

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

Основы нанотехнологий

Научно-образовательный модуль
в системе дистанционного обучения MOODLE

САМАРА
2012

УДК 681.5

Автор-составитель: **Саноян Ашот Геворкович, Алферов Сергей Владимирович**

Основы наноинженерии [Электронный ресурс] : электрон. научно-образоват. модуль в системе дистанц. обучения MOODLE / Минобрнауки России, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); авт.-сост. А. Г. Саноян, С.В. Алферов. - Электрон. текстовые и граф. дан. - Самара, 2012. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM).- ROM).

Научно-образовательный модуль предназначен для студентов радиотехнического факультета, обучающихся по направлению подготовки магистров 201000.68 «Биотехнические системы и технологии», изучающих дисциплину «Основы наноинженерии» в 9 семестре.

Модуль разработан на кафедре наноинженерии.систем

© Самарский государственный
аэрокосмический университет, 2012

Методы синтеза нанокристаллических порошков

1.1. Газофазный синтез (конденсация паров)

Изолированные наночастицы обычно получают испарением металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. Это самый простой способ получения нанокристаллических порошков. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют сегрегации (кластеры). Первые работы в этом направлении были выполнены в 1912 году [1,2]. Изучение испарения Zn, Cd, Se и As в вакууме, а также в водороде, азоте и углекислом газе показало, что размер получаемых частиц зависит от давления и атомного веса газа. Авторы [3] испаряли золото с нагретой вольфрамовой нити и при давлении азота 0,3 мм рт.ст. (0,04 Па) получили в конденсате сферические частицы диаметром от 1,5 до 10 нм. Они обнаружили, что размер частиц зависит от давления газа и, в меньшей степени, от скорости испарения. Конденсация паров алюминия в H₂, He и Ar при различном давлении газов позволила получить частицы размером от 100 до 20 нм [4]. Позднее методом совместной конденсации паров металлов в Ar и He удалось получить высокодисперсные сплавы Au-Cu и Fe-Cu, образованные сферическими частицами диаметром 16-50 нм [5,6]. Вариантом конденсации пара металла в газовой атмосфере является предложенный еще в XIX веке метод диспергирования металла с помощью электрической дуги в жидкости и последующей конденсации металлического пара в парах жидкости [7]; позднее этот метод был усовершенствован авторами [8-10].

Первый обширный обзор [11], посвященный детальному обсуждению метода конденсации и образованию высокодисперсных частиц металлов путем конденсации металлического пара, появился в 1969 году. Некоторые теоретические особенности конденсации в перенасыщенном паре, которая протекает через образование и рост зародышей (кластеров), рассмотрены в обзоре [12]. Получаемые испарением и конденсацией нанокристаллические частицы размером ~ 20 нм имеют сферическую форму, а более крупные частицы могут быть огранены. Распределение нанокристаллов по размерам является логарифмически нормальным. В изолированных нанокристаллах нет дислокации, но могут возникать дисклинации, энергетически более выгодные в очень малых кристаллах [13].

Установки, использующие принцип испарения-конденсации, различаются способом ввода испаряемого материала; способом подвода энергии для испарения; рабочей средой; организацией процесса конденсации; системой сбора полученного порошка.

Испарение металла может происходить из тигля, или же металл поступает в зону нагрева и испарения в виде проволоки, в виде впрыскиваемого металлического порошка или в струе жидкости. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным излучением, электронно-лучевым нагревом. Испарение и конденсация могут происходить в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в том числе в струе плазмы. Конденсация парогазовой смеси с температурой 5000-10000 К может происходить при ее поступлении в камеру с большим сечением и объемом, заполненную холодным инертным газом; охлаждение будет происходить как за счет расширения, так и благодаря контакту с холодной инертной атмосферой. Существуют установки, в которых в камеру конденсации коаксиально поступают две струи — парогазовая смесь подается вдоль оси, а по ее периферии поступает кольцевая струя холодного инертного газа. В результате турбулентного смешивания температура паров металла понижается, увеличивается пересыщение, и происходит быстрая конденсация. Благоприятные условия конденсации металлических паров создаются при адиабатическом расширении в сопле Л авая, когда в результате быстрого расширения создается высокий градиент температуры и происходит почти мгновенная конденсация пара. Самостоятельной задачей является собирание полученного конденсацией нанокристаллического порошка, так как его отдельные частицы настолько малы, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаюсь под действием силы тяжести. Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры и центробежное осаждение; в некоторых случаях применяется улавливание жидкой пленкой. Основными закономерностями образования нанокристаллических частиц методом испарения и конденсации являются следующие [11,14]:

1. Образование наночастиц происходит при охлаждении пара в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа; внутренняя граница зоны конденсации находится вблизи испарителя, а ее внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда; при давлении, равном нескольким сотням Па, внешняя граница зоны конденсации находится внутри реакционной камеры диаметром, не меньшим 0,1 м, и в процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа.

2. При увеличении давления газа до нескольких сотен Па средний размер частиц сначала быстро увеличивается, а затем медленно приближается к предельному значению в области давлений более 2500 Па.

3. При одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т.е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз.

В зависимости от условий испарения металла (давление газа, расположение и температура подложки) его конденсация может происходить как в объеме, так и на поверхности реакционной камеры. Для объемных конденсатов более характерны частицы сферической формы, тогда как частицы поверхностного конденсата имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Если давление газа меньше примерно 15 Па, то на стенках достаточно большой реакционной камеры (диаметром более 0,25 м) оседают сферические частицы металлов со средним диаметром $d < 30$ нм. При росте давления до нескольких сотен Па образование высокодисперсных металлических частиц завершается в конвективных потоках газа вблизи испарителя.

Литература:

1. Kohlschutter V., Ehlers C. // Ztschr. Electrochem. 1912. Bd. 18, No 16. S.373.
2. Kohlschutter V., Noll N. // Ztschr. Electrochem. 1912. Bd. 18, No 18. S.419.
3. Harris L., Jeffries D., Siegel B.Ш. // J. Appl. Phys. 1948. V.19, No 8. P.791.
4. Ген М.Я., Зискин М.С., Петров Ю.И. // ДАН СССР. 1959. Т.127, №3. С.366.
5. Ген М.Я., Величенкова Е.А., Еремина И.В., Зискин М.С. // ФТТ. 1964. Т.6, № 6. С. 1622
6. Ген М.Я., Еремина И.В., Федорова Е.А. // ФММ. 1966. Т.22, № 5. С.721.
7. Тихомиров В., Лидов Л. // ЖРФХО. 1833. Т.15. С.421.
8. Bredig G. // Ztschr. Electrochem. 1898. Bd.4, No 22. S.514.
9. Сведберг С. Образование коллоидов. Ленинград: НХТИ, 1927.
10. Gen M.J., Zelmanoff J.L., Schalnikoff A.J. // Kolloid-Ztschr. 1933. Bd.63, No 3. S.263.
11. Ген М.Я., Петров Ю.И. // Успехи химии. 1969. Т.38, № 12. С.2249.
12. Смирнов Б.М./1 УФН. 1992. Т.162, № 1. С.119.
13. Владимиров В.П., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Ленинград: Наука, 1986.
14. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.

Графен

Графен (graphene) представляет собой изолированный моноатомный слой графита (рис. 1.).

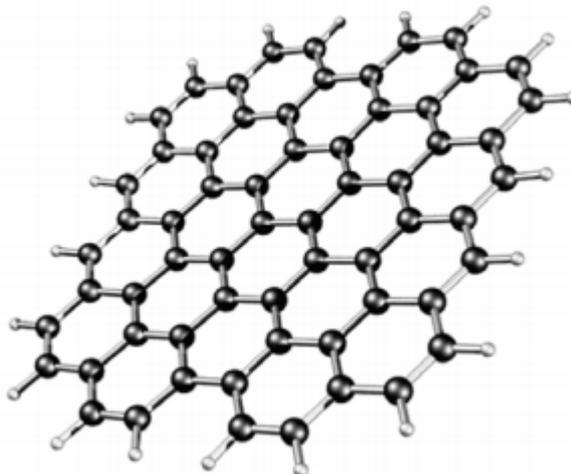


Рис.1. Графен (technolenta.ru)

