

На правах рукописи



**Мартинес Самагуэй Юрий**

**СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ТРИОКСИДА  
ВОЛЬФРАМА И ЕГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ  
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 10.04.2007 г. Формат 60x84/16. Бумага офсетная.  
Печать плоская. Усл. печ. л. 1,39. Уч.-изд. 1,26. Тираж 100 экземпляров.  
Отпечатано ООО "Спб Графикс". Заказ № 05.  
Адрес: 634034, г. Томск, ул. Усова, 4а-150, т. (38-22) 224-789

Томск - 2007

Работа выполнена в Красноярском государственном техническом университете на кафедре плазмохимических технологий (г. Красноярск)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Чурилов Григорий Николаевич**

Официальные оппоненты: доктор технических наук  
**Ремнев Геннадий Ефимович**  
  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Ильин Александр Петрович**

Ведущая организация: Московский инженерно-физический институт, г. Москва

Защита состоится «22» мая 2007 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д212.269.02 «Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, д.7.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке им. В.А. Обручева Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» апреля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук

2



М.В. Коровкин

**Актуальность работы.** В области мелкодисперсных порошков особое место занимают металлические кластеры [1], которые используются в качестве базового материала или модифицирующих добавок при изготовлении матричнонаполненных и дисперсноупрочненных композитных материалов на металлической и полимерной основе.

Среди неорганических наноматериалов, особо выделяются оксиды переходных металлов, одним из ярких представителей которых является триоксид вольфрама ( $WO_3$ ). Известно, что  $WO_3$  стимулирует процессы взаимодействия различных газов и паров на своей поверхности и сам при этом изменяет свои свойства, которые проявляются в электро- и фотохромных эффектах [2]: изменение оптического показателя преломления, возникающее при структурной перестройке оксида за счет электронного и ионного переноса. Ионный поток создают водород, натрий, литий и ионы других щелочноземельных металлов [3].

Изменение оптических свойств систем на основе триоксида вольфрама под воздействием газовых сред представляет интерес в связи с необходимостью создания индикаторов для контроля содержания и утилизации соответствующих газов в реальных условиях. Ведутся исследования по созданию таких сенсоров на различных модификациях триоксида вольфрама [4,5].

Плазмохимический метод получения УДП (ультрадисперсный порошок) триоксида вольфрама обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Кроме того, температура плазмы, доходящая до 7000 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций ( $10^{-3}$ – $10^{-6}$  с). Высокая температура

обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Получение ультрадисперсных порошков в газоразрядной плазме характеризуется чрезвычайно высокими скоростями охлаждения высокотемпературного состояния реакционной системы, она существенно выше, чем в большинстве процессов химического получения ультрадисперсных порошков. Благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении

**Целью** работы является получение нанодисперсного порошка  $WO_3$  и изучение его свойств, оценка возможности его применения в качестве сенсора в связи с необходимостью создания индикаторов для контроля содержания и утилизации соответствующих газов в реальных условиях.

**Основными задачами работы являются:**

1. Разработка методики получения нанодисперсного порошка  $WO_3$ .
2. Определение кристаллической и поверхностной структуры и химического состава полученного порошка  $WO_3$ .
3. Экспериментальные исследования диэлектрических и механических свойств макромолекулярного термопластичного полимера допированного  $WO_3$ .
4. Изучение изменения электронной и геометрической структуры кристалла и нанокластеров по мере увеличения размера кластера (количества атомов).
5. Теоретическая оценка механизма сорбции кристаллом и нанокластерами  $WO_3$  водорода и диоксида азота, и изменения ширины запрещенной зоны с целью установления возможности изготовления сенсорного датчика на  $NO_2$ .

наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения”, 28-29 сентября 2006, Красноярск, С.36-38.

7. Чурилов Г.Н., Мартинес Ю.С., Осипова И.В., Селютин Г.Е., Дрокин Н.А., Лопатин В.А., Внукова Н.Г., Булина Н.В. Фуллерены и наноразмерные порошки – плазменный синтез, исследования и возможности применения. Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения”, 28-29 сентября 2006, Красноярск, С.91-99.

8. Мартинес Ю.С., Бержанский В.Н., Селютин Г.Е., Дрокин Н.А., Булина Н.В., Крылов А.С., Осипова И.В., Чурилов Г.Н. Влияние порошковых модификаторов ( $WO_3$ , SiC) на стойкость к истиранию и электрические свойства высокомолекулярного полиэтилена. XI Международная конференция “Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты”, 18-23 сентября 2006, Крым, г. Алушта, С.25-26.

9. Булина Н.В., Мартинес Ю.С., Петраковская Э.А., Бержанский В.Н., Осипова И.В., Чурилов Г.Н. Плазменный синтез нанодисперсных магнитных порошков 3d-металлов, стабилизированных углеродом, и их свойства. XI Международная конференция “Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты”, 18-23 сентября 2006, Крым, г. Алушта, С.141-142.

