

УДК 538.975:539.319:62 – 405.8

О ПРОГНОЗИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ В ПОРЫ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Шиляева Ю. И., Бардушкин В. В., Гаврилов С. А., Силибин М. В.,
Яковлев В. Б., Боргардт Н. И., Волков Р. Л., Смирнов Д. И.

ABOUT THE PREDICTION OF MELTING TEMPERATURE OF METAL NANOWIRES
ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED INTO THE PORES OF ANODIC ALUMINUM
OXIDE

Shilyaeva Yu. I., Bardushkin V. V., Gavrilov S. A., Silibin M. V., Yakovlev V. B.,
Borgardt N. I., Volkov R. L., Smirnov D. I.

National Research University of Electronic Technology, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia
e-mail: shilyaeva@gmail.com

Abstract. The melting point is important thermodynamic characteristic of metallic nanostructures embedded in a matrix. This article focuses on studying of the behavior of metallic thread-like nanocrystals near the melting point. In order to do this, the arrays of indium, tin, and zinc nanocrystals were electrochemically grown in porous anodic alumina matrices with various geometrical parameters and characterized by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Melting temperature of nanocrystals was determined experimentally by differential scanning calorimetry. Here we present a solution to the problem of predicting the melting point of the metal nanocrystals enclosed inside the pores of anodic alumina. This solution takes into account the effect of mechanical stresses caused by the differences between the thermal coefficients of linear expansion of the heterogeneity elements during heating. Numerical modeling has been performed for nanocomposites with indium, tin, and zinc nanocrystals. Dependence of melting temperature on the composite structural parameter associated with the concentration of nanocrystals in the bulk of the matrix has been investigated. The results of model calculations were compared with the experimental data.

Keywords: anodic aluminum oxide, metal nanowires, filamentary composites, differential scanning calorimetry, melting temperature

Шиляева Юлия Игоревна, ассистент кафедры материалов функциональной электроники Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: shilyaeva@gmail.com.

Бардушкин Владимир Валентинович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры высшей математики №2 Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: bardushkin@mail.ru.

Гаврилов Сергей Александрович, д-р техн. наук, проректор по научной работе, заведующий кафедрой материалов функциональной электроники Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: pcfme@miee.ru.

Силибин Максим Викторович, канд. техн. наук, доцент кафедры материалов функциональной электроники Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: sil_m@mail.ru.

Яковлев Виктор Борисович, д-р физ.-мат. наук, декан вечернего факультета Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: yakovlev@miee.ru.

Боргардт Николай Иванович, д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой общей физики Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: gpd@miee.ru.

Волков Роман Леонидович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник центра коллективного пользования «Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов» Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: lemi@miee.ru.

Смирнов Дмитрий Игоревич, инженер научно-исследовательской лаборатории радиационных методов, технологий и анализа Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: rmta@miee.ru.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (122-ГЗ-МФЭ), РФФИ (13-08-00672-а, 14-08-00654-а) и Европейской программы FP7 (PIRSSES-GA-2011-295273-NANEL).

Введение

Материалы, состоящие из нитевидных нанокристаллов легкоплавких металлов, осажденных в тугоплавкую матрицу, на сегодняшний день являются предметом растущего интереса в области материаловедения и инженерии. Подобные нанокompозиты могут быть использованы в качестве функциональных компонентов электронных устройств, в термоэлектрических системах охлаждения, а также в сенсорах медико-биологического назначения [1]. Кроме того, указанные нанокристаллы представляют интерес с точки зрения получения на их основе полупроводниковых одномерных наноструктур методом обработки при температурах, близких к температуре плавления [2]. Поэтому на первый план выдвигаются не только проблемы разработки технологий и способов получения подобных материалов, но и вопросы прогнозирования их физико-механических (в частности, термодинамических) свойств.

Массивы металлических и полупроводниковых нитевидных наноструктур с воспроизводимыми размерами и формой получают методом электрохимического осаждения с использованием матриц пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Данный метод является простым и экономически выгодным, в связи с чем получил широкое распространение. Однако заключение частиц в поры тугоплавкой матрицы сопровождается дополнительными явлениями, связанными с наличием межфазных границ, которые сказываются на свойствах наноструктур и требуют детального изучения. В опубликованных работах, касающихся исследования процессов плавления металлов в порах алюмооксидной матрицы, авторами были установлены размерные зависимости температуры плавления [3, 4]. Тем не менее, влияние материала матрицы не обсуждалось. Как показано в [5–8] влияние матрицы на термоупругие характеристики нанокompозитов может быть учтено посредством введения структурного параметра, связанного с концентрацией металлических наноструктур в объеме матрицы.

1. Введение параметра структуры нанокompозитов

Экспериментальные данные микроскопии показывают, что композиты на основе ПАОА представляет собой структуры, состоящие из ячеек шестиугольной формы, при-

мыкающих друг к другу своими сторонами [8]. Это позволяет в рассматриваемых нанокompозитах удобным образом ввести безразмерный параметр структуры.

