

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 532.785

МОДЕЛИ И СТРУКТУРЫ В ЭЛЕКТРОФИЗИКЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ С ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫМИ ФРАКТАЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ОБЪЕКТАМИ

© 2024 г. М. П. Алёшин^а, *, Д. Д. Тумаркина^а, Е. С. Опарин^а, Д. Н. Бухаров^а,
О. Я. Бутковский^а, С. М. Аракелян^а

^аВладимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
ул. Горького, 87, Владимир, 600026 Россия

*e-mail: arak@vlsu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 08.06.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

Рассмотрена возможность управляемого синтеза нанодендритной структуры высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС). Обсуждаются фундаментальные результаты по электропроводимости в зависимости от топологической структуры для железосодержащих сплавов и соединений в дендритных ВЭС. Акцент сделан на теоретических и экспериментальных исследованиях структурных особенностей на поверхности ВЭС с объектами фрактальной размерности. Определено влияние локализованных кластерных неоднородностей на твердой поверхности на электрофизические параметры образцов с учетом энтропии смешения в поверхностных топологических структурах дендритного типа. Фрактальные структуры дендритов проанализированы как прототипы наноантенн. Показано, что главным принципом формирования функциональных характеристик подобных структур является концепция фазового перехода с параметрами возникающих топологических фрактальных структур (дендритов), которые могут выполнять роль стандартных термодинамических параметров, таких как температура и давление. Они и будут определять фазовые состояния среды, включая возможные тенденции и тренды к сверхпроводимости. При этом технология получения таких поверхностных наноразмерных топологических объектов, основанная на лазерной абляции, является достаточно простой и универсальной с управляемыми характеристиками параметров получаемых (возникающих) структур разной конфигурации.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, нанодендритная структура, нанокристалл, моделирование, фрактальная структура, дендрит

DOI: 10.31857/S0015323024090061, **EDN:** KEWOMU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследование высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) является одним из интенсивно развиваемых направлений современных разделов материаловедения и физики металлов [1].

Во-первых, это связано с возможностью проявления в таких системах необычных функциональных и конструкционных свойств. Во-вторых, этими свойствами можно управлять заданным образом и получать улучшенные характеристики по сравнению со стандартными материалами отдельных компонент. Поэтому это весьма перспективно для различных приложений [2, 3].

Подробное рассмотрение структуры и физических свойств быстрозакаленного из расплава высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu с нанокластерами, где проанализированы электрические свойства в условиях высоких (до 900 К) и низких (от 0 до 50 К) температур с учетом эффектов процесса атомного расслоения и упорядочения в сплавах [3, 4]. При этом рассматриваются различные механизмы изменения электросопротивления с учетом различных типов рассеяния: электрон-электронного, электрон-магнонного, а также наличия спиновых волн и других явлений. Анализ проведен и для магнитосопротивления и термоэдс. Сделан вывод о значительном изменении магнитного со-

стояния исследуемого сплава в области низких температур (<50 K), сопровождаемом существенной перестройкой зонной структуры материала.

Более того, речь идет о возможности возникновения сверхпроводимости в ВЭС нового типа CuAl_2 с достижением определенных соотношений между энтропией смещения и параметрами локализованных структур [5].

В-третьих, в подобных системах, представляющих собой многокомпонентные твердые растворы с равноценным, по сути, вкладом каждого компонента (все они – “основные”), решающую роль играют топологические особенности. Эти особенности определяют структурные фазовые переходы в стандартах состояний термодинамики и статистической физики при вариациях различных параметров, например, кристаллических решеток твердого тела [1, 6].

В-четвертых, именно фрактальные структуры с профилированными и резкими поверхностными границами типа “наконечников” разной формы определяют новый класс материалов с дендритными наноструктурами [7, 8]. Физика явлений в них связана с локальными полями на таких неоднородностях в рассматриваемых образцах [1–4]. В частности, в электрофизике они могут на порядки величин превосходить значения внешних приложенных к образцам макрокристаллических полей [9]. Этот эффект хорошо известен в оптике, когда возникает гигантское комбинационное рассеяние для молекул, находящихся на шероховатой поверхности [10–14]. Выигрыш здесь для регистрируемого сигнала из-за роли сильных локальных значений поля может достигать до нескольких тысяч. В нашем случае речь идет о таких процессах на кончиках дендритов/фракталов.

Однако для данных стохастических структур элементы их неоднородностей определяются фрактальными размерностями. Принципиальное значение для функциональных характеристик в этом случае имеет соотношение объем/поверхность этих элементов к общему объему/поверхности всей структуры с учетом усреднения для определенного типа неоднородностей [9]. Такой беспорядок в ВЭС, в свою очередь, в термодинамике связан со значением энтропии [6]. В первую очередь, речь идет об энтропии смещения [1]. Управление ее значениями в рамках определенных моделей позволяет говорить о прогнозируемом цифровом материаловедении [4].

Кроме того, для подобных топологических объектов принципиальное значение имеет такой параметр как поверхностное натяжение. Возможность его отрицательной величины опреде-

ляет новые фазовые состояния в таких средах [6]. Отрицательный знак поверхностного натяжения характерен для неустойчивых состояний и возникает в нестационарных условиях [15] при так называемых барических процессах/фрагментации, однако может приводить и к устойчиво сохраняющимся локализованным структурам, особенно в коллоидных системах [16].

Все эти вопросы с разной степенью детализации рассматриваются в настоящей статье в аспекте влияния на электрофизические характеристики микро-наноструктурированных поверхностных систем ВЭС.

В разд. 1 речь идет о связи поверхностных структурных особенностей ВЭС с фрактальными размерностями. Разд. 2 посвящен обсуждению электрофизических характеристик образцов в условиях локализуемых кластерных неоднородностей. В разд. 3 анализируются вопросы зависимости электропроводимости ВЭС от разных параметров дендритных структур и возникающие энтропийные состояния как при проведенных расчетах, так и в эксперименте. В разд. 4 рассмотрена возможность использования фрактальных дендритных структур как прототипов наноантен. В Заключение подведены итоги, опирающиеся на особенности функциональных характеристик возникающих топологических микро-наноструктур дендритного типа.

1. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА С ОБЪЕКТАМИ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

1.1. Используемые подходы для управления функциональными характеристиками образцов с реализацией определенных поверхностных структур

Рассмотрим случаи, когда в приведенных дендритах, например, для высокоэнтропийного литого сплава AlCrFeCoNiCu , могут присутствовать нанообъекты различной формы и размеров [17]: кубоидных (размером $0.3\text{--}1.0$ мкм), пластинчатых (длиной $500\text{--}600$ нм) и сферических “строчечно ориентированных” (размером $10\text{--}30$ нм). На электронограмме наряду со структурными рефlekсами при этом наблюдаются яркие сверхструктурные рефlekсы, а также диффузное рассеяние в виде тяжелой и сателлитов модуляционной природы вблизи них. Это доказывает наличие в пластинах атомного упорядочения, например, скоплений в виде слоев, параллельных пластинам Видмаштетта. На эти

процессы формирования дендритных структур на поверхности ВЭС оказывают определяющее влияние температура, энтальпия и элементный состав расплава [18]. Поэтому можно говорить о существенном изменении физико-механических свойств таких создаваемых, по сути, новых материалов с резким улучшением их свойств, например, увеличением их прочностных характеристик [3].

В настоящей статье будут рассмотрены электрофизические параметры [19, 20], которые в таких дендритах, из-за топологии и дефектов модифицируются по аналогии с процессами, происходящими при фазовых переходах в среде [6].

Наряду с термодинамическими величинами (температура, давление) управляющими параметрами являются микро- и нанотопологические характеристики, которые определяют структурные фазовые переходы [9]. В связи с этим возникает задача оценки влияния этих топологических факторов на результирующие функциональные характеристики подобных объектов. Такое исследование удобно проводить с использованием аппарата математического моделирования. Так, в качестве модели формирования дендрита литого сплава мы использовали модель диффузионно-ограниченной агрегации (DLA), которая позволяет учитывать температурные изменения через вероятность прилипания/агрегации частиц/кластеров из интервала значение (0;1], определяемую на основе поверхностного натяжения расплава [21]. Этот анализ мы проведем в следующем п. 1.2.

Фундаментальные результаты для железосодержащих сплавов и соединений в дендритных ВЭС получены в серии работ [22–26], где исследованы сдвиговые и диффузионные структурные фазовые переходы в таких системах при деформационном воздействии на атомном уровне. Эти деформационно-индуцированные фазовые переходы определяются атомной диффузией за счет деформации нанокристаллических материалов в наноразмерных областях. В этом аспекте может быть проведена аналогия с лазерно-индуцированными фазовыми переходами в различных поверхностных твердотельных структурах и тонкопленочных многослойных системах с регулируемой в процессе лазерного воздействия возникающей топологической структурой. Такая топологическая структура определяет управление функциональными характеристиками подобных систем. И это происходит не обязательно в экстремальных внешних условиях. Например, относительно простые методы используются для синтеза топологических структур в двухэтапных лазерных технологиях [9]: во-первых, при лазерной абляции материала, поме-

щенного в жидкость с получением коллоида, а во-вторых, с высаживанием из него на твердую поверхность определенных атомов/кластеров с требуемой комбинацией и поверхностной топологией в зависимости от выбранных лазерных режимов воздействия и сканирования лазерного пучка по поверхности образца. При этом в локализованных областях такого воздействия могут возникать экстремальные термодинамические условия (в частности, с образованием микро-наноалмазов из графитовой мишени) с последующим сохранением возникающих микро- и нанообъектов [27].

Если говорить об электрофизике таких деформационно-индуцированных фазовых превращений, то в последнее время опубликован ряд работ по достижению высокотемпературной сверхпроводимости чуть ли не в нормальных условиях (см., напр., [28]). Однако появляются опровержения (см., напр., [29]), и здесь существует еще огромное поле для исследований и дискуссии даже в рамках выявления тенденций и трендов при общепринятых квантово-фазовых представлениях и рассмотрения влияния возникающих неустойчивостей и стохастичности методами нелинейной динамики [6, 30].

В рамках энтропийного подхода (см., напр., [31, 32]) исследуемые образцы высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu были получены плавлением в очищенном аргоне с последующим продолжительным отжигом образца в вакуумной установке и закалкой методом, аналогичным описанному в [17, 33]. Структура поверхностного слоя полученных образцов проанализирована до и после двухэтапного лазерного отжига с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ Quanta 2000 3D и зондовой нанолaborатории Integra-Aura. Так, образец ВЭС AlCrFeCoNiCu до отжига обладал однородной мелкозернистой структурой с размерами зерен, не превышающими 3 мкм (рис. 1а). После первого этапа отжига при температуре 200°C на поверхности формировалась островковая структура с размерами неоднородностей порядка 100 нм (рис. 1б). По прошествии второго этапа отжига при температуре 400°C происходило объединение островков, и рельеф сплава менялся от островкового к лабиринтному (рис. 1в). Дальнейшее применение метода спиннинга позволило сформировать дендритные структуры на поверхности (рис. 1г) с характерными размерами 150–300 нм. Микрорентгеноспектральный анализ показал насыщение полученных образцов химическими элементами Al, Ni и Fe, причем дендритные образования (не очень явно) были обогащены атомами Cr. Кроме этого, атомы Co были равномерно распределены по поверхно-

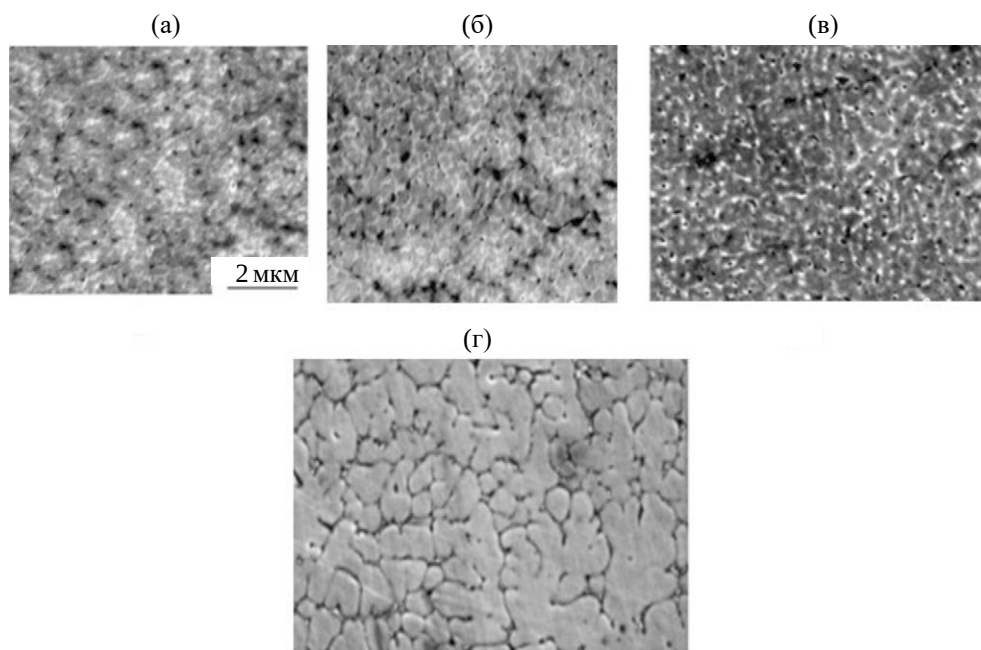


Рис. 1. Изображение структуры высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu: а — до обработки (светлые частицы — Al, темные — Cu); б — после отжига 200°C; в — после отжига 400°C. Структура, полученная методом спиннинга, показана на фрагменте (г).

сти, а элементом с наибольшей концентрацией в сплаве являлся Al.

1.2. Фрактальные поверхностные структуры в моделях ВЭС

По изображениям полученных образцов проведена оценка фрактальной размерности на основе метода boxcounting [34]. Указанный метод позволил соотнести параметры изображения экспериментальных образцов со стандартными фракталами, которые можно рассматривать как модельные объекты для описания особенностей возникшей в эксперименте структуры. Так, фрактальная размерность поверхности сплава после отжига составляла 1.8, после второго отжига — приближалась к 1.95, а итоговая дендритная структура имела размерность 2.02, т.е. происходит структурный переход. Последнее значение связано с наличием определенных 3D-фрагментов. Погрешность определения была не хуже сотых долей. Таким образом, возникшие дендриты имеют явно не целую размерность, т.е. являются фрактальными объектами.

Для описания полученных структур мы использовали модель диффузионно-ограниченной агрегации [35] (DLA), описывающую кристаллизацию расплава после завершения отжига. Алгоритм генерации дендритов на основе фрактального приближения DLA, реализованного в среде MATLAB, позволил смоделировать рельеф поверхности ВЭС AlCrFeCoNiCu. Моделирование

производили в относительных единицах на расчетной области 100×100 отн. ед. с наложенной равномерной сеткой из 104 ячеек. Применение MATLAB было обусловлено использованием встроенных в эту среду генераторов случайных чисел для удобства работы с графикой. При этом структуры формируются из реализации процесса случайных блужданий модельных частиц с единичными смещениями с последующей агрегацией к заранее расположенным в расчетной области структурам (рис. 2а) [36]. Речь идет о кластерно-дефектных процессах.

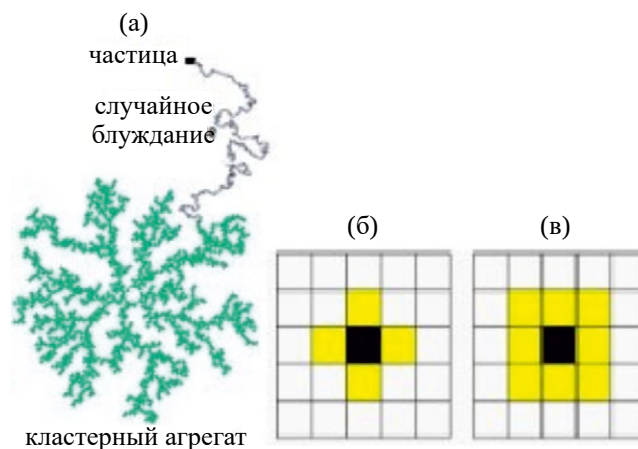


Рис. 2. Схема модели: а — формирование агрегата; б — окрестность Неймана; в — окрестность Мура.

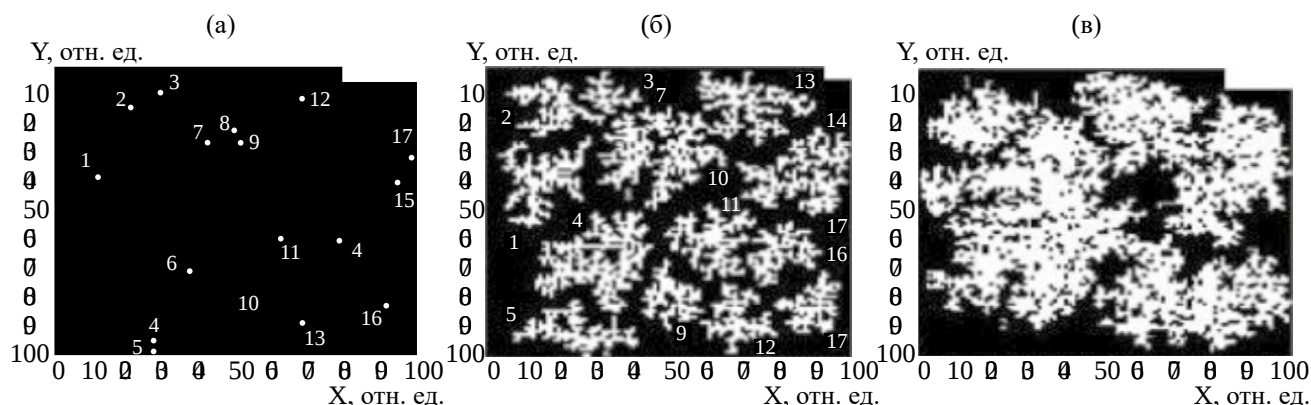


Рис. 3. DLA-модель дендритных структур: начальное распределение из 17 затравочных частиц (а), островковая структура при $s=0.9$ (б); лабиринтная структура при $s=0.5$ (в).

Агрегация происходит в соответствии с вероятностью прилипания/ассоциации, которая является величиной, пропорциональной относительному коэффициенту поверхностного натяжения расплава. Вероятность можно оценить как $s=A \cdot k+B$, где A и B – регулирующие коэффициенты, k – кривизна фронта кристаллизации, в дискретном виде определяемая окрестностью клеточного автомата [37].

Использование окрестности Неймана (рис. 2б) при $k=9$ позволяет получать образцы с неоднородной структурой, а при выборе окрестности Мура (рис. 2в) при $k=9/5$ возникают хорошо структурно заполненные однородные образцы.

Кроме этого, значение вероятности s оказывает определяющее влияние на вид моделируемых структур. Варьирование вероятности прилипания в интервале от 0.01 до 1 позволило сгенерировать дендриты с различной структурой. В случае ее больших значений (0.8–1) формируются неоднородные сильно разветвленные структуры со слабым заполнением – образуется система изолированных островков с несвязной топологией. Когда вероятность прилипания s

мала, моделируется система со связной топологией, состоящая из соединившихся друг с другом однородных структур с хорошей степенью заполнения (см. ниже).

Таким образом, вероятность прилипания в неявном виде позволяет учесть тепловые факторы моделируемой системы, такие как температура, которые оказывают влияние на величину поверхностного натяжения.

Введение в модель концентрации элементов позволяет моделировать структуры с учетом элементного состава. Кроме этого, варьирование вероятностью прилипания позволяет производить предварительные оценки температуры в системе, а значит, позволяет оценивать получаемые структуры при заданной температуре отжига в зависимости от эффективности агрегации объектов.

Так, на рис. 3 приведены модели DLA для окрестности Неймана: во-первых, начальное случайное равномерное распределение 17 затравочных частиц, которое можно считать стартовой структурой с центрами роста (рис. 3а); во-вторых, возникшая дендритная структура островкового характера при $s=0.9$ (рис. 3б), в-третьих, – дендритная лабиринтная модель в случае $s=0.5$ (рис. 3в). В качестве критерия отнесения структур к тому или иному классу конфигурации использована величина фрактальной размерности: для рис. 3б она составила 1.89, для рис. 3в – 1.99. Полученные модельные значения достаточно близки к размерностям по изображениям РЭМ экспериментальных образцов, что показывает удовлетворительную степень совпадения с погрешностью модели не более 10% и свидетельствует об адекватности предложенного подхода на основе DLA.