#### **Научная новизна работы:**

1. Разработана методика получения нанодисперсного порошка  $WO_3$  с помощью дугового разряда, позволяющая получать наночастицы с размером 10-100 нм и производительностью 20 г/ч.
2. Получен комплекс полимер-металл с повышенной стойкостью к износу и увеличенной диэлектрической проницаемостью.
3. Рассчитана ширина запрещенной зоны, энергии связи, потенциал ионизации и средство к электрону для нанокластеров  $WO_3$  различного размера, а так же для бесконечно объемного тела (кристалл).
4. Показан механизм сорбции водорода и диоксида азота кристаллом и нанокластерами  $WO_3$ , и изменения потенциала ионизации, средства к электрону, энергии связи, и ширины запрещенной зоны.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Установлено, что структура получаемого порошка соответствует ромбической модификации триоксида вольфрама, размер частиц лежит в пределах 10-100 нм.
2. Показано, что добавление частиц триоксида вольфрама в матрицу полиэтилена увеличивает стойкость на истирание полученного композиционного материала и при этом полиэтилен сохраняет свои диэлектрические свойства.
3. Показано, что изменение ширины запрещенной зоны кристалла  $WO_3$  позволяет применять этот материал в качестве сенсора для контроля концентрации  $NO_2$  в атмосфере.

**Достоверность результатов:** достоверность основных результатов проведенных исследований подтверждается удовлетворительным совпадением с результатами теоретических и экспериментальных работ других авторов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Методика получения  $WO_3$  с размером частиц от 10-100 нм при использовании дугового разряда килогерцового диапазона частот.
2. Метод получения комплекса полимер-металл с улучшенными трибологическими свойствами и увеличенной диэлектрической проницаемостью, основанный на холодном и горячем прессовании.
3. Наноразмерные частицы  $WO_3$  обладают металлическими свойствами.
4. Сорбционные свойства частиц  $WO_3$  имеют объемный характер для водорода и поверхностный для диоксида азота.
5. Возможно создание сенсорного датчика для определения присутствия различных газов на основе измерений электрических характеристик пленок, изготовленных из частиц  $WO_3$ .

**Апробация работы:** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция “Dusty plasmas in application” (Одесса, Украина, 2004), 4-ая Международная конференция «Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting and Nano Materials» (Каир, Египет, 2005), XI Международная конференция “Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты” (Алушта, Крым, 2006), VII Международный Симпозиум по радиационной плазмодинамике (Москва, 2006), Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения” (Красноярск, 2006).

**Публикации:** По материалам диссертации опубликовано 10 работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах: Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Ukrainian Journal of Physics и Journal of Materials Processing Technology.

**Личный вклад автора** заключается в проведении синтеза, в экспериментальном и теоретическом исследовании свойств нанодисперсного

14. Кукуев В.И. Тутов Е.А. Управление плотностью эффективного поверхностного заряда в МДП структуре с пленкой триоксида вольфрама // ЖТФ. - 1987, том.57, в.10, с. 1957-1961.

### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Churilov G.N. Fedorov A.S. Novikov P.V. Martinez Yu.S. Computational estimations of carbon clusters interaction in plasma with accounting influence of electron concentration and cooling by buffer gas // Ukr. J. Phys., 2005, V.50, N2, p.126-129.
2. Churilov G.N. Petrakovskaya E.A. Bulina N.V. Martinez Y.S. Investigations of nanomaterials synthesized in carbon-helium plasma at atmospheric pressure// Journal of Materials Processing Tech., 2005, V.181 P. 64-65
3. Fedorov A.S. Novikov P.V. Martinez Yu.S., Churilov G.N. Influence of Buffer Gas and Vibration Temperature of Carbon Clusters on Fullerene Formation in a Carbon Plasma//Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2007Vol. 7, P. 1-6..
4. Churilov G.N., Novikov P.V., Fedorov A.S., Martinez Yu.S. Computational estimations of electron concentration influence on carbon clusters interaction in plasma. Contributions of International Conference “Dusty plasmas in application”, Odessa, Ukraine, 2004, pp.58-61.
5. Churilov G.N., Petrakovskaya E.A., Bulina N.V., Martinez Yu.S., Marachevsky A.V.. Investigations of nanomaterials synthesized in carbon-helium plasma at atmospheric pressure // 4th Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting and Nano Materials. Cairo, Egypt, 2005, p.37-38.
6. Мартинес Ю.С., Федоров А.С., Чурилов Г.Н. Электронные свойства кластеров  $WO_3$ . Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием “Ультрадисперсные порошки,