Будем считать, что в однонаправленном композите волокна имеют цилиндрическую форму приблизительно одинакового радиуса, их положение в объеме матрицы является случайным, однако в целом материал предполагается статистически однородным. Это приводит к наличию среднего расстояния между волокнами. Пусть отдельное нитевидное металлическое включение (волокно) имеет средний радиус r , а расстояние от центра правильного шестиугольника до его стороны равно $r + h$. Тогда площадь основания элементарной ячейки будет $S = 2\sqrt{3}(r + h)^2$, а площадь поперечного сечения волокна $S_B = \pi r^2$ (рис. 1). Считая, что концентрация волокон $\nu_B = S_B/S$ (здесь и далее индекс «в» обозначает величины, относящиеся к волокнам, а «м» — к матрице), получим

$$\nu_B = \frac{\pi}{2\sqrt{3}(1 + h/r)^2}, \quad \nu_M = 1 - \nu_B.$$

Отсюда параметр h/r , характеризующий структуру композита, может быть выражен через концентрацию нитевидных нанокристаллов в виде

$$\frac{h}{r} = \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3} \cdot \nu_B}} - 1. \quad (1.1)$$

Очевидно, что максимально возможное значение концентрации нитевидных волокон в данной модели будет в случае, когда $h/r \rightarrow 0$, что соответствует $\nu_B \rightarrow \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0,9$. Минимальное значение концентрации волокон характеризует случай, когда $h/r \rightarrow \infty$, откуда $\nu_B \rightarrow 0$. Данный диапазон концентрации нитевидных нанокристаллов соответствует границам применимости рассматриваемого метода расчета физико-механических свойств подобных материалов.

2. Экспериментальная часть

В работе были сформированы в порах анодного оксида алюминия массивы нитевидных нанокристаллов индия, олова и цинка с различным радиусом и концентрацией в объеме матрицы. Полученные структуры были исследованы методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

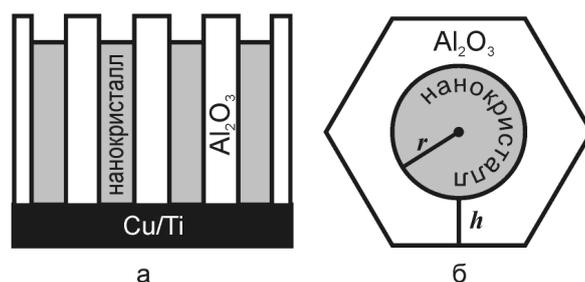


Рис. 1. Схематичное представление структуры материала: вид сбоку (а); элементарная ячейка в плоскости поперечного сечения (б)

2.1. Формирование образцов

ПАОА получали методом двухстадийного электрохимического окисления [9] в растворе, содержащем 40 г/л щавелевой кислоты. Затем тщательно промытые и высушенные подложки ПАОА подвергались обработке раствором, содержащим 3 масс. % H_3PO_4 , при температуре 35–37 °С в течение 0, 15, 25, 35 и 45 мин для получения матриц с различной пористостью. Непрореагировавший алюминий с обратной стороны подложки и барьерный оксид в донной части пор удалялся с целью получения мембраны, на одну из сторон которой методом магнетронного распыления наносили электрический контактный слой, состоящий из подслоя титана толщиной 0,1 мкм, покрытого слоем меди толщиной 0,2 мкм. Нитевидные нанокристаллы индия, олова и цинка получали электрохимическим осаждением в поры алюмооксидной матрицы из сульфатных растворов [10] при комнатной температуре в гальваностатическом режиме, плотность тока составляла 5 мА/см².

2.2. Исследование структуры нанокомпозитов

Структура массивов нанокристаллов индия, олова и цинка, заключенных в поры алюмооксидной матрицы, была изучена методом фазового рентгеноструктурного анализа. Измерения проводились на многофункциональной рентгеновской установке “X-Ray MiniLab”, функционирующей в режиме дифрактометра. Образцы исследовались в режиме сканирования Θ – 2Θ на длине волны $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$, использовалась фокусировка Брэгга – Brentano. На рис. 2а представлены результаты исследования фазового состава полученных композитов. На дифрактограммах присутствуют дифракцион-

ные пики от поликристаллитов искоемых металлов In, Sn, Zn, а также от оставшегося после травления при формировании мембран непрореагировавшего алюминия. Сильной текстурированности поликристаллитов в образце не наблюдается. В области углов 2Θ до 30° отмечается нелинейный фон, вызванный рассеянием рентгеновского излучения на аморфной фазе. По всей видимости, данный сигнал связан с тем, что пористая матрица Al_2O_3 является аморфной.

Геометрические параметры композитов и заполняемость пор были исследованы методом растровой электронной микроскопии на установке Helios NanoLab 650. На рис. 2б, 2в приведены микрофотографии скола и поверхности алюмооксидной матрицы с нанокристаллами цинка. Как следует из результатов микроскопии, металл однородно заполняет матрицу, а диаметр встроенного нанокристалла можно считать равным диаметру поры анодного оксида.

Значения радиуса пор r и структурного параметра h/r алюмооксидной матрицы были установлены по микрофотографиям поверхности образцов. Данные, представленные в табл. 1, иллюстрируют характер изменения структурного параметра и радиуса пор в зависимости от времени травления в 3 масс. % растворе H_3PO_4 .

2.3. Исследование процесса плавления нитевидных нанокристаллов методом ДСК

Пробы полученных образцов массой от 1 до 5 мг были исследованы на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch). Нагрев образцов осуществлялся в запрессованных алюминиевых тиглях со скоростью 10 °С/мин в атмосфере аргона. Температуру плавления опре-

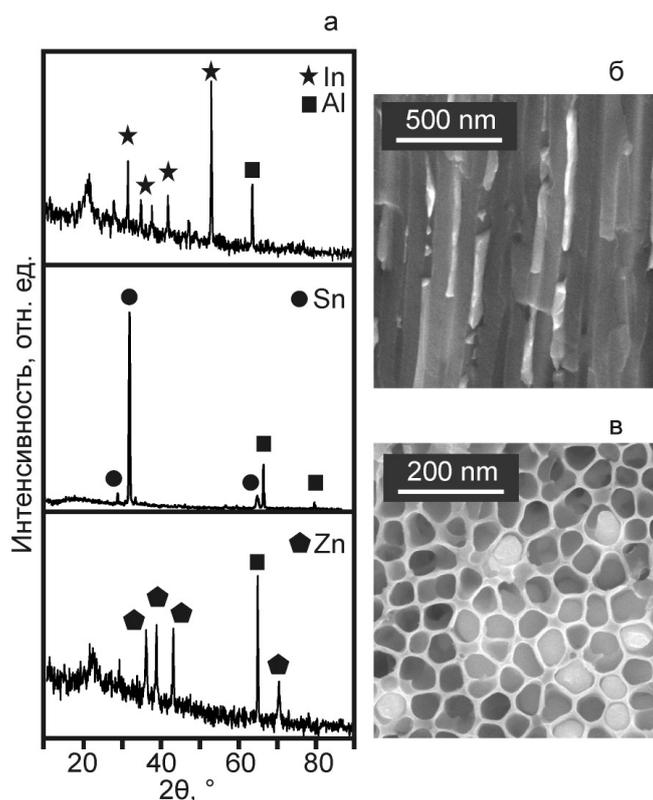


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы композитов (а), микрофотографии скола (б) и поверхности (в) композита ПАОА – Zn

деляли по началу поглощения тепла, которое выражалось на ДСК-зависимостях отклонением от линейного закона. Был проведен ДСК-анализ композитов с различной концентрацией нитевидных нанокристаллов индия, олова и цинка, которую определяли посредством контроля геометрических параметров композитов по результатам электронной микроскопии.

3. Построение модели и получение расчетных соотношений

Температура плавления T_m кластера, заключенного в тугоплавкую матрицу, описывается уравнением [11, 12]

$$\frac{T_m - T_{пл}}{T_{пл}} = \frac{1}{\Delta H_{пл}} \left(\Delta E + (\sigma_{жм} - \sigma_{тм}) \frac{A}{V} \right), \quad (3.1)$$

где $T_{пл}$ (К) — температура плавления макроскопического образца металла; $\Delta H_{пл}$ (Дж/м³) — тепловой эффект плавления; ΔE (Дж/м³) — энергия деформации

композита; $\sigma_{жм}$ и $\sigma_{тм}$ (Дж/м²) — энергии межфазных границ расплав/матрица и нанокристалл/матрица соответственно; $\frac{A}{V}$ (м⁻¹) — параметр, учитывающий форму нанокристаллического включения и представляющий собой отношение площади поверхности к объему наночастицы. Для волокон цилиндрической формы параметр $\frac{A}{V}$ имеет следующий вид:

$$\frac{A}{V} = \frac{2}{r} + \frac{2}{h},$$

где r и h — радиус и длина нитевидной наночастицы соответственно. Поскольку в эксперименте длина нитей составляет порядка 30 мкм, слагаемым $\frac{2}{h}$ можно пренебречь. Тогда уравнение (3.1) примет следующий вид:

$$\frac{T_m - T_{пл}}{T_{пл}} = \frac{1}{\Delta H_{пл}} \left(\Delta E + \frac{2(\sigma_{жм} - \sigma_{тм})}{r} \right). \quad (3.2)$$

В качестве значений $\sigma_{жм}$ и $\sigma_{тм}$ — энергий межфазных границ расплав/матрица и нанокристалл/матрица — использовались

Таблица 1. Значения параметра структуры и радиуса пор алюмооксидной матрицы в зависимости от времени травления

Время травления, мин	h/r	r , нм
0	1,11	18
15	0,82	22
25	0,64	24
35	0,50	26
45	0,22	32

Таблица 2. Значения $\sigma_{ж}$, $\sigma_{ТВ}$ и $\Delta H_{пл}$ для металлов [13–15]

Материал	$\sigma_{ж}$, мН/м	$\sigma_{ТВ}$, мН/м	$\Delta H_{пл}$, МДж/м ³
Индий	566	633	210
Олово	515	680	430
Цинк	650	830	790

усредненные значения поверхностной энергии:

$$\begin{aligned}\sigma_{жм} &= \frac{\sigma_{Al_2O_3} + \sigma_{ж}}{2}, \\ \sigma_{ТМ} &= \frac{\sigma_{Al_2O_3} + \sigma_{ТВ}}{2},\end{aligned}\quad (3.3)$$

где $\sigma_{Al_2O_3} = 169$ мН/м [13] — удельная поверхностная энергия анодного оксида алюминия, а $\sigma_{ж}$ и $\sigma_{ТВ}$ — значения величин удельной поверхностной энергии жидких и твердых металлов вблизи точки плавления (табл. 2). Также в табл. 2 приведены значения теплового эффекта плавления $\Delta H_{пл}$ для каждого из рассматриваемых металлических материалов.

Энергия деформации ΔE в формуле (3.2) определяется механическими напряжениями, обусловленными различием ТКЛР материалов нанокристалла и матрицы [11]. Корректное определение ΔE является одной из основных задач, возникающих при построении модели прогнозирования температуры плавления встроенных металлических нитевидных нанокристаллов. Опишем ее поэтапное решение.

Прежде всего, необходимы данные о термоупругих свойствах компонентов, входящих в состав композитов. Сведения об указанных характеристиках приведены в табл. 3.