В рамках указанного приближения было произведено моделирование структуры дендритов ВЭС для сплава AlCrFeCoNiCu с разным элементным составом. На рис. 4 приведено каче-

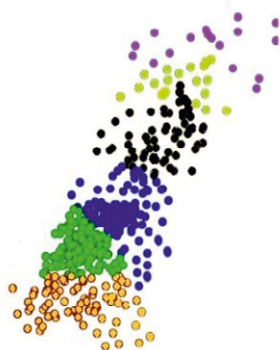


Рис. 4. DLA-модель: цветом выделены разные частицы компонент сплава (цвет определяет состав – см. рис. 5).

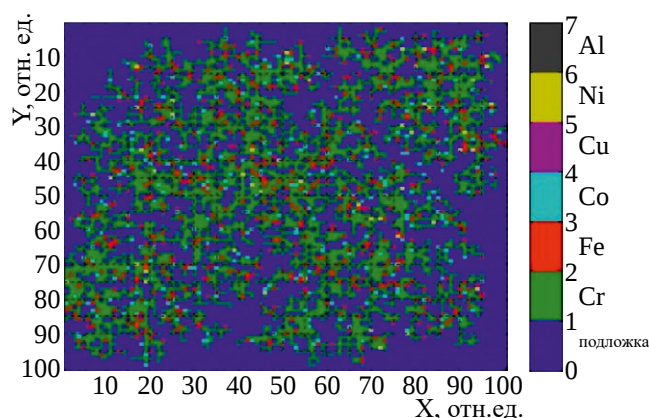


Рис. 5. DLA-модель дендритных структур с учетом состава образующих их элементов (показаны справа столбиком).

ственное изображение расположения дендритов для областей с отсутствием Cu в случае вероятности прилипания $s = 0.5$. Такая ее величина соответствует средним значениям температуры для процесса формирования дендритов по механизму прилипания/агрегации.

Проведенное моделирование показывает качественное совпадение полученных результатов с литературными данными по типам возникающих дендритных структур.

На рис. 5 приведена модель дендритной структуры с учетом ее элементного состава, полученного с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Цветом отмечены элементы, содержащиеся в полученных дендритных структурах ВЭС.

Предложенные модели также позволяют произвести оценку размеров сформированных дендритов. Переходя к абсолютным размерам с учетом длины стороны ячейки расчетной области 10 нм, получаем значения радиусов окружностей минимального покрытия для островковых дендритных структур порядка 100–400 нм. Эти величины при выбранном размере расчетной ячейки не противоречат данным, наблюдаемым в экспериментах.

2. ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ КЛАСТЕРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

Локальное электростатическое поле E_i в плотном ансамбле наночастиц/нанокластеров на поверхности различных материалов, например, полупроводника может сильно превосходить по величине внешнее приложенное поле E_e . Это явление может происходить благодаря наличию

в такой структуре большого числа неоднородностей и коллективных эффектов фрагментации. Все это приводит к появлению локализации электрического поля на резких границах острий неоднородностей. На этом и основан, например, в оптике аналогичный эффект резкого усиления интенсивности комбинационного рассеяния света молекулами на неоднородной поверхности — эффект ГКР — Гигантского комбинационного рассеяния (Surface Enhanced Raman-Scattering — SERS) для поверхностно шероховатых сред. Физика данного явления для металлических структур связана с возникновением локализованных поверхностных плазмонных резонансов для определенных длин волн в зависимости от материала поверхности (см., напр., [9]). Однако принципиальное значение имеют геометрические факторы — размер таких локальных выступов с их граничными условиями, а также плотность расположения этих объектов. Но в макроэлектrofизике все сложнее из-за происходящего усреднения параметров вдоль линии тока, в частности, при статистическом разбросе высот шероховатостей и конечного размера кончика измеряющего микроконтакта/иглы. Однако в случае, если дендритные структуры окружены диэлектрическими окислами (явление окислительной деструкции), такой выигрыш в электрофизике можно обнаружить из-за эффектов туннелирования.

2.1. Моделирование коэффициента усиления поля с учетом локальных эффектов

Рассмотрим ансамбль нанокластеров на поверхности полупроводника. Будем моделировать его в виде цилиндрических нановыступов, допускающих аналитическое решение, со статической диэлектрической проницаемостью ϵ_s , высотой $2b$ и диаметром $2a$. Выберем размеры дендритов $\langle a \rangle = 2.7$ мкм $\langle b \rangle = 1.2$ мкм).

Если выполняется условие на данные ключевые параметры $b \ll a$, то оно является неблагоприятным в аспекте усиления локального поля, поскольку такая структура является практически плоской.

В рамках данной модели считается, что выступы случайным образом распределены по поверхности с плотностью n [см⁻²], и они находятся под воздействием внешнего латерального электростатического поля E_e , приложенного к микроконтактам на поверхности образца.

Физически понятно, что коэффициент усиления поля G на изолированном наконечнике неоднородности можно качественно оценить, как $G \sim b/a$ [39]. Однако локальное поле внутри выделенного нановыступа формируется как сумма нарушающего цилиндрическую симметрию поля нанокластера E_L (назовем влияние такого де-

фекта асимметрии эффектом деполяризации) и поля E_β , действующего на выделенный нановыступ со стороны окружающих его объектов:

$$E_i = E_e - E_L + E_\beta, \quad (1)$$

где $E_L = 4\pi Ld/v$, L – фактор деполяризации формы цилиндрического нанокластера, d – его дипольный момент, $v = 2\pi a^2 b$ – его объем, $E_\beta = 4\pi d/v\beta$, β – фактор действующего поля [40]. В этом приближении мы не учитываем различие параметров среды в масштабном аспекте – для монолитного образца и микро- или наноструктурированного, – поскольку интересуемся ходом зависимостей при выбранных фиксируемых значениях используемых параметров.

Принимая во внимание, что

$$\frac{d}{v} = \frac{(\epsilon_s - 1)E_i}{4\pi}, \quad (2)$$

получим усиление локального поля внутри нанокластера [39, 41]:

$$E_i = \frac{E_\phi}{1 - (\epsilon_s - 1)(\beta - L)} = GE_e, \quad (3)$$

где $G = 1/[1 - (\epsilon_s - 1)(\beta - L)]$ – коэффициент усиления поля внутри нановыступа (при условии $\beta > L$).

Для оценки β рассчитаем поле, создаваемое внутри выделенного цилиндрического нановыступа (с радиусом-вектором r) окружающими его диполями. Дипольный момент d с радиусом-вектором r создает в центре основания выделенного цилиндра поле $E_d = d/r^3$. Суммируя по всем диполям, кроме выделенного, имеем для суммарного поля диполей в центре выделенного квазиплоского нанокластера:

$$E_d = (n - 1) \int_0^{2\pi} d\phi \int r(d/r^3) dr = d2\pi n/a. \quad (4)$$

Из равенства $4\pi\beta d/V = E_d$ находим оценку фактора действующего электростатического поля $\beta = \pi nab$.

Определение фактора деполяризации цилиндра в случае электростатического поля производится численно [40]. Показано, что фактор деполяризации цилиндра практически совпадает с фактором деполяризации эллипсоида с таким же аспектным отношением для его осей b/a .

Так для эллипсоида при условии $a \gg b$ деполяризацию можно представить как

$$L = \left(\frac{b}{2a}\right) \arctg\left(\frac{a}{b}\right) < \left(\frac{b}{a}\right) \left(\frac{\Delta}{4}\right), \quad (5)$$

а фактор действующего поля, используя соотношение $n = 1/\pi a^2$, имеет вид:

$$\beta = \pi nab = \frac{b}{a} > \left(\frac{b}{a}\right). \quad (6)$$

Сравнивая полученные выражения (5) и (6) для L и β , можно заключить, что в рассматриваемом электростатическом случае возможна ситуация, когда $\beta > L$. При наличии широкого разброса аспектного отношения нанокластеров в их ансамбле возможно наличие подансамбля с $\beta \sim L$. Тогда из (3) следует, что в рассматриваемом случае при $\epsilon_s \gg 1$, возможно в принципе усиление на порядки ($G \gg 1$) электростатического поля E_i внутри нанокластера по сравнению с внешним полем E_e , поскольку знаменатель в соотношении (3) может стать близким к нулю при $\beta \geq L$ возникает условие в знаменателе для выражения G , когда имеем $(\epsilon_s - 1)(\beta - L) \ll 1$.

Однако важна также сама величина плотности распределения объектов n и форма конечника неоднородности [44]. В частности, при большом n может происходить экранирование поля со стороны соседних нанокластеров с разными параметрами.

Проведем оценку коэффициента усиления G в указанном выше приближении в зависимости от плотности нанокластеров на поверхности образца n . Определим зависимость радиуса нановыступа от плотности нанокластеров как $a(n) = 1/\sqrt{\pi n}$. Тогда с учетом соотношений (3) и (5) зависимость коэффициента усиления от плотности нанокластеров будет иметь вид:

$$G(n) = \frac{1}{1 - \left((\epsilon_s - 1) \left(\frac{b}{a(n)} - \frac{b}{a(n)} \arctg\left(\frac{a(n)}{b}\right) \right) \right)}. \quad (7)$$

Тогда, например, для полупроводника PbTe при $\epsilon_s \sim 400$ и $T = 295$ К, принимая $b = 100$ нм, в приближении цилиндрических нановыступов расчетное усиление поля не превосходит значения 1.56, т. е. 50% от среднего значения для продольного направления (рис. 6а) и значение 1.179, или 17% от среднего значения, для поперечного направления (рис. 6б). Погрешность моделирования оценивается величиной $\sim 3.8\%$ для продольного направления и $\sim 1.6\%$ – для поперечного. Такие величины погрешностей свидетельствуют об удовлетворительной адекватности предложенной модели.