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Б.М. Кластерная Плазма// УФН. – 2000. Т. 170, No.5. с. 495-534.
2. Гаврилюк А.И. Секушин Н.А. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена// ЖТФ. - 1989. т. 15. Вып.2, с. 74-77.
3. Anders H. Electronic structure and optical properties of  $WO_3$ ,  $LiWO_3$ ,  $NaWO_3$ // [Phys.Rev.](#) B. - 1996. Vol. 54, N.4, p.2436-2445.
4. Тутов Е.А. С.В. Рябцев А.Ю. Андрюков. Детектирование диоксида азота аморфными пленками триоксида вольфрама// Письма в ЖТФ. – 2000. том. 26, вып. 3, с. 38-43.
5. Тутов Е.А. Кукуев В.И. Электронные процессы в гетероструктуре  $a-WO_3$  при электро и фотохромизме// ЖТФ Том. 65. вып. 7. – 1995. с.117-124
6. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз и направления// Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса. - Пер. С англ. Мир. – 2002. М. 292 с.
7. Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии// Ижевск, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2001. 256 с.
8. Solonin Y. Electronic structure of Hexagonal  $WO_3$  nanoparticles, a perspective sensor material// Thesis reports National Academy of Sciences of Ukraine. - 1999. p.135-137
9. Спектральный анализ чистых веществ// Л.: Химическая энциклопедия. - 1975, с. 714-720
10. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров.// М. ИЛ Т. I. - 1978.. с. 781.
11. Hamann D.R. Norm-Conserving Pseudopotentials// [Phys.Rev.Lett.](#) – 1979. V.43, p.1494.
12. Payne M. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients// [Rev. Mod. Phys.](#) - 1992. V. 64, N 4, p.1045.
13. Gerand B. Nowogrocki G. Guenot J. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide// [Journal JSSCBI.](#) - 1979, V.29, p. 429 – 434.

порошка триоксида вольфрама. Автору принадлежит обоснование и разработка положений, определяющих научную новизну и практическую ценность работы.

**Структура и объем работы:** диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка литературы. Общий объем диссертации - 110 страниц, диссертация содержит 46 рисунков, 12 таблиц, 90 библиографических ссылок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана краткая характеристика диссертации, обоснована актуальность, сформулирована цель. Определены задачи исследований, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, а также практическая значимость полученных результатов.

**В первом разделе** содержится обзор литературы, в котором рассматриваются наноструктурные материалы, их свойства, применение и методы получения.

Установлено что с наноразмерными структурами [6] связывают решение актуальных задач в области электронной промышленности, энергетики, авиационной промышленности, машиностроения, химии, биологии и медицины [7]. Все рассматриваемые частицы имеют размер менее 100 нм и состоят из атомов с общим количеством менее  $10^6$  шт. В зависимости от условий получения наночастицы и нанокластеры могут иметь сферическую, гексагональную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру.

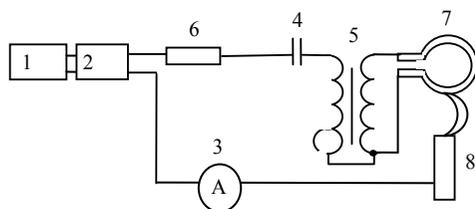
В этой главе подробно рассматриваются применение и методы получения мелкодисперсных порошков, а также показано преимущество плазменного метода получения ультрадисперсных порошков и тем самым объясняется особый интерес, который представляют наночастицы из триоксида вольфрама.

Приводятся итоги разных экспериментов [2,3,4,8], которые продемонстрировали способность пленок  $WO_3$  адсорбировать молекулы  $NO_2$ ,  $H$  и указывают на перспективные практические применения наночастиц триоксида вольфрама.

Из приведенных экспериментов следует, что изменения оптических свойств триоксида вольфрама, таких как показатель преломления и поглощения электромагнитных потоков, зависят от структурной перестройки оксида при электронном и ионном переносе. Актуальным является изучение процессов переноса заряда в структуре  $WO_3$ .

Исходя из выполненного анализа, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Во втором разделе** приведена схема плазмохимического реактора для синтеза порошковых материалов. Основой установки является разряд переменного тока кГц-диапазона частот.



**Рис. 1.** Принципиальная схема питания установки для плазмохимического синтеза порошков: 1 – генератор; 2 – усилитель; 3 – амперметр; 4 – конденсатор; 5 – трансформатор; 6 – резистор; 7,8 – электроды

На рис. 1 представлена электрическая схема разработанного устройства. Генератор 1 совместно с усилителем 2 выдает частоту 44 кГц. Амперметр 3 измеряет величину ВЧ тока разряда. Конденсатор 4 вместе с первичной обмоткой трансформатора 5 образует последовательный колебательный контур, собственная частота которого совпадает с частотой генератора. Трансформатор 5 обеспечивает согласование сопротивления индуктора с внутренним сопротивлением генератора. Резистор 6

вольфрама приобретает диэлектрические свойства и является полупроводником с шириной запрещенной зоны от 2.4 и до 3.3 эВ в зависимости от количества атомов внутри ячейки. Кроме того, стехиометрический кристалл  $WO_3$  является пористым. Анализ плотности состояний такого кристалла, показывает, что 5d и 6s-орбитали атомов вольфрама обуславливают легкий переход электронов из валентной зоны в зону проводимости под действием внешнего электрического поля, что и приводит к сближению и взаимодействию разных газов с поверхностью кристалла.

6. Установлено, что при адсорбции водорода кристаллом  $WO_3$ , первый влияет на ширину запрещенной зоны ее от 2.2 эВ для чистого кристалла до 1.8 эВ в случае допирования. Показано, что водород в атомарном виде имеет энергию связи 0.0839 эВ в поле кристаллической решетки  $WO_3$ , поэтому, если он будет сорбироваться, то только в молекулярном виде, вследствие того, что энергия связи для двух атомов водорода составляет -4.5 эВ, а это энергетически более выгодно. Установлено, что в отличие от объемного механизма диссоциативной сорбции водорода и водосодержащих газов-доноров, приводящих к появлению фазы водородно-вольфрамовой бронзы  $H_xWO_3$ , сорбция акцепторного газа  $NO_2$  имеет поверхностный механизм. Энергия связи для  $NO_2$  в поле кристаллической решетки  $WO_3$  составляет -0.07 эВ. Механизм взаимодействия  $NO_2$  и  $\alpha-WO_3$  обусловлен электронными характеристиками акцепторного газа и полупроводника *n*-типа.

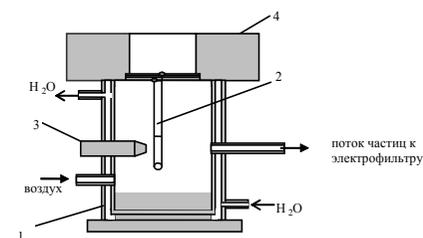
вольфрама обусловлен многовалентностью состава  $WO_3$ . Когда электроотрицательные молекулы  $NO_2$  (а также  $NO$ ) достигают поверхности полупроводника, они захватывают электрон из зоны проводимости и, таким образом, хемсорбируются на поверхности. При дальнейшей адсорбции поверхность заряжается отрицательно, а в объеме полупроводника образуется слой с относительным положительным зарядом. В результате адсорбции энергетические уровни полупроводника «изгибаются» вверх и поверхностный слой полупроводника заполняется свободными носителями. Таким образом, исследованы процессы, которые обусловлены спецификой электронной структуры данных кластеров и кристаллов.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика плазменного распыления вольфрамового стержня в потоке воздуха, позволяющая получать порошок  $WO_3$  с размером частиц 10-100 нм, производительностью 20 г/ч.
2. Проведены рентгеноструктурные, электронно-микроскопические и рентгенофлу-оресцентные исследования, которые позволили установить, что структура получаемого порошка соответствует ромбической модификации триоксида вольфрама (размер частиц лежит в пределах 40-100 нм).
3. Установлено, что добавление порошка  $WO_3$  в сверхвысокомолекулярный полиэтилен позволяет увеличить стойкость полиэтилена к истиранию и его диэлектрическую проницаемость.
4. Создан компьютерный алгоритм для определения необходимых начальных параметров вводимых в квантово-химические пакетные программы.
5. С помощью метода псевдопотенциала и теории функционала плотности показано, что нанокластеры триоксида вольфрама проявляют металлические свойства, имея ширину запрещенной зоны от 0.0005 эВ до 0.017 эВ при размерах от 5 Å до 12.4 Å. Обнаружено, что объемный материал триоксида

ограничивает ток разряда. Между электродами 7 и 8 осуществляется разряд дугового типа.

Конструкция плазмохимического реактора представлена на рис. 2. В камеру 1 постоянно подается плазмообразующий газ (в нашем случае воздух). Разряд зажигается между электродом-индуктором 2 и металлическим вольфрамовым стержнем 3, который является вторым электродом. Для уменьшения индуктивных потерь корпус понижающего трансформатора 4 крепился непосредственно на камере.



**Рис. 2.** Конструкция плазмохимического реактора для синтеза порошков: 1 – камера; 2 – электрод – индуктор; 3 – вольфрамовый стержень (2-ой электрод); 4 – понижающий трансформатор.

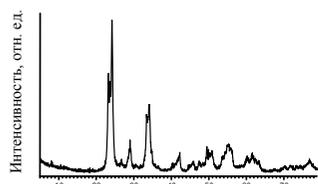
При распылении вольфрамового электрода в атмосфере воздуха атомизированный вольфрам полностью окислялся до состояния  $WO_3$ . Распыление происходило под действием высокочастотного разряда. Ток разряда составлял 10 А. Подача воздуха осуществлялась со скоростью 3 л/мин. Производительность установки составляла 20 г/ч.