Перейдем теперь к выводу расчетного соотношения для энергетической характеристики ΔE . Будем при этом опираться на обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей [19]. Использование этого приближения с физической точки зрения равносильно предположению однородно-

сти физико-механических полей внутри отдельного элемента неоднородности композитной среды. Объемная плотность энергии деформации ΔE определяется как величина, полученная в результате процедуры усреднения

$$\Delta E = \nu_v E_v + \nu_m E_m, \quad (3.4)$$

где E_v и E_m — соответствующие энергии в волокне и матрице.

Объемная плотность энергии деформации $E(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} — радиус вектор случайной точки среды ($E(\mathbf{r}) = E_v$ при расчетах в волокне, $E(\mathbf{r}) = E_m$ — в матрице), является одной из важнейших локальных физико-механических характеристик неоднородных сред. Она определяется следующим образом [20]:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \sigma_{ij}(\mathbf{r}), \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (3.5)$$

В соотношении (3.5) произведение тензоров деформаций $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ и напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ понимается как свертка по соответствующим индексам.

Воспользовавшись обобщенным законом Гука

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = s_{ijkl}(\mathbf{r}) \sigma_{kl}(\mathbf{r}), \quad i, j, k, l = 1, 2, 3,$$

где $s_{ijkl}(\mathbf{r})$ — компоненты тензора податливости s , соотношение (3.5) для $E(\mathbf{r})$ можно записать следующим образом:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} s_{ijkl}(\mathbf{r}) \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \sigma_{ij}(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Таблица 3. Термоупругие характеристики компонентов [14–18]

Материал	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона	$T_{пл}$, К	ТКЛР при $T \approx T_{пл}$ К, $10^{-6}K^{-1}$ (для металлов)	
				$\alpha_{ }^*$	α_{\perp}^{**}
Индий	10,5	0,46	429,6	- 42,0 (400 К)	79,5 (400 К)
Олово	48	0,33	504,9	41,4 (500 К)	20,3 (500 К)
Цинк	115	0,325	692,6	50,3 (650 К)	27,9 (650 К)
Оксид алюминия	140	0,32	1273***	6,46 (400 К)	5,82 (400 К)
				7,38 (600 К)	6,68 (600 К)
				7,99 (800 К)	7,23 (800 К)

* Значение ТКЛР в направлении, параллельном оси z (волокнам).

** Значение ТКЛР в направлении, перпендикулярном оси z (волокнам).

*** Указана температура, при которой наблюдается изменение геометрических параметров пор.

Основой анализа распределения локальных значений упругой энергии является установление связи между значениями напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ внутри элемента неоднородности и средними (внешними) напряжениями $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$, приложенными ко всему композиту. Наиболее удобной характеристикой, позволяющей проводить подобный анализ, является оператор концентрации напряжений $K^\sigma(\mathbf{r})$ (тензор четвертого ранга) с компонентами $K_{ijkl}^\sigma(\mathbf{r})$ [20]

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = K_{ijkl}^\sigma(\mathbf{r}) \langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.7)$$

С учетом (3.7) выражение (3.6) можно переписать следующим образом:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} s_{ijkl}(\mathbf{r}) K_{klmn}^\sigma(\mathbf{r}) \langle \sigma_{mn}(\mathbf{r}) \rangle \times K_{ijpq}^\sigma(\mathbf{r}) \langle \sigma_{pq}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.8)$$

Удобство подхода, связанного с оценкой локального напряженно-деформированного состояния неоднородной среды при помощи оператора $K^\sigma(\mathbf{r})$ заключается в том, что исключается информация о виде внешнего механического воздействия, поскольку $K^\sigma(\mathbf{r})$ может зависеть только от материальных параметров среды и структуры материала [20].

Для проведения корректного анализа локальной концентрации напряжений в композите, позволяющего учитывать взаимодействие элементов неоднородности, состав,

структуру материала, форму и концентрацию включений необходимо решать уравнения равновесия упругой неоднородной среды. Однако в общем случае получить соотношения для численных расчетов $K^\sigma(\mathbf{r})$ не удастся. Поэтому для его вычисления используются различные приближения. В рамках обобщенного сингулярного приближения используется только сингулярная составляющая тензора Грина уравнений равновесия, зависящая лишь от дельта-функции Дирака, а также вводится однородное тело сравнения, материальные константы которого входят в окончательные выражения для вычисления $K^\sigma(\mathbf{r})$. В этом случае выражение для $K^\sigma(\mathbf{r})$ имеет следующий вид (индексы здесь и далее, где это возможно, для удобства будут опускаться) [20]

$$K^\sigma(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) (I - gc''(\mathbf{r}))^{-1} \times \langle c(\mathbf{r}) (I - gc''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1}, \quad (3.9)$$

где I — единичный тензор четвертого ранга; c — тензор модулей упругости; g — интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия (тензор четвертого ранга); двойным штрихом определяется разность между величинами неоднородной среды и однородного тела сравнения, характеристики которого обозначаются верхним индексом «с»: $c''(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c^c$. Угловые скобки определяют операцию усреднения, которая для неко-

торой случайной величины $a(\mathbf{r})$ и композита, содержащего изотропные включения и матрицу, сводится к суммированию

$$\langle a(\mathbf{r}) \rangle = \nu_B a_B + \nu_M a_M, \quad (3.10)$$

где $\nu_B + \nu_M = 1$ [19, 20].

Компоненты g_{ijkl} тензора g вычисляются следующим образом [19]:

$$g_{ijkl} = a_i(kl)(j). \quad (3.11)$$

Здесь

$$a_{ijkl} = -\frac{1}{4\pi} \int n_k n_j t_{il}^{-1} d\Omega,$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ — элемент телесного угла в сферической системе координат; t_{il}^{-1} — элементы матрицы, обратной матрице \mathbf{T} с элементами $t_{il} = c_{ijkl}^c n_k n_j$; n_k и n_j ($k, j = 1, 2, 3$) — компоненты вектора внешней нормали к поверхности включения. Для эллипсоидальных включений с главными полуосями l_1, l_2 и l_3 компоненты вектора нормали определяются соотношениями

$$n_1 = \frac{1}{l_1} \sin \theta \cos \phi, \quad n_2 = \frac{1}{l_2} \sin \theta \sin \phi, \\ n_3 = \frac{1}{l_3} \cos \theta.$$

По парам индексов i и j , k и l , заключенным в выражении (3.11) для компонент g_{ijkl} тензора g в круглые скобки, осуществляется операция симметризации. Для матричной структуры параметры тела сравнения можно принять равными соответствующим характеристикам матрицы [20].

При рассмотрении включений в форме нитевидных нанокристаллов с главными полуосями $l_1 = l_2 = r$, $l_3 \rightarrow \infty$ для компонент вектора нормали будут выполняться соотношения

$$n_1 = \frac{1}{r} \sin \theta \cos \phi, \quad n_2 = \frac{1}{r} \sin \theta \sin \phi, \\ n_3 \rightarrow 0.$$

Возьмем в качестве параметров тела сравнения упругие характеристики матрицы. Тогда в выражении (3.9) $c''(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c_M$, причем $c''(\mathbf{r}) = c_B - c_M$ при расчетах во включении, $c''(\mathbf{r}) = 0$ — в матрице. Отсюда, учитывая (3.10), выражение для оператора концентрации напряжений в волокне примет вид [20]

$$K_B^\sigma = c_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} \Phi_B, \quad (3.12)$$

$$\Phi_B = (\nu_B c_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} + \nu_M c_M)^{-1}$$

Аналогичное выражение для оператора концентрации напряжений в матрице будет

$$K_M^\sigma = c_M \Phi_B. \quad (3.13)$$

Формулы (3.12) и (3.13) используются в дальнейших модельных расчетах по соотношению (3.8) объемной плотности энергии деформации $E(\mathbf{r})$ (в волокнах и в матрице). Кроме того, понятие оператора концентрации напряжений $K^\sigma(\mathbf{r})$ будет использоваться при выводе формулы для прогнозирования значений средних напряжений $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$, обусловленных различиями ТКЛР изотропных компонентов однонаправленно армированного композита.

Приведем далее вывод соотношения для вычисления $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$, опираясь на которое можно будет осуществить расчеты $E(\mathbf{r})$ по формуле (3.8).

Отметим вначале, что для реальных неоднородных сред оператор $K^\sigma(\mathbf{r})$ является невырожденным [20]. Значит, можно с помощью тензора, обратного $K^\sigma(\mathbf{r})$, произвести расчет среднего напряжения $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$. В этом случае локальные значения напряжений имеют вид

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = c_{ijkl}(\mathbf{r}) \alpha_{kl}(\mathbf{r}) \Delta T.$$

Здесь $\alpha_{kl}(\mathbf{r})$ — компоненты тензора температурного расширения, ΔT — изменение температуры. Для волокнистого композитного материала с изотропными компонентами

$$\alpha_{kl}(\mathbf{r}) = \alpha(\mathbf{r}) \delta_{kl},$$

где $\alpha(\mathbf{r})$ — ТКЛР, причем $\alpha(\mathbf{r}) = \alpha_M$ для матрицы, $\alpha(\mathbf{r}) = \alpha_B$ для включения; δ_{kl} — символ Кронекера.

Тогда для отдельного включения вклад его локального напряженного состояния в среднее напряженное состояние волокнистого композита составит

$$\langle \sigma_B \rangle = (K_B^\sigma)^{-1} \sigma_B = (K_B^\sigma)^{-1} c_B \alpha_B \Delta T \delta_{kl}.$$

Для отдельного бесконечно малого объема матрицы вклад его локального напряженного состояния в среднее напряженное состояние волокнистого композита составит

$$\langle \sigma_M \rangle = (K_M^\sigma)^{-1} \sigma_M = (K_M^\sigma)^{-1} c_M \alpha_M \Delta T \delta_{kl}.$$

Отсюда, учитывая (3.10), среднее напряжение, вызванное термическим расширением однонаправленного армированного композита с изотропными компонентами, будет определяться следующим соотношением

$$\langle \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \rangle = \nu_B \langle \sigma_B \rangle + \nu_M \langle \sigma_M \rangle,$$

или

$$\langle \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \rangle = \left(\nu_B (K_B^\sigma)^{-1} c_{B\alpha_B} + \nu_M (K_M^\sigma)^{-1} c_{M\alpha_M} \right) \Delta T \delta_{kl}. \quad (3.14)$$

Итак, зная объемную концентрацию нанокристаллических волокон в композите и используя соотношения (3.12)–(3.14) для расчетов $E(\mathbf{r}) = E_B$ и $E(\mathbf{r}) = E_M$ (по формуле (3.8)), можно с помощью соотношения (3.4) вычислить энергетическую характеристику ΔE .

Таким образом, для нанокомпозитных систем ПАОА-металл построенная модель позволяет не только учитывать радиус волокон и их концентрацию, но и может быть использована при моделировании их термоупругих характеристик, а также процессов плавления нитевидных нанокристаллов с учетом различия ТКЛР материалов наночастиц и матрицы.

4. Проведение численных модельных расчетов

При проведении численных модельных расчетов будем в операциях с тензорами использовать их матричную форму записи. При этом ненулевые элементы c_{ij} ($i, j = \overline{1,6}$) симметрической матрицы тензора модулей упругости \mathbf{c} для изотропного материала выражаются через модуль Юнга E и коэффициент Пуассона μ следующим образом [19]:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33} = \frac{E(1 - \mu)}{(1 + \mu)(1 - 2\mu)};$$

$$c_{44} = c_{55} = c_{66} = \frac{E}{2(1 + \mu)};$$

$$c_{12} = c_{13} = c_{23} = \frac{E\mu}{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}.$$

Вначале по формулам (3.12) и (3.13) для однонаправленных матричных композитов с изотропными компонентами типа металлических нитевидных нанокристаллов индия,

олова и цинка в матрице ПАОА (табл. 3) были проведены модельные вычисления оператора концентрации напряжений $K^\sigma(\mathbf{r})$ в волокнах и в матрице в зависимости от параметра структуры h/r , определяемого соотношением (1.1). Результаты численного моделирования операторов концентраций напряжений и деформаций в рассматриваемых материалах приведены в [5].

Далее по соотношению (3.14) были проведены модельные вычисления по определению средних напряжений $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$. Расчеты $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ проводились при $T \approx T_{пл}$ К, $\Delta T = 20$ К, в направлениях перпендикулярном и параллельном волокнам. Результаты численного моделирования $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ в рассматриваемых материалах приведены в работе [6].

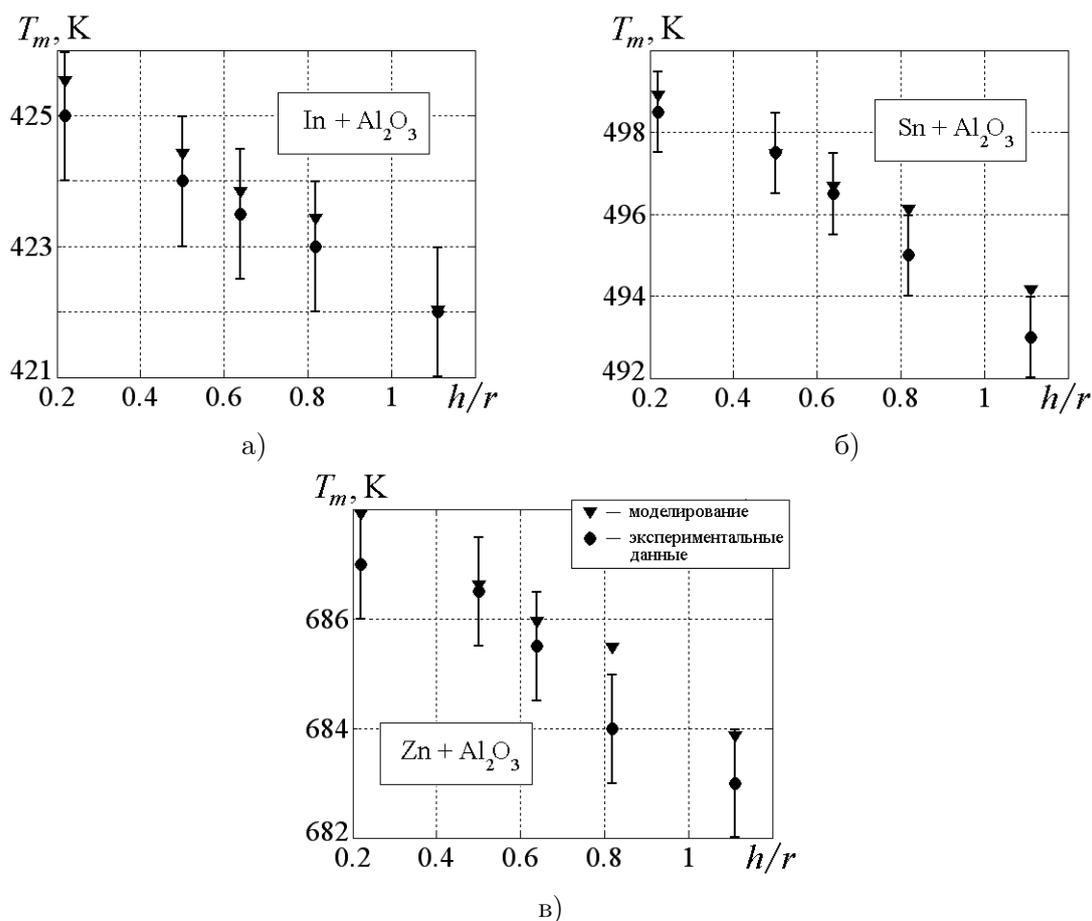
Отметим, что при вычислении $E(\mathbf{r})$ (по формуле (3.8)) необходимо знание значений элементов s_{ij} ($i, j = \overline{1,6}$) матрицы \mathbf{s} тензора податливости. Для получения s_{ij} следует воспользоваться тем, что $\mathbf{s} = \mathbf{c}^{-1}$ [19]. Результаты численного моделирования $E(\mathbf{r})$ в рассматриваемых материалах приведены в [7].

Данные, приведенные в табл. 2 и 3, и значения $\sigma_{жм}$, $\sigma_{тм}$ и ΔE , вычисленные по соотношениям (3.3) и (3.4), были использованы при прогнозировании с помощью формулы (3.2) температуры T_m плавления нитевидных нанокристаллов индия, олова и цинка, электрохимически осажденных в порах анодного оксида алюминия с учетом различия ТКЛР волокон и матрицы. На рис. 3 приведены результаты численного моделирования зависимости T_m от параметра структуры h/r . Значения h/r , использованные при расчетах, соответствуют реальным структурам, для которых были проведены экспериментальные измерения T_m .

Заключение

В работе были получены упорядоченные массивы нитевидных нанокристаллов индия, олова и цинка. Плавление заключенных в матрицу нанокристаллов исследовано методом ДСК. Экспериментально установлена зависимость температуры плавления нитевидных нанокристаллов индия, олова и цинка, заключенных в поры анодного оксида алюминия, от параметра h/r .

В качестве теоретического обоснования экспериментальных результатов предложена модель зависимости температуры плав-

Рис. 3. Результаты модельных расчетов T_m и сравнение их с экспериментальными данными

ления металлических нитевидных нанокристаллов в порах анодного оксида алюминия от параметра структуры, учитывающего концентрацию металлических волокон и энергию деформации, обусловленную механическими напряжениями, возникающими вследствие различия ТКЛР материалов нанокристалла и матрицы. На основе предложенной модели проведены модельные расчеты температуры плавления встроенных нитевидных нанокристаллов индия, олова и цинка в порах анодного оксида алюминия. Адекватность построенной модели подтверждена результатами сравнительного анализа экспериментальных и расчетных данных, который показал удовлетворительное соответствие модельных расчетов и измеренных значений температуры плавления.

Таким образом, проведенные в работе теоретические исследования, подкрепленные экспериментальными результатами, дают возможность исследователям подбирать оптимальные условия формирования полу-

проводниковых наноструктур в тугоплавкой матрице методом дополнительной обработки металлических нанокристаллов при температурах, близких к их температуре плавления.

Литература

1. *Jaya Sarkar, Gobinda Gopal Khan, Basumallick A.* Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template // *Bulletin Mater. Sci.* 2007. Vol. 30. No. 3. P. 271–290.
2. *Gavrilov S., Nosova L., Sieber I., Belaidi A., Dloczik L., Dittrich Th.* Synthesis of semiconductor nanowires by pulsed current electrodeposition of metal with subsequent sulfurization // *Phys. Status Solidi A.* 2005. Vol. 202. No. 8. P. 1497–1501.
3. *Xu S. H., Fei G. T., Zhang Y., Li X. F., Jin Z., Zhang L. D.* Size-dependent melting behavior of indium nanowires // *Phys. Lett. A.* 2011. Vol. 375. P. 1746–1750.
4. *Wang X. W., Fei G. T., Zheng K., Jin Z., Zhang L. D.* Size-dependent melting behavior

- of Zn nanowire arrays // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 88, 173114, 3 p.
5. Бардушкин В. В., Шилиева Ю. И., Яковлев В. Б. Концентрация напряжений и деформаций в пористозаполненном металлическими нитевидными нанокристаллами анодном оксиде алюминия // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 10. С. 24–29.
 6. Шилиева Ю. И., Бардушкин В. В., Силибин М. В., Гаврилов С. А., Яковлев В. Б., Пятилова О. В. Влияние структуры и термоупругих свойств компонентов на средние напряжения в анодном оксиде алюминия с порами, заполненными металлическими нитевидными нанокристаллами // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 723–728.
 7. Шилиева Ю. И., Бардушкин В. В., Гаврилов С. А., Силибин М. В., Яковлев В. Б., Пятилова О. В. Объемная плотность энергии деформации в пористозаполненном металлическими нитевидными нанокристаллами анодном оксиде алюминия // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1889–1893.
 8. Бардушкин В. В., Шилиева Ю. И., Яковлев В. Б. Эффективные упругие характеристики пористозаполненного металлическими нитевидными нанокристаллами анодного оксида алюминия // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2013. № 2. С. 21–26.
 9. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*. 1995. Vol. 268. P. 1466–1468.
 10. Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006. 216 с.
 11. Lu K., Li Y. Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P. 4474–4477.
 12. Guisbiers G., Pereira S. Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature of ZnO nanostructures // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18, 435710, 6 p.
 13. Kinloch A. J. Adhesion and Adhesives: Science and Technology. London: Chapman and Hall, 1987. 441 p.
 14. Физические величины: Справочник // Под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. // М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
 15. Корольков А. М. Литейные свойства металлов и сплавов. М.: Издательство Академии наук СССР, 1960. 196 с.
 16. Xia Z., Riestler L., Sheldon B. W., Curtin A., Liang J., Yin A., Xu J. M. Mechanic properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes // *Rev. of Adv. Mater. Sci.* 2004. Vol. 34. P. 131–139.
 17. Gu P., Miao H., Liu Z. T., Wu X. P., Zhao J. H. Investigation of elastic modulus of nanoporous alumina membrane // *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 3369–3373.
 18. Fernandez-Romero L., Montero-Moreno J. M., Pellicer E., Peiro F., Cornet A., Morante J. R., Sarret M., Muller C. Assessment of the thermal stability of anodic alumina membranes at high temperatures // *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 111. P. 542–547.
 19. Шермергор Т. Д. Теория упругости микро-неоднородных сред. М.: Наука, 1977. 399 с.
 20. Бардушкин В., Яковлев В. Механика микроструктур (эффективные и локальные свойства текстурированных поликристаллов и композитов). Германия, Саарбрюккен: LAP (Lambert Academic Publishing), 2011. 164 с.

References

1. Jaya Sarkar, Gobinda Gopal Khan, Basumallick A. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template. *Bulletin Mater. Sci.*, 2007, vol. 30, no. 3, pp. 271–290.
2. Gavrilo S., Nosova L., Sieber I., Belaidi A., Dloczik L., Dittrich Th. Synthesis of semiconductor nanowires by pulsed current electrodeposition of metal with subsequent sulfurization. *Phys. Status Solidi A*, 2005, vol. 202, no. 8, pp. 1497–1501.
3. Xu S. H., Fei G. T., Zhang Y., Li X. F., Jin Z., Zhang L. D. Size-dependent melting behavior of indium nanowires. *Phys. Lett. A*, 2011, vol. 375, pp. 1746–1750.
4. Wang X. W., Fei G. T., Zheng K., Jin Z., Zhang L. D. Size-dependent melting behaviour of Zn nanowires arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 88, pp. 173114–173116.
5. Bardushkin V. V., Shilyaeva Yu. I., Yakovlev V. B. *Koncentracija naprjazhenij i deformacij v poristozapolnennom metallicheskim nitevidnymi nanokristallami anodnom okside aljuminija* [Concentration of stresses and strains in porous anodic alumina filled with metallic nanowires]. *Deformacija i razrushenie materialov* [Deformation and destruction of materials], 2013, no. 10, pp. 24–29. (In Russian)
6. Shilyaeva Yu. I., Bardushkin V. V., Silibin M. V., Gavrilo S. A., Yakovlev V. B., Pyatlova O. V. Vliyanie struktury i termouprugikh svoystv komponentov na srednie napryazheniya v anodnom okside alyuminiya s porami, zapolnennymi metallicheskim nitevidnymi nanokristallami [Effect of the structure and thermoelastic properties of components on the average stress in anodic aluminum oxide having pores filled with metallic nanowires]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2013, vol. 49, pp. 676–680. (In Russian)
7. Shilyaeva Yu. I., Bardushkin V. V., Silibin M. V., Gavrilo S. A., Yakovlev V. B., Pyatlova O. V. Ob"emnaya plotnost' energii deformat-

- sii v poristozapolnennom metallicheskim nitevidnymi nanokristallami anodnom okside alyuminiya [Bulk density of the energy of deformation in an anodic aluminum oxide with pores filled by threadlike metal nanocrystals]. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, vol. 87, pp. 1870–1874. (In Russian)
8. Bardushkin V.V., Shilyaeva Yu.I., Yakovlev V.B. Effektivnye uprugie kharakteristiki poristozapolnennogo metallicheskim nitevidnymi nanokristallami anodnogo oksida aljuminija [Effective elastic characteristics of the highly ordered metal-filled anodic alumina]. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2013, no. 2, pp. 21–26. (In Russian)
 9. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 1995, vol. 268, pp. 1466–1468.
 10. Gamburg Yu.D. *Galvanicheskie pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu* [Electroplated coatings. Handbook of the applications]. Moscow, Tehnosfera Publ., 2006, 216 p. (In Russian)
 11. Lu K., Li Y. Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol. 80, pp. 4474–4477.
 12. Guisbiers G., Pereira S. Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature of ZnO nanostructures. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, pp. 435710–435716.
 13. Kinloch A. J. *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*. London, Chapman and Hall, 1987, 441 p.
 14. Grigor'ev I.S., Meilikhov E.Z. (Eds.) *Fizicheskie velichiny: Spravochnik* [Physical Quantities: A Handbook]. Moscow, Energoatomizdat, 1991, 1232 p. (In Russian)
 15. Korol'kov A.M. *Litejnye svoystva metallov i splavov* [Casting properties of metals and alloys]. Moscow, Izd. Akad. Nauk Publ., 1960, 196 p. (In Russian)
 16. Xia Z., Riester L., Sheldon B.W., Curtin A., Liang J., Yin A., Xu J.M. Mechanic properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes. *Rev. of Adv. Mater. Sci.*, 2004, vol. 34, pp. 131–139.
 17. Gu P., Miao H., Liu Z. T., Wu X.P., Zhao J. H. Investigation of elastic modulus of nanoporous alumina membrane. *J. Mater. Sci.*, 2004, vol. 39, pp. 3369–3373.
 18. Fernandez-Romero L., Montero-Moreno J. M., Pellicer E., Peiro F., Cornet A., Morante J. R., Sarret M., Muller C. Assessment of the thermal stability of anodic alumina membranes at high temperatures. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, vol. 111, pp. 542–547.
 19. Shermergor T. D. *Teoriya uprugosti mikroednorodnykh sred* [Theory of elasticity of microinhomogeneous media]. Moscow, Nauka Publ., 1977, 399 p. (In Russian)
 20. Bardushkin V., Yakovlev V. *Mechanics of Microstructures (Effective and Local Properties of Textured Polycrystals and Composites)*. Germany, Saarbrücken, LAP (Lambert Academic Publishing), 2011, 164 p.

Статья поступила 30 мая 2014 г.

© Шилиева Ю. И., Бардушкин В. В., Гаврилов С. А., Силибин М. В., Яковлев В. Б., Боргардт Н. И., Волков Р. Л., Смирнов Д. И., 2014