Таким образом, в рамках используемой модели мы видим, что коэффициент усиления G для полупроводникового материала (в нашем случае PbTe) значительно уступает его ожидаемым значениям, например, даже для благородных металлов ($G \sim 1000$ [11, 13]). Кроме того, выбор выступов в виде цилиндров обоснован только возможностью проведения аналитических рас-

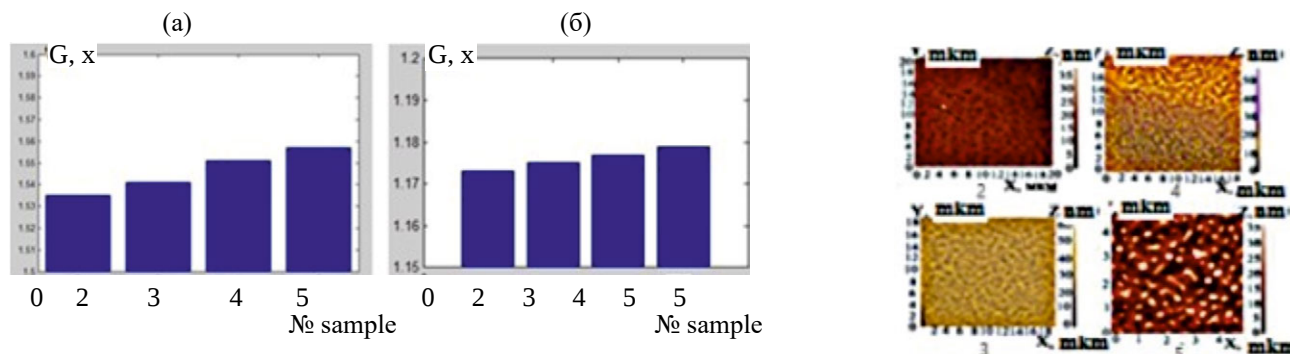


Рис. 6. Расчетное значение коэффициента усиления локальной напряженности поля по модели системы цилиндрических нановыступов для различных экспериментальных образцов (пронумерованы 2–5) с разной поверхностной топологией (показано справа): (а) продольное направление вдоль поверхности образца; (б) поперечное направление.

четов для демонстрации и наглядности роли управляющих параметров задачи, но нам сейчас важны, в основном, методологические подходы для проведения расчетов. Для SERS- активации полупроводниковых материалов реализуются сложные механизмы усиления, определяемые различными дефектами и вакансиями в них, а также составом исследуемых молекул. Это требует модификации параметров, в частности, в соотношении (7), с существенным уменьшением его знаменателя, что вполне реализуемо (см. следующий п. 2.2. и разд. 3). Более того, в рамках используемого нами алгоритма расчетов оказывается возможным промоделировать процесс объединения электронов в куперовские пары [42], определяющие состояние фазы для явления сверхпроводимости.

Но с другой стороны, наши оценки говорят о возможных условиях использования подходов макроскопической электродинамики монолитных образцов для подобных рассматриваемых нами наноструктурированных объектов. Это важно на практике при анализе определенных задач наноэлектроники и нанофотоники с металлосодержащими компонентами в аспекте определения возникающих тенденций и трендов [43]. Необходимо также учесть принципиальные квантовые эффекты с разными механизмами электропроводности в неоднородной среде с моделями квантовых ям и барьеров: процессов туннелирования, термоактивации и скачков.

2.2. Оптимизация параметров поверхностных фрактальных структур, нанесенных на твердую поверхность, для увеличения значений локальных полей

Обсудим механизмы усиления электропроводности неоднородных образцов, связанных с электронными уровнями захвата на резких границах топологических объектов [38].

Как отмечено выше, для определения значения локального поля можно воспользоваться со-

отношением (3) с коэффициентом усиления поля G при наличии шероховатости поверхности. Существенного увеличения его значения можно добиться, основываясь на приведенном в п. 2.1 выражении (3). Оптимизация в этом аспекте может идти по двум направлениям.

Во-первых, необходимо подбирать форму нановыступов с резкими границами и соответствующими наконечниками, например, треугольной формы разной обостренности [44], а также добиваться большого отношения в размерах высоты нановыступов b к их основанию a , т. е. должно быть $b \gg a$. Кроме того, стохастическое распределение плотности выступов по поверхности (n) не должно быть большим для обеспечения изолированных локализованных состояний [43]. Но в п. 2.1 мы выполняли моделирование в другом приближении, чтобы задача имела простое аналитическое решение с выявлением требуемых тенденций к повышению эффективности электрофизических процессов.

Во-вторых, подбор параметров образца, включая его элементный состав, должен обеспечивать, по возможности, соотношение $(E_s - 1)(\beta - L) \sim 1$.

Оба эти фактора не вызывают больших затруднений и могут управляться в требуемом направлении в соответствующем подборе условий при лазерной абляции мишени в жидкости [9, 27]. При этом дополнительного увеличения значения G можно добиться подбором соответствующей неоднородной формы лазерного пятна с резкими границами непосредственно на мишени (например, М-типа) и/или его аспектной характеристики [19, 20].

Уместно провести аналогию с исключительно высокой чувствительностью методов ГКР/SERS, о которой говорили выше, с учетом названных факторов шероховатостей на твердой поверхности. Более того, ГКР на поверхностных структурах — это фундаментальное и универсальное явление для элементного анализа (на его основе),

при помощи которого возможно обнаруживать исследуемые вещества вплоть до уровня одной молекулы и обеспечивать получение прямой молекулярно-специфической информации для разных целей [10, 45–46]. Данный подход известен давно, но он не только не потерял свою актуальность, но и является уникальным в высокоточных и высокочувствительных методах получения информации об элементном составе различных веществ при использовании управляемых по специфическим параметрам синтезированных наноструктурированных систем.

Действительно, высокая чувствительность и селективность ГКР/SERS является конкурентной по отношению к различным традиционным (химическим) методам. Разработка надежной процедуры изготовления подобных нанокластерных систем на подложке, с высокой повторяемостью параметров крайне необходима для применимости методов ГКР/SERS в различных задачах, как в научных исследованиях, так и в прикладных. Особое значение здесь имеет возможность высокочувствительного контроля определенных рекордно малых концентраций органических веществ/красителей, нанесенных на синтезированную наноструктурированную поверхность. Методы ГКР/SERS практически не имеют конкурентов в аспекте чувствительности и точности, а также оперативности измерений.

При разработке и создании ГКР/SERS – активных подложек (темплатов) большое внимание традиционно уделяется монометаллическим наночастицам. Однако именно биметаллические частицы благородных металлов имеют ряд принципиальных преимуществ [13]. Роль (действие) последнего фактора мы продемонстрировали в эксперименте, например, в [19, 20].

Для дендритных наноструктур исследование локальных полей проведено в работе [44] именно для SERS в определенных локальных областях (“горячих точках”) на подложках. Были получены модельные зависимости коэффициента усиления поля в условиях оптимизации соответствующих структурных параметров нанообъектов, полученных в лазерном эксперименте. Аналогичные эффекты были промоделированы для твердого диэлектрика при переменном электрическом напряжении [46].

Однако, как правило, ГКР-активные металлические наноструктуры деградируют со временем, поскольку поверхность металла не защищена, вследствие чего может происходить окисление металла, а также агломерация наночастиц. Именно ГКР/SERS также позволяет идентифицировать процессы деградации. В связи с этим на протяжении последних лет проводятся активные разработки гибридных материалов, в

которых наночастицы стабилизированы самой матрицей – это может быть оксид кремния, полистирол, углерод или другие диэлектрические либо полупроводниковые материалы [14]. Таким образом, создание и исследование подобных структур характеризуется высокой сложностью их синтеза. Методы создания гибридных материалов, содержащих моно- и/или биметаллические наночастицы в матрице, как правило, многостадийны: сначала производится синтез всех составных компонент по отдельности, а на последующих этапах процедуры синтеза происходит их взаимное внедрение или объединение. Получаемые гибридные наноструктуры, как правило, сильно неоднородны по элементному составу и морфологии, а также достаточно нестабильны и разрушаются со временем.

Решение научной проблемы получения необходимых по составу и морфологии наноструктур на твердой подложке с требуемой стабильностью было продемонстрировано нами в экспериментах [9, 19, 20]. Это привело к разработке управляемых методов осаждения наноструктурированных пленок разного состава и морфологии на твердую поверхность: с использованием гибридных наночастиц с дальнейшей диагностикой (например, ГКР(SERS) сверхмалых концентраций ряда красителей, нанесенных на твердую наноструктурированную поверхность). Это позволяет говорить о новых подходах к обнаружению органических соединений в водных растворах, нанесенных на подложку с синтезированными заданными топологическими особенностями наноматериалов. Такие материалы могут быть использованы для создания высокочувствительных наносенсорных устройств разного предназначения, не имеющих мировых аналогов, включая наноантенны. В частности, оказывается возможным обнаружение рекордно низких концентраций органических загрязнителей (до 10^{-9} моль/л) – на уровне отдельных молекул [47–50].

Подобный эффект в рассматриваемом нами случае дендритных структур (см. разд. 3) может быть ассоциирован с наноантенной в представлении квантовой точки [51].

3. ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ДЕНДРИТНОГО ТИПА

3.1. Метод фазового поля

Для высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu при моделировании профиля дендритной структуры мы использовали метод фазового поля, что позволяет моделировать фронт процесса кристаллизации, вследствие которого формировался дендритный рельеф [52].

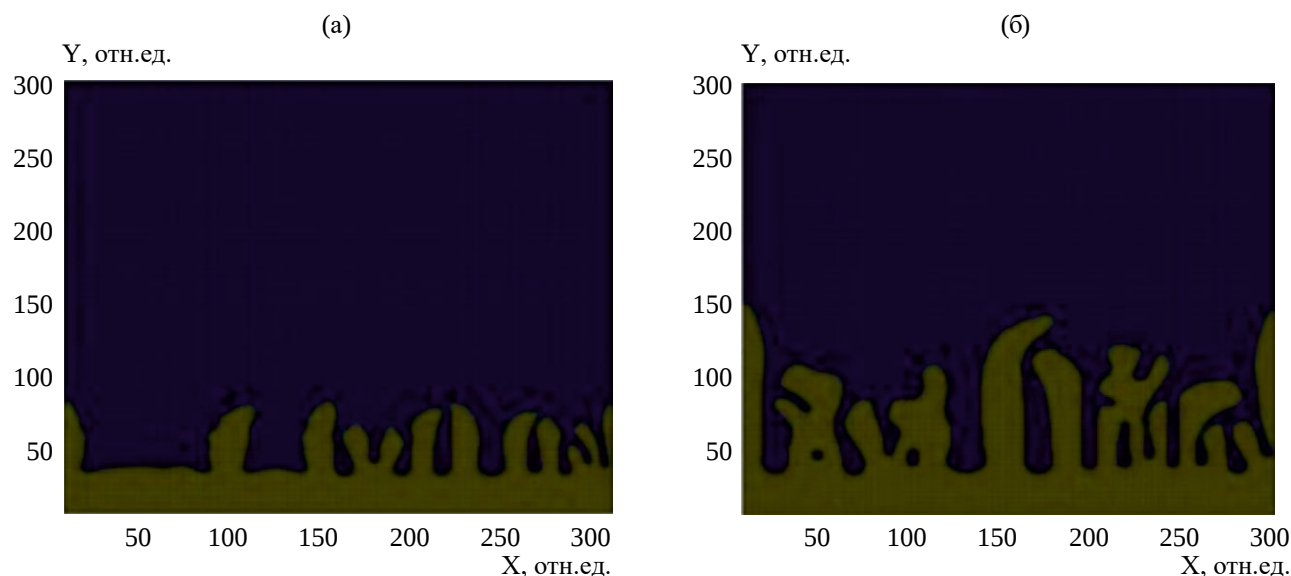


Рис. 7. Дендритный профиль после 1000 (а) и 2000 (б) временных шагов.

Модель формировали из безразмерных уравнений в переменных фазового поля и температуры для изотропной среды с учетом скрытой теплоты (K) в относительных единицах, которые решали с использованием простой и явной схемы на 4-точечном шаблоне [53].

По предложенной модели были получены профили дендритов для изотропного роста со значением $K = 0.9$ после 1000 и 2000 временных шагов (рис. 7). Данные результаты на качественном уровне соответствуют наблюдаемым экспериментально структурам.

После 2000 шагов дендритная структура захватывает более чем $1/3$ расчетной области. При этом пик ее затвердения остается неизменным по отношению к дендритным образованиям, но некоторые из них, в свою очередь, продолжают расти.

Основу процесса формирования модели дендритного профиля составлял показатель скрытого тепла K . При увеличении K , с одной стороны, прослеживается реакция замедления роста

дендритов в высоту, с другой стороны, начинает зарождаться дендритное ветвление (рис. 8).

Данный процесс может быть обоснован тем, что скрытый нагрев опережает процесс оттока тепла, и в последующем замедляет рост дендритов на поверхности ВЭС. Из этого можно сделать вывод, что показатели роста и структуры дендритных кристаллов зависят от температурных изменений и могут управляться выбором соответствующих режимов.

В связи с этим вышеуказанная модель адекватно отражает структуру экспериментальных образцов и может быть применима в первом приближении для описания особенностей структуры данного исследуемого ВЭС.

3.2. Эксперименты с дендритными структурами при 2-импульсной лазерной абляции

Нами были изучены более 20 образцов при разных параметрах лазерного излучения: энергия $E = 8\text{--}12$ Дж; длительность лазерного импульса $\tau = 6\text{--}12$ мс; диаметр лазерного пучка $D = 0.4\text{--}2$ мм [54, 55]. Кроме того, с помощью растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп Quanta 2000 3D) исследован фазовый состав в различных точках области воздействия лазерного пучка (рис. 9). Был проведен энергодисперсионный анализ (ЭДС) (электронный микроскоп PHENOM proX с интегрированной системой ЭДС) и получено процентное содержание химических элементов в различных точках поверхности. Характерная пространственная форма дендрита представляет собой четырехлепестковую структуру с кончиком в ее центре. Если говорить о локальных полях, то именно геометрия этого кончика опре-

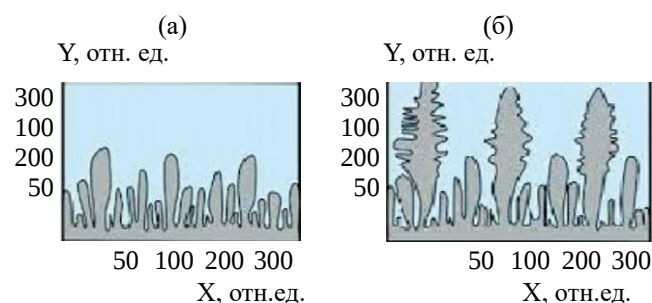


Рис. 8. Рост дендритного профиля при $K = 0.9$ (а) и $K = 1.5$ (б).

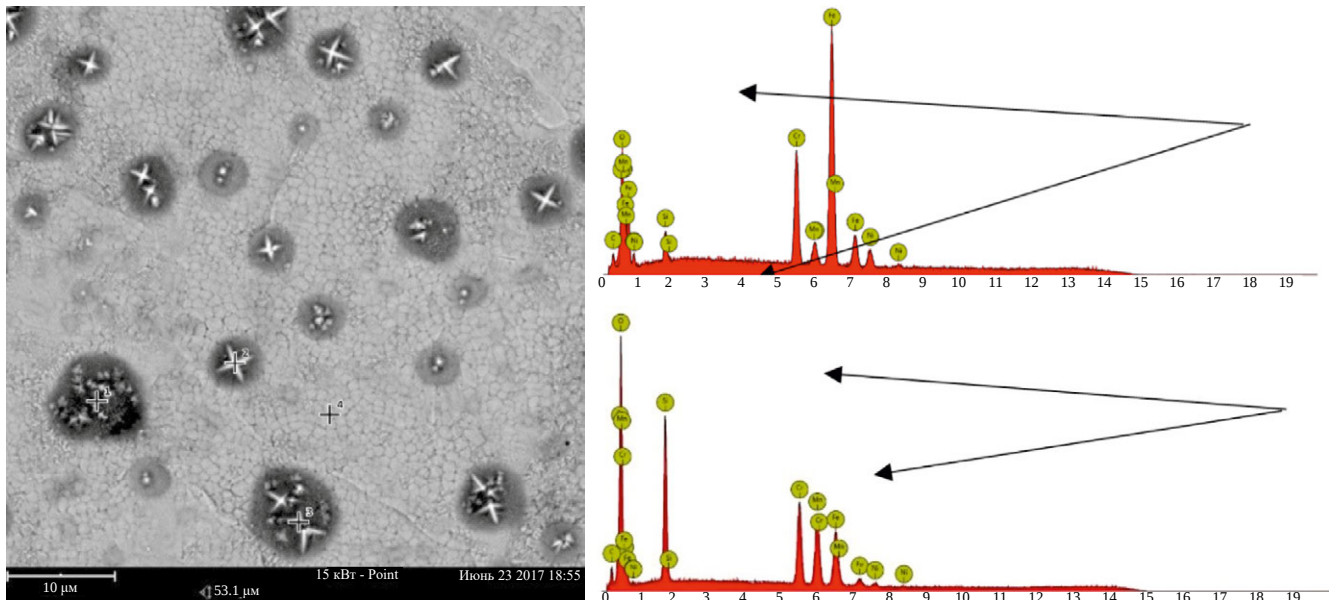


Рис. 9. Характерные результаты фазового анализа, полученные на основе данных, привлеченных с помощью растровой электронной микроскопии. Слева — рентгеновский снимок ансамбля дендритов, справа — характерные спектры: вверху — спектр области вне дендритов (похожий спектр и от необлученной поверхности) нержавеющей стали; внизу — спектр в области одиночных дендритов и их скоплений.



Рис. 10. Дендриты на поверхности образцов стали — показан один из снимков РЭМ: слева — одиночный дендрит, справа — ансамбль дендритов.

деляет возникающее усиление. Структуры с такой геометрией могут найти применение в виде наномантенны. Этот эффект мы кратко обсудим в разд. 4.

Исследование фазового состава образца показало значительное его изменение. Для нержавеющей стали энергодисперсионный анализ показал (рис. 9): в необработанных областях

(точка 1) преобладает железо (~70%), как и в точках между дендритами (точка 4). В областях одиночных дендритов (точки 2, 3) или их скоплений (на рис. 10 — одно из полученных изображений) процентное содержание других компонент по отношению к железу имели тенденцию к выравниванию (табл. 1).

Оказалось, что локальная поверхностная энтропия S_i в соответствии с энтропийной процедурой, применяемой для сплавов [57], приводит к поверхностной интегрированной энтропии смешения $S_{см}$ с увеличением ее значения в среднем от 7 до 13 Дж/(моль·К). Таким образом, проявляются достаточно большие различия значений энтропии смешения на поверхности, что и представлено на рис. 11 (вариации энтропии вдоль поверхности).

Кроме того, образование дендритов происходит в довольно узком диапазоне параметров лазерного излучения, что наглядно видно из графика (рис. 12) в координатах зависимости энтропии смешения ($S_{см}$) от плотности энергии лазерного излучения $W = E/(\pi D^2/4\tau)$, где D — диаметр лазерного пучка, τ — длительность лазерного импульса, E — энергия в импульсе.

3.3. Термодинамические соотношения для энтропии

В аспекте стандартной термодинамической концепции [6, 57] при образовании дендритов на поверхности образца следует обозначить несколько их этапов формирования с учетом разных зон на поверхности образца.

Таблица 1. Средние значения концентраций разных элементов, усредненных по 20 различным исследуемым образцам, в разных областях/точках (1–4) для каждого образца из нержавеющей стали AISI204

№ точки	Химический элемент, %						
	Fe	Cr	O	Ni	Mn	C	Σ
1	63.2	16.7	8.6	7.8	2.2	1.5	100
2	19.0	24.8	32.6	1.3	20.6	1.7	100
3	41.1	18.1	26.2	4.7	8.8	1.1	100
4	69.4	18.0	0	9.7	1.7	1.2	100

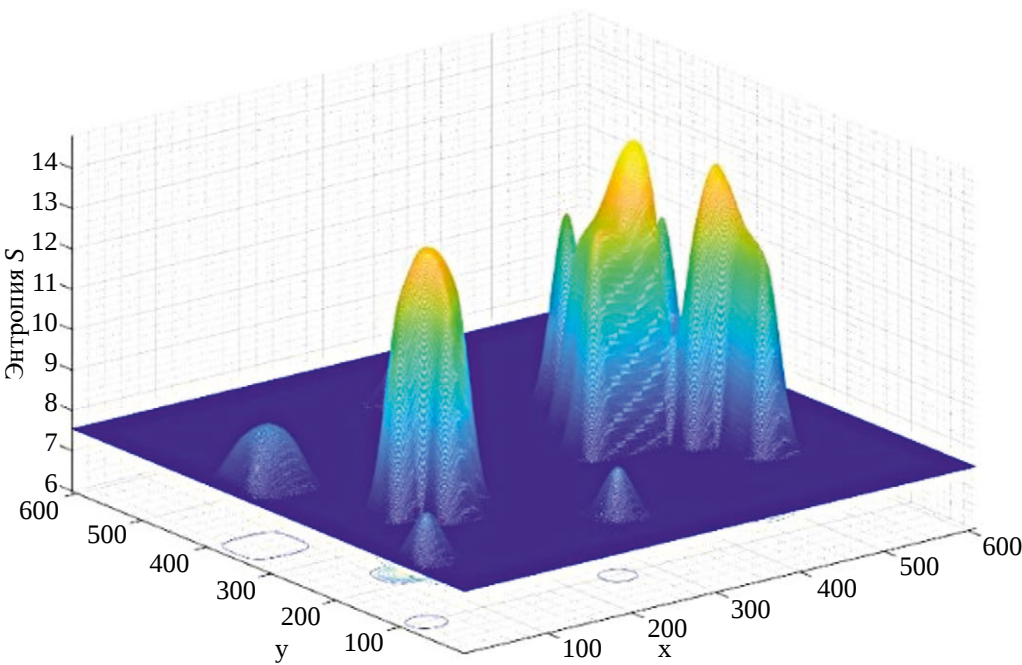


Рис. 11. Энтропия смешения $S_{см}$ в зависимости от координат точек на поверхности образца.