Для определения температуры разряда оптическими методами в плазмохимическом реакторе было выполнено кварцевое окно. Излучение, выходящее через это окно, фокусировалось на спектрограф с помощью трехлинзовой системы. Полученный эмиссионный спектр регистрировался на фотопленку [9]. По спектру, методом относительных интенсивностей спектральных линий  $Cu\ 510.5\ \text{нм}$  и  $Cu\ 521.8\ \text{нм}$  (медь вводилась

дополнительно в количестве  $1 \cdot 10^{-8} \%$ ), была определена температура разряда:  $7500 \pm 200$  К.

Порошок, полученный при распылении вольфрамового электрода, анализировался методом рентгенофазового анализа. Все рефлекссы, наблюдаемые на рентгенограмме, соответствуют моноклинной модификации  $WO_3$  P21/n(14) (рис. 3).

Методом электронной микроскопии установлено, что размер частиц лежит в диапазоне 10-100 нм (рис. 4).



2 ⊕ градус

Рис. 3. Рентгенограмма порошка  $WO_3$ . Cu-Kα излучение

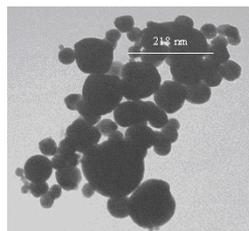


Рис. 4. Конгломерат из частиц  $WO_3$

Также изучались характеристики удельной поверхности и пористой структуры образца  $WO_3$ . Определение удельной поверхности образца проводили по методу БЭТ, основанного на измерении равновесной адсорбции азота при 77 К [10]. Среднее значение величины удельной поверхности составило  $8.3 \text{ м}^2/\text{г}$ , удельный объем пор –  $0.01 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний размер пор – 11 нм.

Полученный порошок  $WO_3$  использовался в качестве модификатора сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Из чистого СВМПЭ и из СВМПЭ с добавлением 7 %  $WO_3$  были изготовлены диски с толщиной  $10^{-2}$  м и диаметром  $10^{-1}$  м. Производилось холодное прессование с последующим горячим прессованием при давлении  $100 \text{ кгс}/\text{см}^2$ . Испытание на истирание осуществляли в паре трения «диск (сталь 45) - испытуемый образец» (см.

время как для вольфрама он уменьшается и при этом практически не влияет на ширину щели нанокластеров.

Расчеты адсорбции для кристалла показали, что водород влияет на ширину щели и на работу выхода электрона. Энергия связи атомарного водорода в поле кристаллической решетки триоксида вольфрама составляет  $-0.084 \text{ эВ}$  (VASP). Ширина щели в таком кристалле с водородом уменьшается вплоть до  $1.8 \text{ эВ}$ .

В случае взаимодействия  $WO_3$  с  $NO_2$  щель запрещенной зоны составляет  $1.4 \text{ эВ}$ , т.е. практически близка по своему значению к размеру щели при взаимодействии с водородом. Орбитальный вклад в валентной зоне для такого кристалла дают, по-прежнему, электроны атомов кислорода (рис. 11), а в зоне проводимости - атомы вольфрама. При этом энергия связи молекулы  $NO_2$  с поверхностью кристалла  $WO_3$  составляет  $-0.07 \text{ эВ}$ .

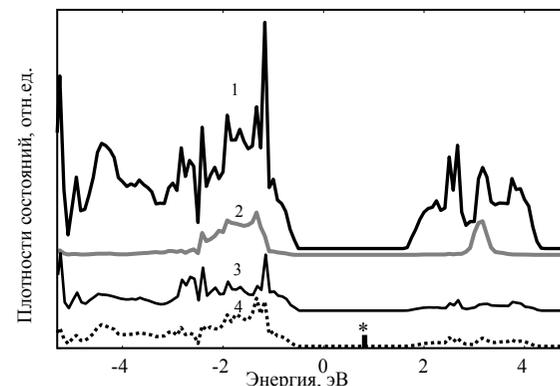


Рис. 11. Плотность состояний для кристалла триоксида вольфрама с  $NO_2$  (суперячейка): 1 - общая плотность состояний, уменьшенная в 25 раз; 2 - частичный вклад  $NO_2$ ; 3 - частичный вклад атома O в слоях кислорода близко от атома N; 4 - частичный вклад атома O в слоях кислорода далеко от атома N. \* - энергия Ферми

Механизм взаимодействия  $NO_2$  с  $\alpha$ - $WO_3$  характерен для акцепторного газа и полупроводника n-типа. n-тип проводимости триоксида

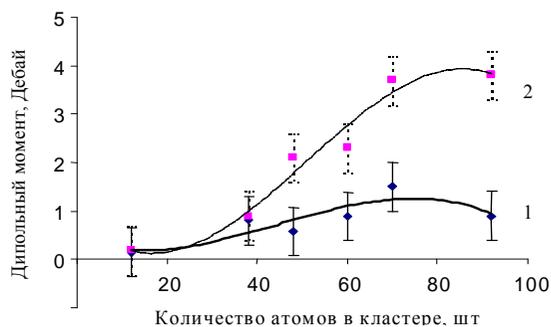


Рис. 12. Соотношение наличия дипольного момента в кластерах без водорода (1) и с водородом (2)

Потенциал ионизации таких кластеров возрастает по мере увеличения размера кластера и резко падает в точке, соответствующей количеству 60-ти атомов (рис. 13).

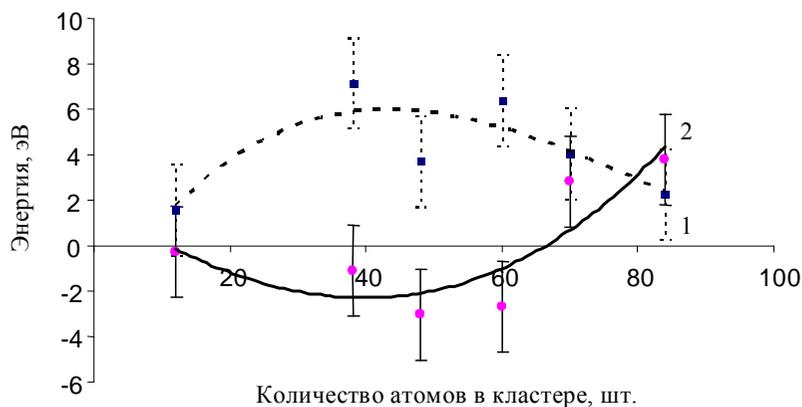


Рис. 13. Потенциал ионизации (1) и средство к электрону (2) кластеров  $WO_3+H$  (OPENMX)

Расчеты показали, что при введении в кластер атома водорода, его общий заряд спин-орбиталей распределяется по кислороду и водороду, в то

табл. 1). Площадь трения образца  $10 \text{ мм}^2$ , линейная скорость  $12 \text{ м/мин}$ , время каждого испытания  $30 \text{ мин}$ .

Таблица 1

Результаты испытаний на изнашивание

Образец	Усилие 4,5 кГс		Усилие 13,5 кГс		Усилие 22 кГс	
	$\Delta m$ , мг	$\Delta T$ , $^{\circ}\text{C}$	$\Delta m$ , мг	$\Delta T$ , $^{\circ}\text{C}$	$\Delta m$ , мг	$\Delta T$ , $^{\circ}\text{C}$
СВМПЭ без наполнителя	9,3	16	КИ	–	КИ	–
СВМПЭ + 7% $WO_3$	0,6	7,2	1,8	24,9	4,1	28,9

где  $\Delta m$  – изменение массы;  $\Delta T$  – изменение температуры

Исследования показали, что для СВМПЭ без наполнителя при усилии более  $9 \text{ кГс}$  начинается катастрофический износ (КИ), а присутствие порошка оксида вольфрама увеличивает стойкость полиэтилена к истиранию.

Для полиэтилена с  $WO_3$  и без наполнителя были проведены измерения диэлектрической проницаемости действительной и мнимой компонент. Образец с наполнителем является гетерогенной средой, диэлектрическая проницаемость которой сложным образом зависит от состояний геометрических границ между полиэтиленом и наполнителем. В наиболее простом случае добавку можно представить в виде дисперсных сфероидов равномерно распределенных в полиэтиленовой матрице. В этом случае диэлектрическая проницаемость гетерогенной среды  $\epsilon$  может быть записана в виде:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_p}{4\epsilon - \epsilon_p} = v_x \cdot \frac{\epsilon_x - \epsilon_p}{2\epsilon + \epsilon_x}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_p$  - диэлектрическая проницаемость полимера;

$\epsilon_x$  - диэлектрическая проницаемость наполнителя;

$v_x$  - процентное содержание наполнителя (в нашем случае  $7\%$ )

Измерения диэлектрической проницаемости в диапазоне от 5 до 500 МГц показали, что с ростом частоты имеется тенденция к небольшому уменьшению величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в пределах 10% от среднего значения. Для чистого полиэтилена  $\epsilon = 2.3$ , а для полиэтилена с  $WO_3$   $\epsilon = 2.57$ .

Из формулы (1) следует, что для наполнителя  $WO_3$   $\epsilon_x = 9.25$ . Вычисление этой величины должно рассматриваться как предварительные результаты для дисперсных сфероидов (нанокластеры  $WO_3$ ). С помощью этих результатов можно также определить показатель преломления для  $WO_3$ , который определяется по формуле:

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2)$$

В нашем случае для триоксида вольфрама  $n = 3.04$ .

**В третьем разделе** с целью определения картины электронного переноса и электронной перестройки (параметры, от которых зависят хромогенные свойства триоксида вольфрама) были выполнены квантово-химические расчеты для твердого тела (кристалла) с элементарной ячейкой из 3-х формульных единиц  $WO_3$  (рис. 5) и для нескольких нанокластеров (рис. 6). На рисунках большими шариками обозначаются атомы вольфрама, а маленькими - атомы кислорода.

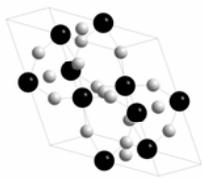


Рис. 5. Элементарная ячейка кристалла  $WO_3$

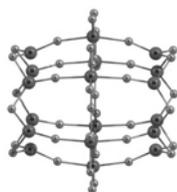


Рис. 6. Кластер  $WO_3$ , содержащий 60 атомов

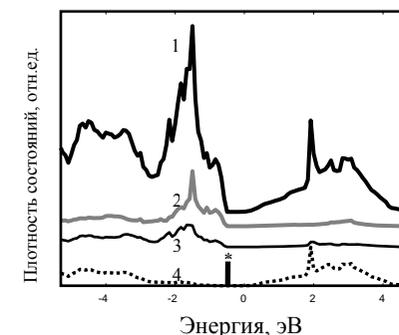


Рис. 11. Плотность состояний для элементарной ячейки  $WO_3$  (VASP): 1 - общая плотность состояний; 2 - частичный вклад за счет O в кислородных слоях; 3 - частичный вклад за счет O в слоях WO; 4 - частичный вклад за счет W. \* - энергия Ферми.

Был выполнен расчет дипольного момента монокристалла  $WO_3$  для определения его диэлектрической проницаемости по формуле (3). В расчете было получено значение  $\epsilon = 1136$ , что также совпадает по порядку величины с экспериментальными результатами, указанными в работе [14].

**Четвертый раздел** посвящен исследованию сорбционных способностей нанокластеров  $WO_3$  и кристалла на его основе.

В качестве сорбируемых веществ рассматривались водород и диоксид азота. Из графика (рис. 12) видно, что в случае допирования кластера одним атомом водорода, у кластера сразу появляется дипольный момент, который в чистом виде практически отсутствовал. В результате чего из нанокластеров триоксида вольфрама образуются полярные молекулы, которые могут вступать в химические реакции с легко поляризуемыми химическими соединениями.

экспериментом и указывает на возможность использования данных пакетных программ для расчетов таких наноструктур. Теоретический расчет отличается от экспериментального всего лишь на 10%.

Было определено, что система полиэтилен-кластер  $\text{WO}_3$  образует связь С–О, вследствие чего можно предполагать, что вольфрам частично восстанавливается.

Для продолжения исследования электронной структуры объемного тела с помощью пакета Mathlab была написана программа, позволяющая создавать кристалл с элементарной ячейкой. Ячейки, содержащие большое количество атомов, подобны большому кластеру, который при увеличении своих размеров приобретает свойства кристалла.

Расчеты электронной структуры кристалла  $\text{WO}_3$  проводились для гексагональной объемно-центрированной элементарной ячейки с размерами базисных векторов  $a=7.2\text{Å}$ ,  $c=3.8\text{Å}$ , объемом ячейки  $179.8\text{Å}^3$  и плотностью  $6.4\text{ г/см}^3$  [13]. Элементарная ячейка состоит из 12 атомов (О - 9, W - 3), из чего следует, что кристалл такого вида является стехиометричным.

Было определено, что ширина щели запрещенной зоны в таком кристалле составляет 2.4 эВ (OPENMX), ширина щели, определенная пакетом VASP, составляет 2.6 эВ, что совпадает с экспериментальными результатами в работе [3]. В рамках расчетов программы OPENMX работа выхода для кристалла  $\text{WO}_3$  составляла  $\sim 7$  эВ.

На рис. 11 представлена плотность состояний кристалла триоксида вольфрама и частичные вклады атомных орбиталей (элементарная ячейка, содержащая 12 атомов). Видно, что для такого кристалла, наибольший вклад в валентной зоне дают электроны в атоме кислорода, причем электроны на  $2p$  подуровне. Вклад электронов атомов вольфрама является доминирующим справа от уровня Ферми в зоне проводимости за счет электронов на  $5d$  –подуровне.

При расчетах был использован метод теории функционала плотности (ТФП) и метод псевдопотенциала. Данные методы являются основными при проведении *ab-initio* расчетов. Основное уравнение квантовой химии в таких расчетах - нерелятивистское уравнение Кона-Шема, которое не зависит от времени (аналог уравнения Шредингера):

$$H\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})=E\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \quad (3)$$

где  $H$  - гамильтониан,  $E$  - полная энергия молекулы,  $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$  - молекулярная волновая функция, с помощью которой, могут быть рассчитаны все химические свойства молекулы. Символом  $\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}$  обозначена совокупность координат всех электронов и ядер. Следует отметить, что гамильтониан (3) включает в себя: кинетическую энергию всех ядер  $T_n$  и всех электронов  $T_e$ , энергию отталкивания ядер  $U_{nn}$ , энергию притяжения ядер и электронов  $U_{ne}$  и энергию отталкивания электронов  $U_{ee}$ :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= T_n + T_e + U_{nn}(R) + U_{en}(R, r) + U_{ee}(r) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^N \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_a^N \sum_b^N \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} - \sum_a^N \sum_i^n \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (4)$$

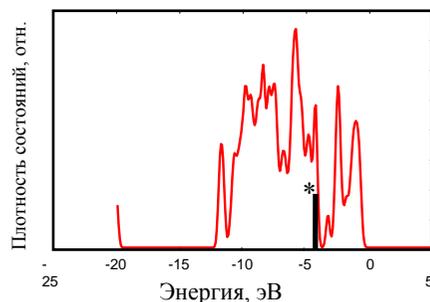
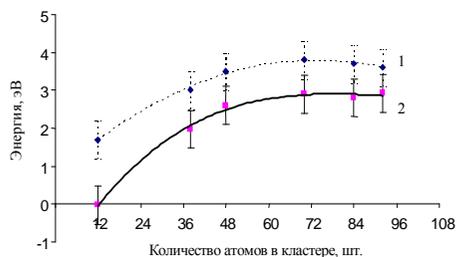
где  $M_a$  - масса ядра;  $Z_a$  - заряд ядра;  $R_{ab}$  - расстояние между ядрами  $a$  и  $b$ ;  $r_{ai}$  - расстояние между ядром  $a$  и электроном  $i$ ;  $r_{ij}$  - расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м электронами;  $m$ ,  $e$  - масса и заряд электрона.

Для расчетов энергии притяжения ядер и электронов  $U_{ne}$  использовались сохраняющие норму псевдопотенциалы, предложенные в работе [11]. Использование псевдопотенциалов позволило отказаться от рассмотрения внутренних остовых электронов всех атомов и резко упростило вычисления. Решение уравнений Кона-Шема в приближении локальной плотности лишь немногим более трудоемко, чем решение уравнений Хартри, и гораздо проще, чем решение уравнений Хартри-Фока [12]. При этом типичная точность расчета обменной энергии КШ порядка 10 %, в то же время обычно меньшая по величине корреляционная энергия существенно завышается, как правило, примерно в 2 раза.

В расчетах были использованы программные пакеты OPENMX 3.0 (Open source package for Material eXplorer) и VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package), позволяющие проводить *ab-initio* расчеты для периодических структур и кластеров.

На первом этапе проводилась оптимизация геометрии для каждого кластера, т.е. проводился поиск геометрии с минимальной энергией.

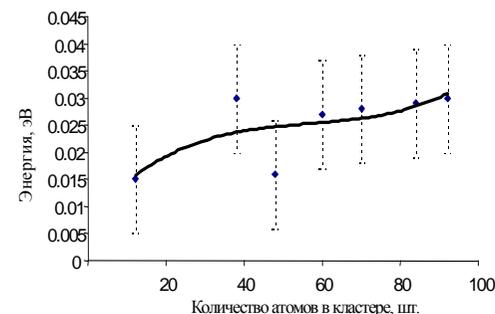
Для определения потенциала ионизации (IP) и сродства к электрону (EA) нанокластеров в качестве начальных условий для молекулярно-динамических расчетов задавались оптимальная геометрия и заряд кластера. Результаты расчетов показаны на рис. 7. На рис. 8 приведена диаграмма плотности состояний для кластера  $WO_3$ , содержащего 138 атомов. Щель, которая образуется между заполненными энергетическими уровнями и зоной проводимости имеет узкий энергетический порог и составляет всего лишь 0.06 эВ.



**Рис. 7.** Потенциал ионизации (1) и сродство к электрону (2) кластеров  $WO_3$ , содержащем 138 атомов (VASP). \* триоксида вольфрама без примеси, - энергия Ферми (OPENMX)

Из результатов можно сделать вывод, что маленькие нанокластеры, содержащие до 138 атомов, имеют узкую энергетическую щель и являются металлами. При этом все кластеры претерпевают флуктуацию в ширине

щели, которая варьируется от 0.015 до 0.003 эВ, но диапазон узкого энергетического порога щели имеет тенденцию к увеличению, как это показано на рис. 9.



**Рис. 9.** Размер ширины щели запрещенной зоны для кластеров разных размеров

Если экстраполировать полученные результаты, можно убедиться, что при большом количестве атомов в кластере ширина щели увеличивается, и достигает величины соизмеримой с объемным телом. Таким образом, экстраполируя ширину щели рассчитываемых кластеров, можно отказаться от расчетов, содержащих сотни атомов.

На основе этих квантово-химических результатов для сфероидальных кластеров была рассчитана диэлектрическая проницаемость, исходя из формулы

$$\varepsilon = 1 + \frac{D}{V \varepsilon_0 E} \quad (3)$$

где  $D$  - дипольный момент кластера,  $V$  - объем рассчитываемого кластера,  $\varepsilon_0$  - электрическая постоянная,  $E$  - электрическое поле, приложенное к кластеру.

Итоги расчетов показали, что для триоксида вольфрама в нанопорошковом состоянии  $\varepsilon = 8.46$ , что практически совпадает с