Это слой атомов углерода, размещенных в узлах гексагональной двухмерной кристаллической решетки. Графен можно рассматривать в качестве исходного материала для построения других углеродных форм. Графен можно отнести к наиболее прочным материалам. Графен имеет очень высокий коэффициент теплопроводности при комнатной температуре—около $5000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$, что почти в 15 раз выше по отношению к меди и в 1,5 раза превышает аналогичный показатель для УНТ.

Электрические свойства графена определяются особенностями его электронной структуры. У графена валентная зона касается зоны проводимости в точках, соответствующих вершинам шестиугольника, т. е. узлам кристаллической решетки. Вблизи этих точек энергия электронов линейно зависит от волнового вектора в отличие от параболического закона дисперсии для периодических структур, согласно которому энергия носителя пропорциональна квадрату волнового вектора. При обычном туннелировании вероятность проникновения частицы в область за барьером уменьшается с ростом его высоты и ширины. В графене электрон или дырка, движущиеся перпендикулярно барьеру, преодолевают его с единичной вероятностью вне зависимости от значений высоты и ширины. Подвижность носителей заряда достигает в графене $(1,5\text{--}2,0)\cdot 10^4 \text{ см}\cdot\text{В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что приблизительно на порядок выше по сравнению с кремнием.

Вырезая ленты с кресельной или зигзагообразной структурой, можно изменять их проводимость, т. е. получать ленты с металлической или полупроводниковой проводимостью подобно рассмотренным выше УНТ. Для полупроводниковых графеновых нанолент экспериментально подтверждена обратная зависимость ширины энергетической щели от поперечного размера ленты.

В настоящее время графеновые наноленты рассматриваются как наиболее перспективный заменитель кремния в качестве полупроводникового материала для нанoeлектроники. Такие наноленты могут использоваться наряду с УНТ и фуллеренами в качестве добавок при создании новых материалов. Атомы углерода, испарившиеся с разогретой поверхности графита, соединяясь друг с другом, могут образовывать не только нанотрубки, но и другие молекулы, представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, например в виде сферы или эллипсоида. В этих молекулах атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида.

Все эти молекулярные соединения атомов углерода названы фуллеренами по имени американского инженера, дизайнера и архитектора Р. Бакминстера-Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники, являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов. Фуллерены представляют собой шарообразные молекулы, состоящие из 60, 70, 76 (C_{60} , C_{70} , C_{76} соответственно) и более атомов углерода. Самым изученным является фуллерен C_{60} , который был открыт в 1985 г. в экспериментах по лазерному испарению графитовой мишени. Масс-спектрометрический анализ продуктов испарения показал, что в их составе есть частицы с массовым числом 720, соответствующим 60 атомам С. Поверхность молекулы C_{60} представляет собой многогранник, состоящий из 20 шестиугольных и 12 пятиугольных граней (рис. 2). Диаметр молекулы C_{60} составляет около 0,7 нм, а диаметр ее внутренней полости – около 0,5 нм.

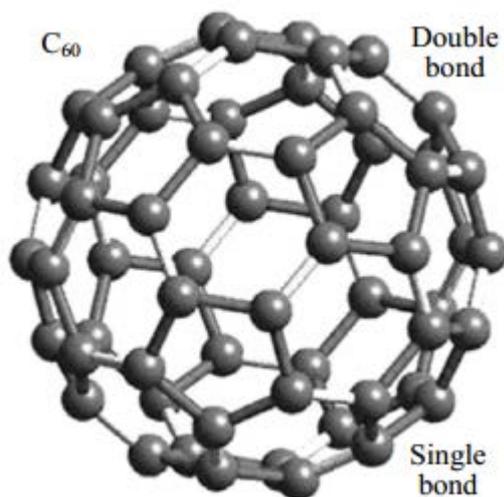


Рис.2. Фуллерен(www4.nau.edu)

Фуллерен C_{60} способен присоединять атомы многих элементов, которые могут размещаться и в его внутренней полости. Это позволяет направленно влиять на свойства фуллерена. Так, при легировании его атомами щелочных металлов он приобретает достаточно высокую электропроводность. Фуллерены находят применение при производстве

аккумуляторных батарей, изучаются возможности создания на их основе оптических затворов, устройств для записи информации и элементов солнечных батарей. Из фуллеренов при определенных условиях могут образовываться молекулярные кристаллы– фуллериты (рис. 3).

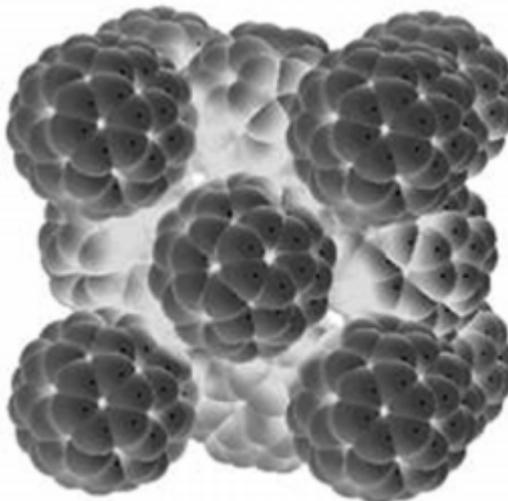


Рис.3. Кристаллическая структура фуллерита (modifier.ru)

Молекулы C_{60} пригодны также для применения их в качестве добавок при создании различных наноматериалов и присадок для ракетного топлива. Фуллериты имеют низкую плотность ($1,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ по сравнению с графитом и алмазом ($2,3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и $3,5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ соответственно), но их твердость сопоставима с твердостью алмаза. Фуллериты, как и фуллерены, легко поддаются легированию различными элементами, что позволяет, в частности, широко варьировать их электрические свойства. Обычный кристалл фуллерита является полупроводником с шириной запрещенной зоны $1,5 \text{ эВ}$. Легирование щелочными металлами увеличивает проводимость фуллерита на несколько порядков. Удалось получить даже сверхпроводящие кристаллические пленки C_{60} , для которых эффект сверхпроводимости наблюдался при температурах около $10\text{--}40 \text{ К}$. Основные направления применения фуллеритов схожи с направлениями применения фуллеренов.

Границы раздела в компактированных наноматериалах

Плотность нанокристаллических материалов, полученных разными методами компактирования нанопорошков [3-13], составляет от 70-80 % до 95-97 % теоретической плотности. В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит два компонента, различающихся по структуре [14]: упорядоченные зерна (кристаллиты) размером 5-20 нм и межкристаллитные границы шириной до 1,0 нм (рис. 4.1). Все кристаллиты имеют одинаковую структуру и отличаются только своей кристаллографической ориентацией и размерами. Структура границ раздела определяется типом межатомных взаимодействий (металлические, ковалентные, ионные) и взаимной ориентацией соседних кристаллитов. Разная ориентация соседних кристаллитов приводит к некоторому понижению плотности вещества в границах раздела. Кроме того, атомы, принадлежащие границам раздела, имеют иное ближайшее окружение, чем атомы в кристаллитах. Действительно, рентгено- и нейтронографические исследования нанокристаллического компактированного nc-Pd [15,16] обнаружили, что плотность вещества границ раздела на 20-40 % меньше плотности обычного Pd , а координационное число атома, принадлежащего границе раздела, меньше координационного числа атома в обычном кристалле. Ширина границ раздела, определенная разными методами на различных компактных нанокристаллических материалах, составляет от 0,4 до 1,0 нм [17-20].

Согласно первоначальным модельным представлениям [7,21,22] структура межкристаллитного вещества характеризуется произвольным размещением атомов и отсутствием не только дальнего, но и ближнего порядка. