхность, на которой температура плавления наночастиц свинца равна 300 К. Ее положение на рисунке определяется уравнением (5) и дополнительным условием $T_{\rm m}$ = 300 К. Та часть поверхности энтропии активации, которая выше ячеистой поверхности, соответствует твердому состоянию наночастиц. Пересечение обеих поверхностей дает кривую, которая соответствует минимальным значениям ΔH . Вдоль этой кривой энтальпия активации увеличивается от 8 кДж/моль до 22 – 36 кДж/моль. Наименьшее значение получается при гидростатическом растягивающем напряжении $p \approx -0.6$ ГПа. Эта величина существенно меньше, чем значение энтальпии активации самодиффузии в макроскопическом свинце, которая равна 95 кДж/моль при атмосферном давлении.



Рисунок 2 – Зависимость энтальпии активации самодиффузии при 300 К от приведенного размера наночастиц свинца ζ и величины сжатия наночастиц V/V₀. Здесь V₀ – исходный объем.

Глава 4. Континуальная термодинамическая модель фазового перехода кристаллической структуры нанообъекта в неупорядоченное состояние

Экспериментальные данные [11, 12] и результаты моделирования методом молекулярной динамики [13] подтверждают существование критического размера нанообъекта, при котором энтальпия плавления становится равной нулю. Существуют несколько теоретических моделей, использующих критический размер как параметр, чтобы описать зависимость энтальпии плавления от характерного размера нанообъекта. Только в том случае, если характерный размер нанообъекта превосходит 10 нм, можно избежать использования этого параметра. Тем не менее, все предшествующие модели не рассматривали поведение энтальпии и энтропии плавления нанообъектов, имеющих характерные размеры вблизи или меньше критического размера.

На основе явления подавления нуклеации в области наноразмеров построена физическая модель, объясняющая температурный гистерезис между ходом температуры кристаллизации и плавления, когда температура отвердевания нанообъекта меньше температуры плавления. Наличие свободной поверхности у нанообъекта ускоряет образование жидкой фазы и нанообъект не перегревается. Исследования показали, что плавится тонкий поверхностный слой нанообъекта, затем при дальнейшем повышении температуры толщина жидкого поверхностного слоя растет [14]. Таким образом, новая фаза зарождается при температуре ниже точки плавления, что препятствует существованию нанообъекта в твердой фазе выше температуры плавления, т.е. препятствует перегреву нанообъекта. Это приводит к тому, что практически невозможно наблюдать гомогенное зарождение жидкой фазы в нанокристаллах. Опыт показывает, что и макроскопические тела трудно получить в перегретом состоянии, в то время как жидкости могут быть сравнительно легко переохлаждены на 0.2T_m ниже температуры плавления. В макроскопических телах сохранению твердого состояния при температурах выше температуры плавления также препятствует плавление поверхности, которое происходит при температуре ниже $T_{\rm m}$, и зарождение новой фазы на дефектах кристаллической структуры, что облегчает последующее плавление всего объема твердого тела при T_m. В противоположность этому кристаллизация обусловлена зарождением твердой фазы в объеме жидкости и для ее начала требуется переохлаждение [15]. Различные теории плавления предсказывают, что металлы могут быть перегреты до температуры начала массивного гомогенного превращения $T_{+} \approx 1.3 T_{\rm m}$. Такой перегрев в принципе возможен, если подавлено поверхностное

плавление. В последнее время было исследовано плавление при высоких скоростях нагрева твердого тела. Полученные величины относительного перегрева $\Theta_+ = (T_+ - T_m)/T_m$ для различных материалов были систематизированы в работе [16]. В результате было установлено, что твердые тела могут иметь $\Theta_+ \leq 0.33$. В соответствии с классической теорией зарождения и роста частиц новой фазы (КТЗР) скорость образования частиц новой фазы зависит от величины поверхностной энергии на границе твердое тело – расплав γ_{sl} [15]. Критический радиус r^* удовлетворяет соотношению:

$$r^* \propto \gamma_{\rm sl} / \Delta F$$
 (7)

Здесь ΔF – свободная энергия образования критического зародыша. Функции ΔF и γ_{sl} зависят от характерного размера нанообъектов D [6,11].

Экспериментальные работы [11, 12] и расчеты [13], выполненные методом молекулярной динамики, показали, что в области характерных размеров r < 10 нм энтальпия плавления $\Delta H_{\rm m}$ монотонно уменьшается с уменьшением *r*. Было установлено, что $\Delta H_{\rm m}$ принимает нулевое значение при некотором критическом значении $r = r_c$ [11–13]. Используя результаты, полученные в работах [6, 11–13], можно принять, что $\gamma_{sl} \propto \Delta H_m$ и $\Delta F \propto \Delta H_m$. Непосредственно из этих пропорций и соотношения (7) следует, что критический радиус зародыша новой фазы или не зависит от r, или зависит от r очень слабо. Таким образом, если $r < r^*$, то новая фаза не может образоваться по механизму зарождение – рост, поскольку такой процесс энергетически невыгоден. Более того, недавние экспериментальные работы показали, что поверхностная энергия наночастиц постоянна в широком диапазоне ИХ характерных размеров, или даже больше, чем поверхностная энергия макроскопических тел, имеющих такой же химический состав и кристаллическую структуру [17, 18]. В последнем случае радиус критического зародыша растет с уменьшением характерного размера нанообъектов (см. формулу (7)). С другой стороны, было показано, что величина максимального перегрева, ΔT , уменьшается при уменьшении r [13, 14]. Эти результаты показывают, что классическая теория зарождения и роста новой фазы не может быть использована для описания фазового этой главе перехода первого рода в нанообъектах. В рассматривается температурный гистерезис альтернативным методом.

Для макроскопического тела плотность энергии Гиббса можно представить в виде ряда [19]:

$$g(p,T,\eta) = g_0(p,T) + \frac{A}{2}\eta^2 - \frac{B}{3}\eta^3 + \frac{C}{4}\eta^4.$$
 (8)

Здесь *g* и g_0 – плотность энергии Гиббса упорядоченной и неупорядоченной фазы соответственно. При выполнении дополнительного условия *B*=0, в точке, определяемой уравнениями A(p,T) = 0; $B(\chi_c) = 0$, происходит фазовый переход второго рода. Здесь $\chi_c = \chi(r_c)$, r_c – критический характерный размер нанообъекта.

Равновесное значение параметра порядка определяется из условия минимума энергии Гиббса при наличии термодинамического равновесия: $\partial G/\partial \eta = 0$ и $\partial^2 G/\eta^2 > 0$. Для плотности энергии Гиббса из уравнения (8) имеем:

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} = \eta \left(A - B\eta + C\eta^2 \right) = 0.$$
⁽⁹⁾

Уравнение (9) имеет три решения: $\eta_1 = 0$ и еще два решения:

$$\eta_2 = \frac{B}{2C} - \sqrt{\left(\frac{B}{2C}\right)^2 - \frac{A}{C}},\tag{10}$$

$$\eta_3 = \frac{B}{2C} + \sqrt{\left(\frac{B}{2C}\right)^2 - \frac{A}{C}}.$$
(11)

Здесь η_2 и η_3 дают максимальное и минимальное значения *G* соответственно. Оба корня принимают действительные значения, если дискриминант в выражениях (10) и (11) неотрицательный. С другой стороны, непосредственно из уравнения (1) следует, что $\eta \ge 0$. Поэтому $0 \le A \le B^2/(4C)$. При температуре плавления твердая и жидкая фаза вещества находятся в термодинамическом равновесии, т.е. $g(T_m, p, \eta_1) = g(T_m, p, \eta_3)$. Из этого соотношения и условия минимума плотности энергии Гиббса можно получить значение параметра порядка твердого вещества при температуре плавления: $\eta_m = \eta_3 = 2B/(3C)$. Отсюда следует, что $A(T_m) = 2B^2/(9C)$. Симметричная фаза стабильна при температуре выше T_m :

$$A > 2B^2/(9C).$$
 (12)

Несимметричная фаза стабильна в области температур ниже *T*_m:

$$A < 2B^2/(9C).$$
 (13)

Обычно зависимость феноменологического коэффициента A от температуры описывается выражением $A(T) = a(T-T_c)$ [19], где a не зависящая от температуры константа. Тогда из неравенств (12) и (13) следует, что несимметричная фаза

21

стабильна, если ее температура удовлетворяет неравенству $T < T_c + 2B^2/(9aC)$. Отсюда температура плавления равна

$$T_{\rm m} = T_{\rm c} + \frac{2B^2}{9aC}.$$
 (14)

Как уже было отмечено выше, коэффициент *B* равен нулю при $r = r_c$. Введем новую переменную χ , равную отношению количества поверхностных атомов к количеству внутренних атомов нанообъекта. Рассмотрим поведение $B(\chi)$ в окрестности точки $\chi = \chi_c$, здесь $\chi_c = \chi(d_c)$. Соответствующий ряд Тейлора имеет вид:

$$B(\chi) = B_{c} + B'(\chi - \chi_{c}) + \frac{1}{2}B''(\chi - \chi_{c})^{2} + \dots$$
 (15)

Здесь *B'* и *B"* первая и вторая производные коэффициента *B* по χ соответственно. Уравнение (9) играет роль уравнения состояния. Оно инвариантно по отношению к $B \to -B$, $\eta \to -\eta$. Поскольку параметр порядка (1) всегда положительный, то такое преобразование запрещено и выполняется неравенство $B \ge 0$. В разложении (15) второй член меняет знак *B* в критической точке χ_c . В добавление к этому, справедливо соотношение $B_c = B(\chi_c) = 0$. Следовательно, эти члены разложения тождественно равны нулю: $B(\chi) = 0.5B''(\chi - \chi_c)^2 + o((\chi - \chi_c)^2)$. Из последнего соотношения и уравнения (14) следует, что

$$T_{\rm m} = T_{\rm c} + \frac{2B_0^2 \left(\chi - \chi_{\rm c}\right)^4}{9aC},$$
 (16)

здесь введено обозначение $B_0 = B''/2$. В соответствии с уравнением (16), температурный гистерезис исчезает при $\chi = \chi_c$. Соотношение (16) было сопоставлено с доступными экспериментальными данными [20]. Сопоставление показало, что формула (16) правильно описывает зависимость температуры плавления от χ вблизи точки χ_c , т.е. в области характерных размеров, где справедливо разложение (15).

В этой главе также получены выражения для энтальпии и энтропии плавления нанообъекта, имеющего характерный размер близкий к его критическому значению:

$$\Delta H_{\rm m} = \frac{a}{2} \eta_{\rm m}^2 T_{\rm m} \approx \frac{2a_0 T_{\rm c}}{9C_0^2} B_0^2 (\chi - \chi_{\rm c})^4, \qquad (17)$$

$$\Delta S_{\rm m} \approx \frac{2a_0}{9C_0^2} B_0^2 (\chi - \chi_{\rm c})^4.$$
(18)

Энтальпия и энтропия плавления в окрестности критической точки пропорциональны $(\chi - \chi_c)^4$ и равны нулю при $\chi = \chi_c$. Известно, что для

нанообъектов меньшего размера, которые часто называют кластерами, становится существенным влияние так называемых магических чисел (см. обзор [20]). Кластеры с заполненными икосаэдрическими слоями могут иметь энтальпию и энтропию плавления отличную от аналогичных параметров своих ближайших соседей по количеству атомов. По мере увеличения размеров кластеров изменение энтальпии и энтропии плавления становится монотонным [20]. Физический смысл полученных результатов (формулы (16) – (18)) заключается в следующем. С уменьшением нанообъекта характерного размера увеличивается отношение количества поверхностных атомов к количеству объемных атомов нанообъекта. Поверхностные атомы имеют меньшее координационное число, чем атомы, находящиеся в объеме нанообъекта, дефектность поэтому одновременно повышается структуры нанообъекта. Повышение дефектности кристаллической структуры нанообъекта приводит к фазовому переходу кристаллическое тело → стекло в окрестности точки $\chi = \chi_{c}$ при температуре ниже T_{c} (формула (16)). При выполнении соотношений $\chi = \chi_c$ и $T > T_c$ происходит фазовый переход стекло \rightarrow жидкость.

Чтобы определить максимальную температуру перегрева, рассмотрим уравнение (11). Если $A > A_+ = B^2/(4C)$, где $A_+ = a(T_+-T_c)$, тогда дискриминант в уравнении (11) меньше нуля. Это значит, что параметр порядка равен нулю. Таким образом, получаем:

$$T_{+} = T_{\rm c} + \frac{B^2}{4aC}.$$
 (19)

Минимальная температура, до которой можно охладить жидкость, определяется соотношением $A = A_{-} = 0$. Здесь $T_{-} = T_{c}$. При температуре ниже T_{-} жидкое состояние становится абсолютно неустойчивым. Если твердое тело имеет температуру большую, чем T_{+} , происходит его гомогенное плавление (твердое состояние вещества абсолютно неустойчиво). В температурном диапазоне от T_{m} до T_{+} , происходит гетерогенное плавление твердого тела. Здесь плавление происходит путем зарождения и роста частиц новой фазы. В нанодиапазоне характерных размеров температуры плавления. Если температура жидкого нанообъекта меньше T_{-} , происходит массивное гомогенное зарождение твердой фазы в объеме нанообъекта. Плавление нанообъектов происходит при температуре плавления, поскольку при более низкой температуре происходит плавление поверхностного слоя нанообъекта.

жидкой фазы в области температур $T_{\rm m} < T < T_+$. При умеренных скоростях нагрева не происходит перегрева твердых наночастиц со свободной поверхностью, поскольку расплавленный жидкий слой облегчает зарождение жидкой фазы. Наблюдаемый гистерезис между кристаллизацией и плавлением нанообъектов обусловлен тем, что размер критического зародыша новой фазы, как было показано выше, превосходит характерный размер самого нанообъекта. Это приводит к невозможности образования зародышей твердой фазы в интервале температур $T_- < T < T_{\rm m}$. максимальная возможная ширина гистерезиса, *w*, определяется соотношением

$$w = T_{+} - T_{-} = \frac{B^2}{4aC} \,. \tag{20}$$

Из уравнений (19) и (20) следует, что если $r \to r_c$, то $w \to 0$. Это значит, что гистерезис исчезает при $r = r_c$. Такое исчезновение температурного гистерезиса наблюдалось ранее экспериментально [14] и было получено методом молекулярной динамики [13]. Для нанообъектов со свободной поверхностью при умеренных скоростях нагрева ширина температурного гистерезиса, w_f , равна:

$$w_{\rm f} = T_{\rm m} - T_{-} = \frac{2B^2}{9aC}.$$
 (21)

У большинства исследованных веществ $T_{+} \approx 1.33 T_{\rm m}$ и $T_{-} \approx 0.67 T_{\rm m}$ [16]. В дебаевском высокотемпературном приближении $\eta = T_m/T$. Поэтому температуры T_+ и T_{-} соответствуют значениям параметра порядка $\eta_{+} = 0.75$ и $\eta_{-} = 1.5$. Теперь для ширины температурного гистерезиса получаем оценку: $w \le 0.66T_{\rm m}$ и $w_f \le 0.33T_{\rm m}$. Разумеется, во всех формулах принято, что $T_{\rm m} = T_{\rm m}(r)$. Критический размер наночастиц $D_{\rm c} = 2r_{\rm c}$ можно опубликованных оценить ИЗ доступных экспериментальных данных. Например, в координатах «температура – характерный размер наночастиц» кривая плавления наночастиц меди касается соответствующей кривой отвердевания при $D_{\rm c} \approx 4$ нм [14]. Энтропия плавления наночастиц олова равна нулю при $D_c \approx 3.2$ нм [11]. Расчеты методом молекулярной динамики дают приблизительно $T_{-} = 0.7 T_{\rm m}$ и 0.75 $T_{\rm m}$ для Си и Ni, соответственно [13, 21]. Эти значения T_{-} практически совпадают с нашей теоретической оценкой $T_{-} \approx 0.67 T_{\rm m}$. Таким образом, наблюдаемая в экспериментах большая степень переохлаждения нанообъектов, подтверждает вывод развитой в настоящей работе модели о том, что отвердевание жидких наночастиц происходит в области температур, в которой

жидкое состояние абсолютно неустойчиво.

Таким образом, классическая теория зарождения и роста частиц новой фазы не применима для описания плавления и кристаллизации нанообъектов, поскольку критический размер зародыша новой фазы превосходит характерный размер нанообъектов. Развитая в диссертационной работе физическая модель правильно описывает температурный гистерезис, наблюдаемый при плавлении И кристаллизации нанообъектов. При уменьшении характерного размера нанообъекта ширина температурного гистерезиса уменьшается. Существует характерный размер нанообъекта D_c, при котором температурный гистерезис отсутствует. Типичное значение D_c составляет примерно 3 – 4 нм. Показано, что кристаллизация жидких нанообъектов происходит при охлаждении до температуры, при которой переохлажденный жидкий нанообъект становится термодинамически абсолютно неустойчивым.

Таким образом, получено, что максимально возможная ширина гистерезиса, *w*, может быть определена из уравнения (20). Слияние кривых плавления и кристаллизации в области малых размеров наночастиц наблюдалось экспериментально [14] и было получено при расчетах методом молекулярной динамики [13, 21]. Для нанообъектов со свободной поверхностью максимальная ширина температурного гистерезиса *w*_f может быть определена из уравнения (21).

Для любого вида дефектов, ответственных за диффузию, общим является то, что энтальпия активации диффузии состоит из двух частей: 1) энтальпии образования ΔH_1 и 2) энтальпии миграции ΔH_2 : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$. При диффузии по вакансионному механизму [22] на первом этапе происходит формирование вакансии. Окружающие вакансию атомы находятся в квазижидком состоянии. На втором этапе происходит переход атома через этот квазижидкий слой на место вакансии. Таким образом, перемещается не одна вакансия или какой-либо другой дефект, а целая неупорядоченная область, то есть делокализованный дефект движется по кристаллу. Объем вакансии локально распределен. Вакансия «растворяется» в кристаллической решетке за счет смещения соседних атомов для релаксации напряжений, обусловленных появлением Процесс вакансии. перемещения делокализованного дефекта по кристаллу напоминает процессы плавления в одном месте и затвердевания в другом. Энергия активации миграции дефекта по порядку величины близка к величине скрытой теплоты плавления. Разумеется, самодиффузия в наноматериалах может протекать по такому же механизму.

Как показано выше, существует критическое значение χ_{c} , при котором достигается минимум температуры, энтропии и энтальпии плавления. В соответствии с соотношением (5), в рамках разработанной модели должно увеличение коэффициента наблюдаться аномальное самодиффузии при критическом значении размеров нанообъектов. Действительно, для энтропии и энтальпии активации диффузии из соотношений (17) и (18) следует, что коэффициент диффузии в окрестности критического характерного размера можно представить в виде:

$$D = D_0 \exp\left[\frac{\Delta S_0}{k_{\rm B}} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) (\chi - \chi_{\rm c})^4\right],\tag{22}$$

где $\Delta S_0 = 2a_0 B_0^2 K / (9C_0^2)$ – постоянный коэффициент, имеющий размерность энтропии. Последняя формула показывает, что коэффициент диффузии принимает наибольшее значение при $\chi = \chi_c$.

Глава 5. Применение термодинамического метода для описания свойств тонких пленок

Теоретические разработки предсказывают как уменьшение поверхностного натяжения с уменьшением характерного размера нанообъектов r [17, 23], так и его независимость от r [24]. Результаты расчетов методом молекулярной динамики дают либо независимость поверхностного натяжения от r, либо слабую зависимость. Экспериментальные исследования показывают, что поверхностное натяжение не зависит от характерного размера наночастиц и намного больше своего значения для макроскопических кристаллических тел [17, 18]. Поверхностное натяжение наночастиц палладия в полимерной матрице оказалось равно 6.0 ± 0.9 Дж/м². Это примерно в 3 раза больше поверхностного натяжения макроскопического палладия, которое равно 1.808 Дж/м². Аналогично наночастицы CdS имеют поверхностное натяжение 2.50 Дж/м².

Одной из задач настоящей работы явилось исследование зависимости поверхностного натяжения тонких кристаллических пленок от их характерного размера. В качестве модельных объектов рассмотрены тонкие кристаллические пленки, имеющие толщину в нанодиапазоне размеров, т.е. толщина пленок меньше 100 HM. Было В принято, что остальных направлениях пленки имеет макроскопические размеры и что пленки имеют свободные поверхности. Были рассмотрены два вида пленок: 1) пленки, в которых может протекать фазовый переход второго рода; 2) пленки, в которых может протекать фазовый переход первого рода. В центре пленки значение параметра порядка было обозначено как η_V , а на ее поверхностях как η_S . Зависимость $\eta = \eta(x)$ была принята четной функцией координаты x.

Энергия Гиббса такой пленки имеет вид:

$$G[\eta(L)] = \frac{S}{2} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{J}{2} \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 + g(\eta) \right] dx,$$
(23)

здесь *S* – площадь поверхности пленки, *L* – толщина пленки. В каждом случае была найдена функция $\eta = \eta(x)$, соответствующая минимуму функционала (23). Показано, что параметр порядка в середине тонкой кристаллической пленки η_v всегда меньше аналогичного параметра порядка η_0 пленки макроскопической толщины, Таким образом, условие $\eta_V = \eta_0$ может быть выполнено только в том случае, если объект макроскопический ($L \rightarrow \infty$).

Для определения поверхностного натяжения *G*_S использовано выражение, взятое из работы [25]:

$$G_{\rm S} = \frac{G - G_{\rm V}}{S} = \frac{1}{S} \int \left[\frac{J}{2} (\nabla \eta)^2 + g(\eta) - g(\eta_{\rm V}) \right] \mathrm{d}V, \tag{24}$$

здесь $G_V = g(\eta_V) \cdot V$. В рамках модели Ландау впервые получены соотношения, наблюдаемое адекватно описывающие экспериментально увеличение поверхностного натяжения с уменьшением характерного размера нанообъектов. Качественно это увеличение поверхностного натяжения объясняется следующим образом. С уменьшением характерного размера нанообъекта увеличивается отношение количества поверхностных атомов к количеству атомов, находящихся внутри нанообъекта. Пропорционально растет и доля поверхностной энергии частицы по отношению к объемной энергии. Таким образом, с уменьшением толщины тонких пленок их поверхностная энергия может возрастать. Большее значение поверхностного натяжения наночастиц по сравнению с поверхностным натяжением макроскопического тела было обнаружено экспериментально в работах [17, 18], однако до сих пор не имело теоретического объяснения. Как видно из рисунка 3, поверхностное натяжение растет как с уменьшением характерного размера (с увеличением z_0), так и с уменьшением отношения α . С уменьшением толщины пленки поверхностное натяжение сначала растет, достигая максимального значения, затем монотонно убывает.

Для нанообъектов понятие толщины поверхностного слоя довольно условно, поскольку параметр порядка внутренних атомов тоже зависит от характерного

размера наночастицы. Это приводит к уменьшению различий в физических свойствах между поверхностными атомами и внутренними атомами, т.е. к «размыванию» границы поверхность – объем. В этом случае надо учитывать то, что параметр порядка η изменяется внутри нанообъекта. В этой главе представлены результаты исследований зависимости параметра порядка внутри тонкой пленки от расстояния до ее центра, т.е. зависимости вида $\eta = \eta(x)$. Разумеется, что при фиксированном химическом составе пленки характер этой зависимости определяется температурой и толщиной пленки.



Рисунок 3 – Зависимость приведенного поверхностного натяжения пленки от параметра z_0 . Здесь g_{sm} – поверхностное натяжение пленки толщины L >> 100 нм.

При расчетах было принято (в соответствии с критерием Линдемана), что параметр порядка при температуре плавления η_m одинаков для всех пленок. Разумеется, сама температура плавления может зависеть от толщины пленки. Для упрощения формул были введены функции $z_{1m} = \eta_m/\eta_0$, $z_m = \eta_m/\eta_V$ и $z_0 = z_m/z_{1m}$. Величина z_{1m} зависит только от температуры, а $z_0 = \eta_0/\eta_V$ и зависит как от толщины пленки, так и от температуры. Расчеты были проведены при выполнении дополнительного условия $z_{1m} = 0.4$. В соответствии с физическим смыслом параметра порядка макроскопического тела, η_0 , его величина уменьшается при увеличении температуры; z_{1m} и z_m являются монотонными функциями температуры.

Из графика зависимости $z_0 = z_0(x/L_0)$ (см. рисунок 4) видно, что при фиксированной температуре параметр z_0 монотонно растет с уменьшением толщины кристаллической пленки. Поверхностный параметр, $z_S = \eta_S/\eta_V$, при фиксированном значении z_0 определяет толщину пленки. Появление жидкого поверхностного слоя при повышении температуры может привести к тому, что поверхностный параметр порядка будет равен нулю. В этом случае точки пересечение кривых с осью абсцисс дают толщину соответствующих пленок (рисунок 4).

Из рисунка 4 следует, что толщина пленок однозначно связана с z_0 . Была получена зависимость $z_0 = f(L/L_0)$. Здесь параметр L_0 – длина корреляции в жидкой фазе. Например, для олова в жидком состоянии $L_0 = 15$ нм. Результаты расчетов показали, что параметр z_0 практически равен единице при значениях L больше или равных $10 \cdot L_0$; для олова это составляет примерно 15 нм.

Как проведенных расчетов, следует ИЗ степень упорядоченности поверхностных атомов (поверхностный параметр порядка) влияет на распределение параметра порядка внутри пленки и на ее температуру плавления. Если упорядоченность поверхности увеличивается, то температура плавления тонкой пленки увеличивается. Таким образом, можно управлять физическими свойствами пленок, изменяя упорядоченность поверхностного слоя. Температура плавления тонких пленок, имеющих свободные поверхности, уменьшается с уменьшением толщины пленки. Тем не менее, настоящая модель показала, что нет заметного уменьшения температуры плавления тонких пленок при уменьшении их толщины от бесконечной до 15 нм, приблизительно. Этот результат находится в полном соответствии с результатами экспериментов и имеет важное значение ДЛЯ практического применения.

Глава 6. Моделирование формирования наночастиц при быстропротекающих процессах

В этой главе излагается физическая модель формирования наночастиц при быстропротекающих процессах.

В качестве быстропротекающего процесса рассмотрен детонационный синтез наночастиц. В этом случае образование наночастиц происходит в результате ударно-волнового воздействия на вещество. В модели использована теория очагового разложения структурно-неоднородных веществ в слабых ударных волнах, где используются представления о зарождении «горячих точек» и последующей стадии горения матричного вещества. После сгорания матричного вещества

протекают процессы рекомбинации и другие релаксационные процессы, в ходе которых продукты горения превращается в продукты детонации. Характер ударно-



Рисунок 4 – Зависимость приведенного параметра порядка $z = \eta/\eta_v$ от расстояния до центра пленки *x* при фиксированных значениях параметра z_0 .

волнового воздействия зависит от степени дисперсности и химического состава. В рамках предлагаемой модели ударно-волнового воздействия в смесях взрывчатых веществ с прекурсором можно выделить три случая. Первый случай, когда средний размер частиц вещества, подвергаемого ударно – волновому воздействию, $\delta_{\rm u}$, меньше или сравним с расстоянием δ между горячими точками. В этом случае прекурсор можно считать дополнительным компонентом ВВ. Во втором случае, когда $\delta_{\rm q} \gg \delta$, можно говорить об отдельном включении, на которое производится воздействие ударной волной. В этом случае во включении образуются горячие точки. Внутри включения образуется мозаичная структура: в окрестности горячей точки наблюдается наиболее полное термическое разложение вещества включения, а на периферии происходят термически активированные химические реакции, характер которых зависит ОТ химического состава включения (в случае углеводородов и их производных – это реакции конденсационного типа). Энергия, выделяющаяся при детонации внутри включения второго типа меньше, чем в области, занятой матричным взрывчатым веществом. Возможен и третий случай, когда при ударно-волновом воздействии частицы прекурсора измельчаются и становятся частью матрицы.

Нагревание частиц прекурсора происходит как за счет теплообмена с

окружающей средой, так и за счет сжатия под действием ударной волны. Энергия, выделяющаяся при детонации внутри частицы меньше, чем в области, не занятой частицами прекурсора. Ввиду адиабатичности протекающих при взрыве процессов, характерная температура «частицы» будет меньше температуры окружающей среды. Действительно, характерное время выравнивания температуры (при $\delta_{\rm ч} \sim 10$ мкм) оценивается как 10^{-3} , что в 10^3 раз больше, чем характерное время формирования реакционной смеси $\sim 10^{-6}$ с. Поэтому частицы прекурсора нагреваются при ударно-волновом сжатии (за первые 0.2 - 0.5 мкс). Для оценки температуры прекурсора разработана следующая методика. В качестве уравнения состояния использовано уравнение Ми – Грюнайзена. Температура рассчитывалась по уравнению:

$$C_{\rm V}\frac{dT}{du} = u - (c_0 + au^2)\left(u - \frac{C_{\rm V}\Gamma_0 T}{D}\right)/D$$
(25)

здесь ударная адиабата представлена в виде $D = c_0 + bu - au^2$, где D – скорость фронта ударной волны, u – массовая скорость, C_V – удельная теплоемкость, Γ_0 – коэффициент Грюнайзена при начальных условиях, V – удельный объем. При расчетах было принято, что $\Gamma/V = \text{const.}$ Проведенные по формуле (25) расчеты показали, что при давлении 34 ГПа, характерном для тэна, температура прекурсора в 2 – 2.5 раза ниже, чем температура продуктов детонации тэна в плоскости Чепмена-Жуге, составляющая около 4200 К.

Рост кластеров происходит по диффузионному механизму, т.е. «строительный материал» доставляется путем диффузии. Оценка коэффициента диффузии D по формуле Эйнштейна $\langle x^2 \rangle = 6D\tau$ дала значение $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{c}$. Это значение близко к значению коэффициента диффузии в жидкости 10^{-9} м²/c. Таким образом, диффузионные свойства среды, в которой образуются наночастицы, близки к диффузионным свойствам жидкого состояния вещества. После прохождения ударной волны температура непрерывно уменьшается. Было принято, что наночастицы формируются по диффузионному механизму. Для расчета было принято, что коэффициент диффузии имеет аррениусовский вид: $D = D_0 \cdot \exp[-E_a/(RT)]$. В результате при охлаждении от температуры T_0 до T_f средний квадрат смещения атома за время τ

$$\langle x^2 \rangle = 6D_0 \int_{z_0}^{z_f} \exp[-z] (dz/d\tau)^{-1} dz,$$
 (26)

где $z = E_a/(RT)$. Время выхода водорода из алмазных частиц можно оценить из

выражения $\tau \sim \langle x^2 \rangle / D$. Расчет по формуле (26) показал, что из конгломератов алмазных частиц и не алмазных форм углерода, формирующихся при взрыве и имеющих характерный размер около 10 мкм, время выхода водорода составит около 10^4 с. Поэтому синтетические алмазы, полученные методом детонационного синтеза, в первые часы после взрыва могут содержать значительное количество растворенного водорода.

Глава 7. Моделирование кинетики структурных и фазовых превращений в твердом теле

В начале главы показано, что инкубационный период фазового превращения вида «зарождение – рост» в твердом теле является самостоятельной стадией фазового превращения. В настоящее время часто принимают [26, 27], что кинетика превращения в твердом теле одинакова как при $t < \tau$ (здесь t и τ – текущее время превращения и продолжительность инкубационного периода, соответственно), так и при $t > \tau$. Поэтому используют для описания кинетики превращения уравнение Колмогорова – Аврами вида $e = 1 - \exp(-At^n)$, где e – степень превращения. Тем самым пренебрегается наличием инкубационного периода. В настоящей работе что этот подход несостоятелен, поскольку дает физически показано, обоснованные значения кинетического коэффициента *n*. Для адекватного описания кинетики фазовых превращений в твердом теле предложено рассматривать две стадии превращения: нестационарную и стационарную стадии. Для описания кинетики стационарной стадии превращения принято модифицированное выражение:

$$e = 1 - \exp(-A(t - \tau)^n),$$
 (27)

это соотношение непосредственно вытекает из уравнения Колмогорова – Аврами после смещения по времени начала превращения на *т*. Время завершения нестационарной стадии превращения (продолжительность инкубационного периода) определяется из экспериментальных кинетических кривых.

Для определения величины τ по кинетическим кривым была разработана следующая методика. В линеаризующих координатах уравнение (27) подгонялось к экспериментальным кинетическим кривым методом линейного регрессионного анализа. Надежность аппроксимации оценивалась по критерию Фишера, поэтому из всех допустимых значений τ выбиралось значение, соответствующее максимальному значению F_{v} . Эта методика была использована для изучения

кинетических кривых распада аустенита сталей 38ХВА, 36Г2С и 38Х5МСФА. Было проведено сравнение результатов применения уравнения (27) и уравнения Колмогорова – Аврами для описания кинетики фазовых превращений в этих сталях. Сравнение показало, что последнее уравнение дает не имеющие физического смысла значения кинетического коэффициента n, в то время как предлагаемая методика позволяет получить значение инкубационного периода, обеспечивающее достоверное описание кинетики структурных и фазовых превращений в стали и сплавах.

В рамках разработанной модели исследовано влияние деформации в начале превращения И степени гомогенности переохлажденного аустенита на продолжительность первой и кинетику второй стадий превращения. Получено, что длительность нестационарной стадии В гомогенизированном аустените приблизительно в 100 раз больше, чем в не гомогенизированном. В последнем случае не растворившиеся включения явились центрами зарождения новой фазы. Следует отметить, что основное отличие влияния деформации на кинетику фазового превращения от влияния гомогенизирующей обработки заключается в отсутствии стационарной стадии в последнем изменения кинетики случае. Значения кинетических параметров для гомогенизированного и не гомогенизированного аустенита не отличаются статистически значимо. Предварительная деформация переохлажденного аустенита приводит к сокращению длительности нестационарной стадии и к изменению кинетических параметров стационарной стадии превращения.

Разработана фазовых методика описания кинетики превращений В неизотермических условиях. Для стационарной стадии превращения получено интегральное уравнение, позволяющее по известным кинетическим коэффициентам *А* и *п* рассчитать степень превращения в любой момент времени в неизотермических условиях. Проведено сравнение разработанной методики расчета с аналогичным расчетом по уравнению Шайля. Показано, что уравнение Шайля не является адекватным и дает заниженное время превращения при любой скорости охлаждения. Расхождение с точным значением для диффузионных фазовых превращений в стали составляет 9 – 16 %.

Выводы. Таким образом, решены все задачи и цель, поставленная в диссертационной работе достигнута.

1. Разработана физическая модель, описывающая зависимость температуры плавления нанообъектов от давления и характерного размера. Установлено, что эта зависимость носит экстремальный характер. Показано, что

если при плавлении мольный объем вещества увеличивается, то вид экстремума – минимум. И наоборот, если при плавлении мольный объем уменьшается, то вид экстремума – максимум. Обсуждено влияние матрицы на плавление нанообъекта.

- 2. Разработана модель, количественно описывающая самодиффузию В нанообъектах и ее зависимость от гидростатического давления. Получены необходимые термодинамические соотношения, том В числе аналог соотношения Начтриба для нанообъектов. Получена в явном виде зависимость коэффициента диффузии от характерного размера нанообъекта. Показано, что температур» правило «гомологических справедливо ДЛЯ наночастиц одинаковой формы и размера.
- 3. Проведено теоретическое исследование предплавления поверхности нанообъектов. В результате установлено наличие минимального характерного меньше нанообъекта, которого нанообъект плавится без размера предварительного плавления поверхности. Установлено, величина что критического размера определяется колебательной составляющей энтропии плавления и формой наночастиц.
- 4. Разработана модель, адекватно описывающая термодинамические свойства частиц с характерным размером меньше 10 нм. В рамках этой модели установлено существование критического размера нанообъектов, при котором вместо плавления происходит фазовый переход второго рода. Показано, что температура плавления нанообъектов, имеющих свободную поверхность, уменьшается с уменьшением характерного размера до тех пор, пока характерный размер больше критического размера. Затем температура плавления растет с уменьшением характерного размера. Аналогичный эффект имеет место для нанообъектов, находящихся в матрице с низкой температурой плавления. В критической точке энтропия и энтальпия фазового перехода равны нулю. Обе термодинамические функции имеют минимум в критической точке.
- 5. Получено объяснение наличия температурного гистерезиса в нанодиапазоне характерных размеров, т.е. физического явления, при котором температура плавления нанообъектов выше их температуры отвердевания. Показано, что критической точки максимальная ширина вдали ОТ температурного гистерезиса прямо пропорциональна температуре плавления. По мере приближения к критическому размеру эта зависимость становится

нелинейной. В критической точке гистерезис отсутствует.

- 6. Разработана модель формирования наночастиц при взрыве. В модели принято, рост кластеров происходит по диффузионному механизму, что т.е. «строительный материал» доставляется путем диффузии. Показано, что частицы прекурсора нагреваются при ударно-волновом сжатии (за первые 0.2 – 0.5 мкс). Разработана методика оценки температуры прекурсоров. В качестве уравнения состояния использовано уравнение Ми – Грюнайзена. Разработана диффузионные методика, позволяющая рассчитывать перемещения атомов в неизотермических условиях.
- 7. Разработана модель кинетики фазовых превращений в твердом теле. Введено модифицированное уравнение Колмогорова Аврами. Показано, что инкубационный период является самостоятельной стадией превращения. Разработана методика пересчета данных по кинетике изотермического превращения на неизотермические условия. В рамках разработанной модели исследовано влияние деформации в начале превращения и степени гомогенности переохлажденного аустенита на продолжительность первой и кинетику второй стадий превращения.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК:

- 1. Борыняк Л.А. Температурный гистерезис при плавлении и кристаллизации нанообъектов / Л.А. Борыняк, А.П. Чернышев // Научный вестник НГТУ. 2014. № 1 (54). С. 178 180.
- Борыняк Л.А. Вариационный метод исследования нанообъектов / Л.А. Борыняк, А.П. Чернышев // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. 2013. № 1. С. 16–25.
- 3. Борыняк Л.А. Метод расчета эквивалентной температуры спекания нанопорошков / Л.А. Борыняк, А.П. Чернышев // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2013. № 2(59). С. 39–43.
- 4. Chernyshev A.P. Melting of solid nanoscale films with free surfaces / A.P. Chernyshev // Physica Scripta. 2012. Vol. 85. P. 045601 (1-5).
- 5. Чернышев А.П. Поверхностная энергия тонких пленок / А.П. Чернышев // ДАН ВШ РФ. – 2011. – Т. 2. – С. 25 – 34.
- 6. Chernyshev A.P. The dependence of surface tension of solid nanoscale films on their thickness / A.P. Chernyshev // Physica B. 2011. Vol. 406. P. 4124–4128.
- 7. Chernyshev A.P. The Mie-Grüneisen equation of state for metal nanoparticles / A.P.

Chernyshev // Eur. Phys. J. B. – 2011. – Vol. 79. – P. 321–325.

- Chernyshev A.P. The thermodynamic properties of nanoparticles with the characteristic sizes less than 10 nm / A.P. Chernyshev // Phys. Lett. A. 2010. Vol. 374. P. 4622–4624.
- Chernyshev A.P. Effect of pressure on melting and solidification of metal nanoparticles / A.P. Chernyshev // Phys. Lett. A. – 2009. – Vol. 373. – P. 1070– 1073.
- 10.Chernyshev A.P. Effect of nanoparticle size on the onset temperature of surface melting / A.P. Chernyshev // Mater. Lett. – 2009. – Vol. 63. – P. 1525–1527.
- 11. Chernyshev A.P. Effect of hydrostatic pressure on self-diffusion in metal nanoparticles / A.P. Chernyshev // Physica E. 2009. Vol. 41. P. 1738–1740.
- 12. Толочко Б.П. Физико-химическая модель детонационного синтеза наночастиц из карбоксилатов металлов / Б.П. Толочко, А.П. Чернышев, К.А. Тен, Э.Р. Прууэл, И.Л. Жогин, П.И. Зубков, Н.З. Ляхов, Л.А. Лукьянчиков, М.А. Шеромов // ФММ. – 2008. – Т. 105, № 2. – С. 145–151.
- 13.Chernyshev A.P. Melting of surface layers of nanoparticles: Landau model / A.P. Chernyshev // Mater. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 112. – P. 226–229.
- 14.Chernyshev A.P. Physical-chemical model of nanodiamond formation at explosion / A.P. Chernyshev, L.A. Lukyanchikov, N.Z. Lyakhov, E.R. Pruuel, M.A. Sheromov, K.A. Ten, V.M. Titov, B.P. Tolochko, I.L. Zhogin, P.I. Zubkov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2007. Vol. 575. P. 72–74.
- 15.Tolochko B.P. Physical–chemical model of processes at detonation synthesis of nanodiamonds / B.P. Tolochko, V.M. Titov, A.P. Chernyshev, K.A. Ten, E.R. Pruuel, I.L. Zhogin, P.I. Zubkov, Lyakhov N.Z., Lukyanchikov L.A., Sheromov M.A. // Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 2014–2017.
- 16.Чернышев А.П. Компьютерное моделирование структурных и фазовых превращений в неизотермических условиях / А.П. Чернышев // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2001. - № 2. – С. 27 – 29.
- 17. Чернышев А.П. Влияние степени гомогенности и деформации на кинетику распада переохлажденного аустенита / А.П. Чернышев // Изв. вузов. Черная металлургия. 2000. № 2. С. 14 15.
- 18.Чернышев А.П. Определение инкубационного периода структурных и фазовых превращений в стали / А.П. Чернышев, В.В. Овчинников // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1998. - № 2. – С. 48 – 49.

- 19.Шкатов В.В. Кинетика и механизм образования структурно свободного цементита при эвтектоидном распаде аустенита в низкоуглеродистой стали / В.В. Шкатов, А.П. Чернышев // Физика металлов и металловедение. 1991. № 10. С. 168-173.
- 20.Шкатов В.В. Кинетика сфероидизации перлита в углеродистой стали / В.В. Шкатов, А.П. Чернышев, В.И. Лизунов // Физика металлов и металловедение. 1990. № 10. С. 122–128.
- 21.Шкатов В.В. Методика количественного сопоставления кинетики изотермических и неизотермических превращений / В.В. Шкатов, А.П. Чернышев, В.И. Лизунов // Изв. Вузов. Черная металлургия. 1990. № 7. С. 109–110.
- 22.Шкатов В.В. Формирование структуры и механических свойств при охлаждении горячекатаной полосовой стали 17ГС / В.В. Шкатов, А.П. Чернышев // Изв. Вузов. Черная металлургия. 1990. № 8. С. 48–51.

Список других работ, опубликованных по теме диссертации

Препринты

- 23. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Павлюхин Ю.Т., Шеромов М.А. Физико-химическая модель детонационного синтеза наноалмазов // Препринт ИЯФ 2005-48. – Новосибирск, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, 2005 – 15 с.
- 24. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А. Физикохимическая модель детонационного синтеза наночастиц из карбоксилатов металлов // Препринт ИЯФ 2005-53. – Новосибирск, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, 2005 – 18 с.
- 25. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Павлюхин Ю.Т., Шеромов М.А. Радикальный механизм образования наночастиц алмаза после ударноволнового воздействия на адамантан // Препринт ИЯФ 2006-49. – Новосибирск, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, 2006 – 12 с.

Тезисы и сборники трудов конференций

- 26.Tolochko B.P., Titov V.M., Chernyshev A.P., Ten K.A., Pruuel E.R., Zhogin I.L., Zubkov P.I., Lyakhov N.Z., Lukyanchikov L.A., Sheromov M.A. Diamond nanoparticles formation at shock-wave impact on adamantine //Abstracts of the International Workshop on Crystallography at High Pressures. Dubna, 28 September – 1 October 2006. P. 79.
- 27.Tolochko B.P., Titov V.M., Chernyshev A.P., Ten K.A., Pruuel E.R., Zhogin I.L., Zubkov P.I., Lyakhov N.Z., Lukyanchikov L.A., Sheromov M.A. Metal nanoparticles synthesis from carboxylates under shock wave action // Abstracts of the International Workshop on Crystallography at High Pressures. Dubna, 28 September – 1 October 2006. P. 78.
- 28. Tolochko B.P., Titov V.M., Chernyshev A.P., Ten K.A., Pruuel E.R., Zhogin I.L., Zubkov P.I., Lyakhov N.Z., Lukyanchikov L.A., Sheromov M.A. Model of detonation synthesis of diamond nanoparticles // Abstracts of the International Workshop on Crystallography at High Pressures. Dubna, 28 September – 1 October 2006. P. 77.
- 29.Tolochko B.P., Titov V.M., Chernyshev A.P., Ten K.A., Pruuel E.R., Zhogin I.L., Zubkov P.I., Lyakhov N.Z., Lukyanchikov L.A., Pavlyukhin Yu.T., Sheromov M.A. Physicochemical Model of Formation of Diamond Particles at Shock-wave Impact on Adamantane // Abstracts of the Joint International Conference "Nanocarbon & Nanodiamond 2006", September 11-15, 2006, St.Petersburg, Russia. P. 90.
- 30.Tolochko B.P., Titov V.M., Chernyshev A.P., Ten K.A., Pruuel E.R., Zhogin I.L., Zubkov P.I., Lyakhov N.Z., Lukyanchikov L.A., Sheromov M.A. Physicochemical Model of Processes at Detonation Synthesis of Nanodiamonds // Abstracts of the Joint International Conference "Nanocarbon & Nanodiamond 2006", September 11-15, 2006, St.Petersburg, Russia. P. 89.
- 31.Tolochko B.P., Titov V.M., Chernyshev A.P., Ten K.A., Pruuel E.R., Zhogin I.L., Zubkov P.I., Lyakhov N.Z., Lukyanchikov L.A., Sheromov M.A. Shock Synthesis of Metallic Nanoparticles from Carboxylates // Shock-assisted Synthesis and Modification of Materials / Edited by A.A. Deribas and Yu.B. Scheck. – Moscow: TORUS PRESS Ltd., 2006. – P. 131 – 132.
- 32.Tolochko B.P., Titov V.M., Chernyshev A.P., Ten K.A., Pruuel E.R., Zhogin I.L., Zubkov P.I., Lyakhov N.Z., Lukyanchikov L.A., Sheromov M.A. Physicochemical Model for Detonation Synthesis of Nanodiamonds // Shock-assisted Synthesis and Modification of Materials / Edited by A.A. Deribas and Yu.B. Scheck. – Moscow:

TORUS PRESS Ltd., 2006. – P. 129 – 130.

- 33. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А. Физикохимическая модель детонационного синтеза наночастиц алмаза // Digest Reports of the XVI International Synchrotron Radiation Conference (SR-2006), July 10-14, 2006, Novosibirsk, Russia, p. 43.
- 34. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А. Ударно-волновой синтез наночастиц металлов из карбоксилатов // Digest Reports of the XVI International Synchrotron Radiation Conference (SR-2006), July 10-14, 2006, Novosibirsk, Russia, p. 20.
- 35. Tolochko B.P., Lyakhov N.Z., Chernyshev A.P., Evdokov O., Zhogin I.L., Pirogov B.Ya., Shirinsky K., Sharafutdinov M., Zhulanov V., Aulchenko V.M., Sheromov M.A., Shekhtman L., Titov V.M., Ten K.A., Zubkov P.I., Lukyanchikov L.A., Merzhievsky L. Mechanochemistry Modeling Experiments with Using synchrotron Radiation // Theses of V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME-2006), July 3-6, 2006 Novosibirsk, Russia, p. 76.
- 36. Tolochko B.P., Lyakhov N.Z., Chernyshev A.P., Evdokov O., Zhogin I.L., Shirinsky K., Titov V.M., Ten K.A., Pruuel E.R., Zubkov P.I., Lukyanchikov L.A. Metal Nanoparticles Formation under Shock-wave Action // Theses of V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME-2006), July 3-6, 2006 Novosibirsk, Russia, p. 76.
- Tolochko B.P., Lyakhov N.Z., Chernyshev A.P., Evdokov O., Zhogin I.L., Pirogov B.Ya., Shirinsky K., Sharafutdinov M., Zhulanov V., Aulchenko V.M., Sheromov M.A., Pruuel E.R., Titov V.M., Ten K.A., Zubkov P.I., Lukyanchikov L.A., Merzhievsky L. Relaxations of the "Fresh" Nanodiamond Investigation // Theses of V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME-2006), July 3-6, 2006 Novosibirsk, Russia, p. 76.
- 38. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Павлюхин Ю.Т., Шеромов М.А. Физико-химическая модель образования алмазных частиц при ударноволновом воздействии на адамантан // Digest Reports of the XVI International Synchrotron Radiation Conference (SR-2006), July 10-14, 2006, Novosibirsk, Russia, p. 19.
- 39. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л.,

Зубков П.И., Ляхов Н.З., Шарафутдинов М.Р., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А. Первые эксперименты in situ измерения профиля концентрации кислорода в детонационной волне твердых ВВ методом малоуглового рассеяния // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: Сборник тезисов докладов международной конференции «IX Харитоновские тематические научные чтения». 12 – 16 марта 2007 года. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2007. с. 329.

- 40. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А. Использование диаграммы Бачмана для учета химических процессов при детонации ВВ с отрицательным кислородным балансом // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: Сборник тезисов докладов международной конференции «IX Харитоновские тематические научные чтения». 12 – 16 марта 2007 года. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2007. с. 41.
- 41. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А. Использование диаграммы Бачмана для учета химических процессов при детонации ВВ с отрицательным кислородным балансом. Экстремальные состояния вещества // Детонация. Ударные волны: Труды международной конференции «IX Харитоновские тематические научные чтения». 12 – 16 марта 2007 года. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2007. с. 75 – 79.
- 42. Чернышев А.П., Толочко Б.П., Ляхов Н.З. Методика использования дифракции малоуглового рассеяния И рентгеновского излучения ДЛЯ исследования гистерезиса температур плавления И кристаллизации наночастиц // Тезисы докладов Шестой Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов И электронов для исследования материалов (РСНЕ 2007). Москва, 12-17 ноября 2007 г. М.: ИК РАН, 2007. с. 363.
- 43. Чернышев А.П., Толочко Б.П., Шарафутдинов М.Р., Бохонов Б.Б., Ляхов Н.З., Зубков П.И., Ширинский К.И., Шеромов М.А. Детонационный синтез наночастиц висмута и их физико-химические свойства // Физические свойства металлов и сплавов. Сборник тезисов докладов. Екатеринбург, УГТУ – УПИ, 2007. с. 109.
- 44. Ширинский К.И., Зубков П.И., Толочко Б.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жуланов В.В., Бохонов Б.Б., Чернышев А.П. Детонационный синтез капсулированных

наночастиц висмута и исследование их свойств // Всероссийская конференция «Проблемы механики сплошных сред и физики взрыва» посвященная 50летию Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН 17 -22 сентября 2007 г. Тезисы докладов. Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, Новосибирск, 2007, с. 187.

- 45. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А. Получение наночастиц алмаза в углеродной матрице при ударно-волновом воздействии на адамантан // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2007. Сборник тезисов. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 2007, с. 241.
- 46. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А.Релаксация структуры наночастиц алмаза в первые минуты после детонационного синтеза // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2007. Сборник тезисов. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 2007, с. 242.
- 47. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А.Детонационный синтез наночастиц сплава BiPb // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2007. Сборник тезисов. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 2007, с. 243.
- 48. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А.Гидродинамические методы управления детонационным синтезом наночастиц алмаза // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2007. Сборник тезисов. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 2007, с. 244.
- 49. Толочко Б.П., Титов В.М., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А. Использование наночастиц в качестве нанозондов для определения профиля концентрации кислорода за фронтом детонационной волны // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2007. Сборник тезисов. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 2007, с. 277.

- 50. Толочко Б.П., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Жогин И.Л., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Лукьянчиков Л.А., Шеромов М.А. Прямое измерение профиля концентрации окислителя в детонационной волне твердых ВВ методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения // Забабахинские научные чтения. Международная конференция. 10 14 сентября 2007 год. Тезисы. РФЯЦ ВНИИТФ, Снежинск, 2007. с. 71 72.
- 51. Chernyshev A.P., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R., Zubkov P.I., Ten K.A., Shirinsky K.I., Lyakhov N.Z. Kinetics of formation of nano-particles of alloys at shock-wave loading of metal carboxylates // Digest reports of the XVII International Synchrotron Radiation Conference, June 15-20, 2008, Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Siberian Synchrotron Radiation Center, Novosibirsk, Russia, p. 2-23.
- 52. Толочко Б.П., Ляхов Н.З., Жогин И.Л., Чернышев А.П., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Зубков П.И., Лукьянчиков Л.А., Жуланов В.В., Шехтман Л.И. Использование синхротронного излучения в модельных механохимических экспериментах с наносекундным временным разрешением // III Международная конференция И физико-химической механике, по коллоидной химии посвященная электрокинетических явлений Φ.Φ. двухсотлетию открытия Рейссом, Программа и резюме (тезисы) докладов, 24-28 июня 2008 года, МГУ им. М.В. Ломоносова, Российская академия наук, Москва, с. 77.
- 53. Толочко Б.П., Чернышев А.П., Тен К.А., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Прууэл Э.Р. Основные закономерности детонационного синтеза наночастиц металлов из карбоксилатов // Ш Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, посвященная двухсотлетию открытия электрокинетических явлений Ф.Ф. Рейссом, Программа и резюме (тезисы) докладов, 24-28 июня 2008 года, МГУ им. М.В. Ломоносова, Российская академия наук, Москва, с. 77.
- 54. Толочко Б.П., Чернышев А.П., Тен К.А., Зубков П.И., Ляхов Н.З., Прууэл Э.Р. Особенности детонационного синтеза наночастиц сплавов из карбоксилатов металлов // Ш Международная конференция по коллоидной химии и физикохимической механике, посвященная двухсотлетию открытия электрокинетических явлений Ф.Ф. Рейссом, Программа и резюме (тезисы) докладов, 24-28 июня 2008 года, МГУ им. М.В. Ломоносова, Российская академия наук, Москва, с. 85.
- 55. Чернышев А.П. Особенности кинетики структурных и фазовых превращений

в наноструктурированных материалах // II Всероссийская научная Интернетконференция с международным участием. 6 мая 2014 г. Материалы конференции. Сервис виртуальных конференций Pax Grid ; сост. Синяев Д. Н. - Казань : ИП Синяев Д.Н. , 2014, с. 167 – 168.

Статья, опубликованная в приложении к журналу

56. Толочко Б.П. Физико-химическая модель образования наночастиц металлов из карбоксилатов / Б.П. Толочко, В.М. Титов, А.П. Чернышев, К.А. Тен, Э.Р. Прууэл, И.Л. Жогин, П.И. Зубков, Н.З. Ляхов, Л.А. Лукьянчиков, М.А. Шеромов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15. – С. 187 – 192.

<u>Статья в зарубежном печатном журнале, не индексируемом в наукометрических</u> системах (SCOPUS и т.д.)

57.Chernyshev A.P. An analytical model for the isothermal and isochronal kinetics of phase and structural transformations in nano structured materials / A.P. Chernyshev // International Journal of Engineering and Innovative Technology. – 2014. – Vol. 3. – P. 179–187.

Цитируемая литература

- Harrowell P.R. On the interaction between order and a moving interface: dynamical disordering and anisotropic growth rates/ P.R. Harrowell, D.W. Oxtoby // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 2932 2942.
- Khachaturyan A.G. Long-range order parameter in field model of solidification / A.G. Khachaturyan // Philos. Mag. A. – 1996. – V. 74. – P. 3–14.
- Shi F.G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals // J. Mater. Res. – Vol. 9. – 1994. – P. 1307 – 1313.
- Lereah Y. A direct observation of low-dimensional effects on melting of small lead particles / Y. Lereah, G. Deutscher, P. Cheyssac, R. Kofman// Europhys. Lett. – 1990. – Vol. 12. – P. 709–713.
- Ercolessi F. Melting of small gold particles: mechanism and size effect/F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti//Phys. Rev. Lett. - 1991. - Vol. 66. - P. 911 - 914.
- 6. Jiang Q. Size effect on the phase stability of nanostructures / Q. Jiang, C.C. Yang //

Curr. Nanosci. – 2008. – Vol. 4. –P. 179 – 200.

- 7. Mehrer H. Diffusion in Solids. Heidelberg, Berlin: Springer, 2007. 651 p.
- Dalton A.S. An improved theory for temperature-dependent Arrhenius parameters in mesoscale surface diffusion / A.S. Dalton, E.G Seebauer // Surf. Sci. – 2007. – Vol. 601. – P. 728–734.
- Flynn C. P. Point defect reactions at surfaces and in bulk metals/ C. P. Flynn // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. –P. 085422 (16 pp).
- 10.Мещеряков В.В. Деформирование решетки при диффузионном перемещении атома и правило Ван Лимпа / В.В. Мещеряков // ФТТ. – 1992. – Т. 34., №2. –С. 383 – 390.
- 11.Lai S.L. Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. –P. 99–102.
- Lavčević M.L. Melting and solidification of Sn-clusters / M.L. Lavčević,
 Z. Ogorelec //Mater. Lett. 2003. Vol. 57. –P. 4134–4139.
- 13.Гафнер С.Л. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 135., Вып. 5. –С. 899–916.
- 14.Kofman R. Melting of clusters approaching 0D /R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereah, A. Stella// Eur. Phys. J. D. 1999. Vol. 9. P. 441–444.
- 15. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- 16.Luo S.-N. Superheating systematics of crystalline solids / S. -N. Luo, T.J. Ahrens // Applied Physics Letters. 2003. Vol. 82. P. 1836 1838.
- 17.Nanda K.K. Higher Surface Energy of Free Nanoparticles / K.K. Nanda, A. Maisels, F.E. Kruis, H. Fissan, S. Stappert // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. No. 10. P. 106102 (4pp).
- 18.Nanda K.K. Surface tension and sintering of free gold nanoparticles / K.K. Nanda,
 A. Maisels, F.E. Kruis // J. Phys. Chem. C 2008. Vol. 112. P. 13488–13491.
- 19.Luo S.-N. On asymmetry between superheating and supercooling in solid-liquid

transitions: Landau models / S.-N. Luo, D.C. Swift // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 121. – P. 7387–7389.

- 20.Aguado A. Melting and freezing of metal clusters / A. Aguado , M.F. Jarrold // Annu. Rev. Phys. Chem. 2011. Vol. 62. –P. 151–172.
- 21.Qi Y. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağin, W.L. Johnson, W.A. Goddard III // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 385 394.
- 22. Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С. Механизмы объемной диффузии при «высоких» и «низких» температурах / В.Н. Чувильдеев, Е.С. Смирнова // ФТТ. – 2011. – Т. 53. – С. 727–732.
- 23.Lu H.M. Size-dependent surface energies of nanocrystals / H.M. Lu, Q. Jiang // J. Phys. Chem. B 2004. Vol. 108. P. 5617 5619.
- 24. Alymov M.I. Surface tension of ultrafine particles / M.I. Alymov, M.Kh. Shorshorov // NanoStructured Mater. 1999. Vol. 12. P. 365 368.
- 25.Umantsev A. Physical analogy between continuum thermodynamics and classical mechanics / A. Umantsev//Phys. Rev. E. 2004. Vol. 69. P. 016111 (7pp.)
- 26.Liu F. Analysis of the kinetics of phase transformations; roles of nucleation index and temperature dependent site saturation, and recipes for the extraction of kinetic parameters / F. Liu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer // J. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 573–587.
- 27.Su B. Numerical simulation on austenitization of cast steel during heating process / B. Su, Z.Q. Han, B.C. Liu, Y.R. Zhao, B.Z. Shen, L.Z. Zhang // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2012. Vol. 33. P. 012080 (1- 8).