Рис. 12. Зависимость энтропии $S_{см}$ смешения от плотности лазерной энергии W , где круги обозначают отсутствие дендритов на поверхности образца, а звездочки — их наличие.

В начале лазерного воздействия присутствуют изменения температуры T и объема V , но можно считать, что обмена энергией с окружающей

средой нет — вся энергия идет на совершение работы по образованию дендритной структуры и/или на химические превращения.

Таким образом, это можно считать приблизительно адиабатическим процессом при постоянной энтропии S — изоэнтропийный процесс по аналогии с идеальным газом.

Однако изменение объема — его увеличение, приводит к увеличению числа состояний в системе для объектов при их фиксированном числе N , и это должно приводить к увеличению S по ее физическому смыслу. Но при этом одновременно происходит уменьшение температуры, что может компенсировать увеличение S , поскольку “замораживаются” степени свободы — число возможных состояний.

В стационарном конечном состоянии дендритной структуры можно говорить об изобарическом обратимом процессе в системе с постоянным давлением P , и тогда действительно имеем

пропорцию для двух состояний: $T_1/T_2 = V_1/V_2$, для которых изменение энтропии $\Delta S_{12} \sim \ln(T_2/T_1)$.

Два разных состояния 1 и 2 можно отнести как к разной пространственной локализации дендритов на поверхности, так и к разным компонентам x_i состава ВЭС. Данный факт позволяет говорить об изменениях энтропии смешения $\Delta S_{см}$ как аддитивного термодинамического параметра: $\Delta S_{см} = k_B \cdot V \cdot N \sum_i x_i \cdot \ln x_i$, где k_B — постоянная Больцмана, суммирование идет по числу компонент в сплаве.

Такие парциальные компоненты элементов кристаллических решеток в дендритной системе представлены в табл. 1 для средних значений концентрации элементов сплава n_i/N , где $N = \sum_i n_i$.

Из всех этих простых рассуждений в первом приближении можно считать, для соотношения $T \cdot S$ имеется тенденция к инварианту для разных состояний с разными значениями T_i и S_i . Так, в случае фазового перехода формируются стабильные дендритные структуры. При этом необходимо учитывать также динамический временной фактор, связанный с нестационарностью реализуемых процессов и состояний в импульсном лазерном режиме воздействия на материал.

Принципиальным моментом является фиксированная локализация образовавшихся дендритов на поверхности образца с лагунами между ними (рис. 9). Эти последние зоны можно рассматривать как сформированные при лазерном воздействии в условиях изотермического процесса $T = \text{const}$, когда идет отток энергии во внешнюю среду. В этом случае увеличение V для всего образца ведет к увеличению S . Поэтому для всего образца в целом и можно говорить об управляющей роли характеристики такой величины как $T \cdot S$ в начале и в конце реализующихся трансформаций возникающих фазовых состояний на поверхности образца.

При таких допущениях можно оценить температуру верхней границы структурного фазового перехода к дендритной структуре, соответствующей температуре выравнивания концентраций элементов в растущем дендритном кристалле. Эта процедура реализуется на основе принципа максимального производства энтропии [56, 57].

Поскольку приближенно рассматривается адиабатический процесс (количество теплоты, которое подводится к системе за счет нагрева поверхности лазерными импульсами превращается в работу), то можно говорить об инвариантном произведении:

$$S_H \cdot T_H = S_{\text{макс}} \cdot T_K, \quad (8)$$

где S_H — начальная энтропия образца при произошедшем лазерном нагреве в эксперимен-

те, $T_H = 1360$ К — конечная температура в нашем эксперименте (температура нагрева). Тогда расчетное значение $S_{\text{макс}} = 12.26$ Дж/(моль·К) (поверхностная энтропия) — энтропия в конце лазерного нагрева/химического превращения при образовании конечной дендритной структуры; $T_K = 293.15$ К — комнатная температура, поскольку действие лазерного воздействия закончилось. Тогда из (8) определяется значение $S_H = 2.64$ Дж/(моль·К).

В соотношении (8) для $S_{\text{макс}}$ можно считать:

$$S_{\text{макс}} = S_H + S_\Phi, \quad (9)$$

где S_Φ — энтропия произошедшего фазового перехода к дендритной структуре.

Поэтому из (9) при $S_H = 2.64$ Дж/(моль·К) получаем $S_\Phi = 9.62$ Дж/(моль·К).

Поскольку по определению изменение энтропии обратно пропорционально температуре [6], т. е. $dS = \delta Q/T$, где δQ — теплота, получаемая термодинамической системой, в данном случае за счет лазерной энергии с плотностью W , то для T_Φ — температуры начала фазового перехода к дендритной структуре, приходим к значению:

$$T_\Phi = 1067 \text{ К}. \quad (10)$$

Таким образом, температура произошедшего начала фазового перехода в дендритное состояние составила 1067 К, что близко по оценкам к температуре мартенситного превращения в образцах стали из аустенитного состояния $\sim 726.85^\circ\text{C}$ [25]. Эта оценка совпадает с расчетными данными работы [55].

Из данных оценок, согласно работе [58], имеем $f_i(r) = -\text{grad } \varphi(r)$, где $f_i(r)$ — энтропийная сила [59], $\varphi(r)$ — потенциал. Тогда может быть рассчитана зависимость электропроводимости σ образующихся дендритных кристаллов на поверхности образца от концентрации носителей заряда — считаем, что речь идет об электронных носителях заряда:

$$\sigma = 2.17 \cdot 10^{-16} \cdot n \left[\frac{C_m}{\text{моль} \cdot \text{м}} \right]. \quad (11)$$

Расчет показал, что при температуре около 1067 К электропроводимость выходит на насыщение (рис. 13). Это связано с тем, что именно вблизи температуры фазового перехода при изменении температуры колебания решетки кристалла можно не учитывать [6]. Максимальная электропроводимость по данным оценкам составила при этом $43.15 \cdot 10^6$ См/(моль·м).

Функциональная связь поверхностной энтропии с температурой показана на рис. 14, из которого видно, что действительно можно считать $T \cdot S \approx \text{const}$.



Рис. 13. Зависимость электропроводимости от концентрации носителей заряда.

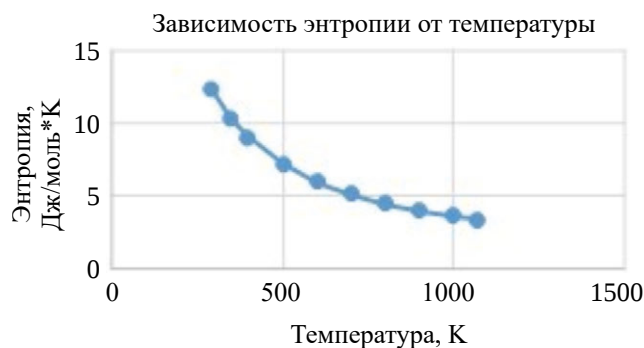


Рис. 14. Зависимость поверхностной энтропии от температуры.



Рис. 15. Зависимость поверхностной электропроводимости от величины энтропии.

Зависимость электропроводимости от поверхностной энтропии при заданном количестве поглощенной теплоты при лазерном нагреве ($W = 293.15 \cdot R \cdot 12.26$) представлена на рис. 15. При этом необходимо учитывать, что при энергодисперсионном анализе измеряется дендритная область, и средняя измеренная поверхностная энтропия оказывается меньше локализованного ее значения (ср. с рис. 11).

Таким образом, графическое распределение энтропии смещения от координат точек на поверхности образца демонстрирует сильную не-

однородность. При этом дендриты образуются в узком интервале значений плотности лазерной энергии. Рассчитанная температура начала фазового перехода к дендритным структурам по оценкам совпала с температурой мартенситного превращения для стали. График зависимости “электропроводимость–концентрация” носителей заряда для дендритов показал линейную зависимость, характеризующую электрические свойства сплава в данной области/точке поверхности по измеренной поверхностной энтропии смещения в области образовавшегося дендрита. Можно также утверждать, что чем ниже значение энтропии, тем выше температура и тем больше будет носителей заряда для электропроводимости.

При этом следует добавить, что поверхностные явления характеризуют систему, состоящую из нескольких конфигураций, как, например, было выявлено в работе [60], где определяли поверхностное натяжение кристаллов и твердых растворов. В частности, исследование микроструктуры сплава CoCrNiMn с помощью атомно-зондовой томографии и измерения кривых остаточного сопротивления изотропного отжига выявило образование предвыделений в сплаве [61].

4. ФРАКТАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЕНДРИТОВ КАК ПРОТОТИПЫ НАНОАНТЕННЫ

Рассмотрим локализацию поля в форме наноантенны на основе изолированного дендрита (рис. 10, рис. 11). Для единичного дендрита в исследуемом случае нержавеющей стали AISI204 [54, 55] имеем: одиночный дендрит в нашем случае получается на поверхности нержавеющей стали в результате двухимпульсного воздействия. Он формируется в области лазерной абляции, при варьировании ее размера от 0.4 мм до 2.0 мм. В этом случае размер образовавшихся дендритов колеблется в диапазоне от 0.2 до 3.0 мкм со средним размером 1.19–2.71 мкм в зависимости от плотности потока лазерного излучения [54, 55].

Таким образом, каждая зона лазерного облучения с образовавшимися дендритами — это поле диаметром 0.4–2.0 мм, которое можно представлять, как множество наноантенн микрометрового размера (наноточек).

Главным преимуществом предлагаемой технологии получения фрактальных наноантенн (дендритов) на поверхности нержавеющей стали является ее простота и технологичность в противовес существующим технологиям, среди которых такие трудоемкие и дорогие способы, как травление, утончение сфокусированным ионным

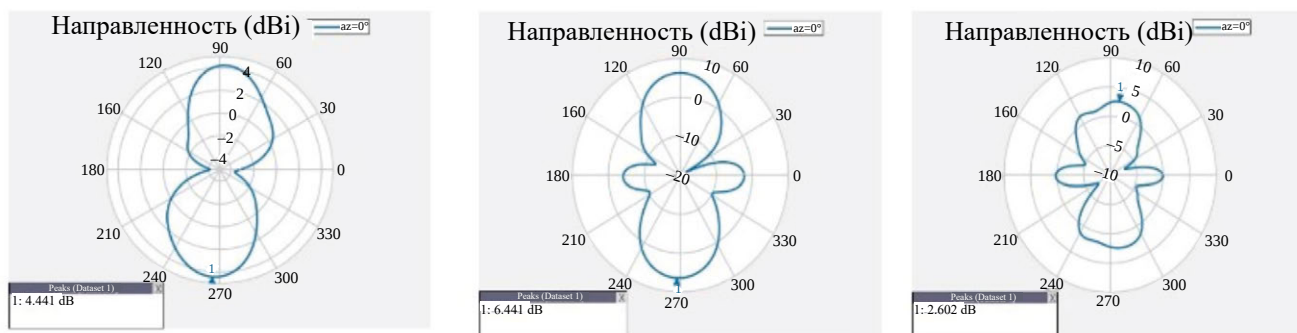


Рис. 16. Полученные диаграммы направленности дендритных кристаллов для различных частот: 100 Гц (а), 150 Гц (б), 200 Гц (в).

пучком, электронно-лучевая литография и т.п. В данной технологии следует задать форму лазерного импульса определенной скважности, зафиксировать энергию и время воздействия. В результате получается оксид железа с равномерно распределенными фрактальными структурами дендритов вдоль поверхности лазерного пятна от его периферии к центру.

Для оценки возможности применения дендритов в качестве прототипа наноантенн было проведено моделирование диаграммы направленности для трех различных частот (рис. 16). Результаты моделирования были получены нами средствами Matlab, Mathworks в модуле Antenna Toolbox. Моделирование реализовывали на основе решений уравнений Максвелла [62–64]. Такое приближение было выбрано в связи с тем, что усиление антенны в общем случае определяется эффективностью излучения с учетом диссипативных потерь и коэффициентом направленности излучения в дальней зоне.

Таким образом, система дендритов на поверхности ВЭС может быть представлена как наноантенны при представлении на микроуровне. Несомненным преимуществом таких фрактальных наноантенн [63] является их многодиапазонность и широкополосность, каждая итерация фрактальной антенны расширяет ее рабочую полосу частот, что позволяет передавать информацию в высокочастотном диапазоне частот (гигагерцовый диапазон) с высокой эффективностью [64].

Кроме того, фрактальные антенны являются универсальными в аспекте их взаимозаменяемости и симметрии диаграмм направленности: если одна часть фрактальной наноантенны выйдет из строя, другая часть сможет заменить ее. Многолучевые фрактальные наноантенны обладают сложной диаграммой направленности, которая показана на рис. 16 [63]. Это и определяет ее универсальность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены подходы для управления функциональными характеристиками ВЭС, обладающих системами фрактальных объектов. В частности, моделирование фрактальной структуры ВЭС в рамках DLA-приближения, показало влияние локализованных кластерных неоднородностей на электрофизические характеристики с тенденцией к оптимизации. Это влияние проявляется через увеличение локального поля, оцененного в приближении системы цилиндрических нанокластеров.

Дендритные микро- и наноструктуры были проанализированы в рамках модели фазового поля. Модель описывает структурные фазовые переходы с учетом кристаллической структуры твердого тела и постоянной плотности жидкой фазы при реализации термодиффузионных механизмов на атомных масштабах с учетом локальной атомной плотности. Кроме того, электрофизические свойства рассматриваемых образцов были описаны с учетом энтропийного подхода, который позволил определить функциональную связь с температурой.

Результаты расчетов диаграмм направленности дендритных кристаллов, свидетельствовали о том, что рассматриваемые образцы ВЭС с фрактальной структурой могут быть применимы как перспективные прототипы наноантенн, получаемые простыми и технологичными методами.

В итоге, опираясь на приведенные в работе результаты экспериментальных и численных исследований, можно достаточно уверенно утверждать о хорошей перспективе применения фрактальных структур ВЭС со свойствами, обусловленными топологической структурой, для различных приложений.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руковод-

ство данным конкретным исследованием получено не было.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батаева З.Б., Руктуев А.А., Иванов И.В., Юргин А.Б., Батаев И.А. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2021. Т. 23. № 2. С. 116–146.
2. Slobodyan M., Pesterev E., Markov A. Recent advances and outstanding challenges for implementation of high entropy alloys as structural materials // Mater. Today Commun. 2023. V. 36. P. 106422.
3. Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Перегудов О.А. Применение высокоэнтропийных сплавов. Известия высших учебных заведений // Черная Металлургия. 2021. Т. 64(10). С. 747–754.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754>
4. Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королёв А.В., Князев Ю.В., Куранова Н.Н., Ивченко М.В., Устюгов Ю.М., Wanderka N. Структура и физические свойства быстрозакаленного из расплава высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1579–1589.
5. Mizuguchi Y., Kasem Md.R., Matsuda T.D. Superconductivity in CuAl₂-type Co_{0.2}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Rh_{0.3}Ir_{0.3}Zr₂ with a high-entropy-alloy transition metal site // Mater. Research Letters. 2021. V. 9(3). P. 141–147.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I. М.: Физматлит, 2013. 620 с.
7. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendrite growth under forced convection: analysis methods and experimental tests // Phys. Usp. 2014. V. 57. P. 771–786.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0184.201408b.0833>
8. Камбаров Е.Е., Уазырханова Г.К., Рутковская-Горчица М., Кусайнов А.Е. Обзор концепции высокоэнтропийных сплавов // Вестник НЯЦ РК. 2023. № 1. С. 25–39.
9. Аракелян С.М., Кучерик А.О., Прокошев В.Г., Рау В.Г., Сергеев А.Г. Введение в фемтоноанофотонику, Фундаментальные основы и лазерные методы. Учебное пособие. М.: Логос, 2015. 744 с.
10. Pilot R., Signorini R., Durante C., Orian L., Bhamidipati M. and Fabris L. A Review on Surface Enhanced Raman Scattering // Biosensors (Basel). 2019 Jun. V. 9. Number 2. P. 57.
11. Julien-Rabant C., Débarre A., Métivier R. and Laurent G. Single particle SERS signal on gold nanorods: comparative study of diarylethene photochromic isomers // J. Optics. 2015. V. 17. N. 11. P. 114018.
<https://doi.org/10.1088/2040-8978/17/11/114018>
12. Almehtadi L.M., Curley S.M., Tokranova N.A., Tenenbaum S.A. and Lednev I.K. Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Single Molecule Protein Detection // Sci. Reports. 2019. V. 9. Article number: 12356.
13. Tanujjal Bora. Recent Developments on Metal Nanoparticles for SERS Applications // Noble and Precious Metals: Properties, Nanoscale Effects and Applications. 2018. Chapter 6. P. 117–133.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.71573>
14. Bich Ha Nguyen, Van Hieu Nguyen and Hong Nhung Tran Rich. Variety of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2016. V. 7. N. 3. P. 033001.
15. Магомедов М.Н. О барической фрагментации железа и природе геотермального тепла // Альтернативная энергетика и экология. 2010. No. 6. С. 82–87.
16. Самсонов В.М., Хашин В.А., Дронников В.В. Молекулярно-динамическое исследование структурных и термодинамических характеристик нанокapель простого флюида // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 6. С. 816–823.
17. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквивалентные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты // ЖТФ. 2014. № 2. С. 57.
18. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Коновалов С.В., Шлярова Ю.А. Эволюция структуры AlCoCrFeNi высокоэнтропийного сплава при облучении импульсным электронным пучком // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 12. С. 1971–1974.
19. Khorkov K., Kochuev D., Chkalov R., Prokoshev V., and Arakelian S. Nonlinear Dynamic Processes in Laser-Induced Transitions to Low-Dimensional Carbon Nanostructures in Bulk Graphite Unit // Proceedings of the First International Nonlinear Dynamics Conference (NODYCON2019), Springer Nature Switzerland. 2020. V. 3. P. 131–140.
20. Багаев С.Н., Аракелян С.М., Кучерик А.О., Бухаров Д.Н., Бутковский О.Я. Нанооптика тонкоплёночных лазерно-индуцированных топологических структур на поверхности твёрдого тела: фундаментальные явления и их приложения // Изв. РАН. Сер. физическая. 2020. Т. 84. № 12. С. 1682–1695.
21. Liu D., Zhou W., Song X., Qiu Z. Fractal Simulation of Flocculation Processes Using a Diffusion-Limited Aggregation Model // Fractal and Fractional. 2017. V. 1(1). P. 12.
22. Shabashov V.A., Kozlov K.A., Sagaradze V.V., Nikolaev A.L., Semyonkin V.A., Voronin V.I. Short-range order clustering in BCC Fe–Mn alloys induced by severe plastic deformation // Philos. Mag. 2018. V. 98. P. 560–576.
23. Shabashov V., Kozlov K., Ustyugov Y., Zamatovskii A., Tolmachev T., Novikov E. Mössbauer analysis of deformation-induced acceleration of short-range concentration separation in Fe–Cr alloys – effect of the substitution impurity: Sb and Au // Metals. 2020. V. 10. art. 725.
24. Shabashov V., Sagaradze V., Kozlov K., Ustyugov Y. Atomic order and submicrostructure in iron alloys at megaplastic deformation // Metals. 2018. V. 8. art. 995.
25. Шабашов В.А., Ляшков К.А., Катаева Н.В., Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Заматовский А.Е. Ин-

- версия перераспределения азота в аустенитной стали при сверхвысокой пластической деформации // *ФММ*. 2021. Т. 122. С. 705–712.
26. *Lyashkov K., Shabashov V., Zamatovskii A., Kozlov K., Kataeva N., Novikov E., Ustyugov Y.* Structure-phase transformations in the course of solid-state mechanical alloying of high-nitrogen chromium-manganese steels // *Metals*. 2021. V. 11. art. 301.
 27. *Ed. by Guowei Yang.* Laser ablation in liquids. New York: Pan Stanford Publ., 2012. 1192 p.
 28. *Sukbae Lee, Ji-Hoon Kim, Young-Wan Kwon.* The First Room-Temperature Ambient-Pressure Superconductor // *arXiv:2307.12008*, 2023.
 29. *Садаков А.В., Соболевский О.А., Пудалов В.М.* “Что привело к изъятию статьи о комнатно-температурной сверхпроводимости из журнала “Nature”: череда оплошностей или фальсификация?” // *УФН*. 2022. Т. 192. N 12. С. 1409–1412.
 30. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с. (In Russ.)
 31. *Батаева З.Б., Руктуев А.А., Иванов И.В., Юргин А.Б., Батаев И.А.* Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода // *Обр. металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2021. Т. 23. № 2. С. 116–146.
 32. *Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Перегудов О.А.* Применение высокоэнтропийных сплавов // *Изв. вузов. Черная Металлургия*. 2021. V. 64(10). Р. 747–754.
 33. *Ивченко М.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Wanderka N., Коуров Н.И.* Особенности микроstructures литых высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава // *ФММ*. 2013. Т. 114. № 6. С. 549–560.
 34. *Ампилова Н.Б.* Алгоритмы фрактального анализа изображений / Компьютерные инструменты в образовании [Текст] / Н. Б. Ампилова. 2012. № 2. С. 19–24.
 35. *Kucherik A., Samyshkin V., Prusov E., Osipov A., Panfilov A., Buharov D., Arakelian S., Skrybin L., Kavokin A.V., Kutrovskaya S.* Formation of Fractal Dendrites by Laser induced melting of Aluminum Alloys // *Nanomaterials*. 2021. 11. 1043.
 36. *Mroczka J., Woźniak M., Onofri F.R.A.* Algorithms and methods for analysis of the optical structure factor of fractal aggregates // *Metrol. Meas. Syst.* 2012. V. XIX. No 3. Р. 459–470.
 37. *Zaitsev D.A.* A generalized neighborhood for cellular automata // *Theoret. Comp. Sci.* 2017. V. 666. Р. 21–35.
 38. *Гантмахер В.Ф.* Электроны в неупорядоченных средах. 3-е изд. М.: Физматлит, 2013. 288 с. (In Russ.)
 39. *Bel'skii M.D., Bocharov G.S., Eletsii A.V., Sommerer T.J.* Electric field enhancement in field-emission cathodes based on carbon nanotubes // *Technical Physics*. 2010. 55(2). Р. 289–295.
<https://doi.org/10.1134/S1063784210020210>
 40. *Arakelian S., Emel'yanov V., Kutrovskaya S., Kucherik A., Zimin S.* Laser-induced semiconductor nanocluster structures on the solid surface: new physical principles to construct the hybrid elements for photonics // *Optical and Quantum Electronics*. 2016. 48(6). Р. 342.
<https://doi.org/10.1007/s11082-016-0608-9>
 41. *Venermo J., Sihvola A.* Dielectric polarizability of circular cylinder // *J. Electrostatics*. 2005. V. 63(2). Р. 101–107.
<https://doi.org/10.1016/j.elstat.2004.09.001>
 42. *Hartke T., Oreg B., Turnbaugh C., Jia N., Zwirlein M.* Direct observation of nonlocal fermion pairing in an attractive Fermi-Hubbard gas // *Science*. 2023. V. 381. Р. 82–86.
<https://doi.org/10.1126/science.ade4245>
 43. *Босак Н.А., Чумаков А.Н., Шевченко А.А., Баран Л.В., Кароза А.Г., Малинина-Бронская В.В., Иванов А.А.* Оптические и электрофизические свойства тонких пленок оксида цинка, легированных оксидом марганца и полученных методом лазерного осаждения // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2021. Т. 88(2). С. 221–226.
 44. *Кожина Е.П., Андреев С.Н., Тараканов В.П., Бедин С.А., Долуденко И.М., Наумов А.В.* Исследование локальных полей дендритных наноструктур в горячих точках на подложках для гигантского комбинационного рассеяния, изготовленных методом шаблонного синтеза // *Изв. РАН. Сер. физическая*. 2020. Т. 84. № 12. С. 1725–1728.
 45. *Almeahmadi L.M., Curley S.M., Tokranova N.A., Tenenbaum S.A. and Lednev I.K.* Surface Enhanced Raman Spectroscopy for Single Molecule Protein Detection // *Sci. Reports*. 2019. V. 9. Article number: 12356.
 46. *Носков М.Д., Малиновский А.С., Закк М., Шваб А.Й.* Моделирование роста дендритов и частичных разрядов в эпоксидной смоле // *ЖТФ*. 2002. Т. 72. N 2. С. 128.
 47. *Kavokin A., Kutrovskaya S., Kucherik A., Osipov A., Vartanyan T., Arakelian S.* The crossover between tunnel and hopping conductivity in granulated films of noble metals // *Superlattices and Microstructures*. 2017. V. 111. Р. 335–339.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.06.050>
 48. *Кутровская С.В., Антипов А.А., Аракелян С.М., Кучерик А.О., Осипов А.В.* Измерение электрофизических свойств металлических микроконтактов с применением методов фрактальной геометрии для анализа данных атомно-силовой микроскопии // *Poverkhnost'. Rentgenovskiiye, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniya, Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2017. V. 3(1). Р. 59–65. (In Russ.)
 49. *Antipov A.A., Arakelian S.M., Kutrovskaya S.V., Kucherik A.O., Nogtev D., Osipov A., Emelyanov V., Zimin S.* Electrical conductivity of PbTe nanocluster structures with controlled topology: manifestation of macroscopic quantum effects // *Bulletin of the Rus-*

- sian Academy of Sciences: Physics. 2016. V. 80(7). P. 896–906.
<https://doi.org/10.3103/S1062873816070042>
50. *Bukharov D.N., Kucherik A.O., Arakelian S.M.* Modeling of electrical conductivity of labyrinth bimetallic nanofilms // *J. Phys.: Conference Series*. 2019. V. 1331(1). P. 012017(1–7).
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1331/1/012017>
 51. *Chen W., Roelli P., Ahmed A., Verlekar S., Hu H., Banjac K., Lingenfelder M., Kippenberg T.J., Tagliabue G., Galland C.* Intrinsic luminescence blinking from plasmonic nanojunctions // *Nature Commun.* 2021. V. 12. P. 2731.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22679-y>
 52. *Kobayashi R.* Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth // *Physica North-Holland*. 1993. V. 63(3–4). P. 412.
 53. *Keppens R., Toth G., Botchev M.A., Van der Ploeg A.* Implicit and semi-implicit schemes: algorithms. International // *J. Numerical Methods in Fluids*. 1999. № 30 (3). P. 335–352
 54. *Антонов Д.Н., Бурцев А.А., Бутковский О.Я.* Распределение дендритов, получаемых на поверхности стали в результате воздействия лазерного излучения // *ЖТФ*. 2016. Т. 86. Вып. 1. С. 110–115.
 55. *Бурцев А.А., Притоцкий Е.М., Притоцкая А.П., Аганин Н.А., Шахов М.А., Бутковский О.Я.* Экспериментальные исследования условий формирования дендритных кристаллов на поверхности металлов лазерным излучением // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2019. Т. 19. № 1. С. 33–38.
<https://doi.org/10.17586/2226-1494-2019-19-1-33-38>
 56. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного: Введение. Изд-во 4-е. М.: УРСС: ЛЕНАНД, 2014. 355 с.
 57. *Мартюшев Л.М., Селезнёв В.Д.* Принцип максимальности производства энтропии в физике и смежных областях. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 83 с.
 58. *Verlinde E.* On the Origin of Gravity and the Laws of Newton // *Journal of High Energy Physics*. 2011. V. 4. P. 29.
 59. *Shaoqing Wang.* Atomic Structure Modeling of Multi-Principal-Element Alloys by the Principle of Maximum Entropy // *Entropy*. 2013. V. 15. P. 5536–5548.
<https://doi.org/10.3390/e15125536>
 60. *Халенов О.С.* Термодинамические аспекты электрической проводимости кристаллов и твёрдых растворов // *Phys. Mathem. Sci.* 2014. № 6. P. 1384–1388.
 61. *Мешков Е.А., Новосёлов И.И., Янилкин А.В., Рогожкин С.В., Никитин А.А., Хомич А.А., Шутов А.С., Тарасов Б.А., Данилов С.Е., Арбузов В.Л.* Экспериментально-теоретическое исследование эволюции атомной структуры высокоэнтропийных сплавов на основе Fe, Cr, Ni, Mn и Co при термическом и радиационном старении // *ФТТ*. 2020. Т. 62. Вып. 3. С. 339–350.
 62. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010. 480 с.
 63. *Краснок А.Е., Максимов И.С.* Оптические наноантенны // *УФН*. 2013. № 6. С. 561–589.
 64. *Аль-Заби Ахмед Азиз Худхайр.* Проектирование антеннаоснове геометрии фракталов // *International Journal of Computers & Technology*. 2016. V. 15. № 13. P. 33–39.

MODELS AND STRUCTURES IN THE ELECTROPHYSICS OF HIGH-ENTROPY ALLOYS WITH LASER-INDUCED FRACTAL SURFACE OBJECTS

M. P. Aleshin¹*, D. D. Tumarkina¹, E. S. Oparin¹, D. N. Bukharov¹,
 O. Y. Butkovsky¹, and S. M. Arakelyan¹

¹Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs (VLSU), Vladimir, 600026 Russia

*e-mail: arak@vlsu.ru

The possibility of controlled synthesis of nanodendritic structure of high entropy alloys (HEAs) is considered. The fundamental results on electrical conductivity depending on the topological structure for iron-containing alloys and compounds in dendritic HEAs are discussed. Emphasis is placed on the theoretical and experimental studies of structural features on the surface of HEAs with objects of fractal dimension. The influence of localized cluster inhomogeneities on the solid surface on the electrophysical parameters of the samples has been determined taking into account the entropy of mixing in the surface topological structures of dendritic type. The fractal structures of dendrites are analyzed as prototypes of nanoantennas. It is shown that the main reason for the formation of the functional characteristics of such structures is the occurrence of a phase transition with the parameters of emerging topological fractal structures (dendrites), which can serve as standard thermodynamic parameters, such as temperature and pressure. They will determine the phase states of the medium, including possible trends towards superconductivity. At the same time, the technology of obtaining such surface nanoscale topological objects, based on laser ablation, is quite simple and universal with controllable characteristics of the parameters of the resulting (emerging) structures of various configurations.

Keywords: high-entropy alloys, nanodendritic structure, nanocrystal, modeling, fractal structure, dendrite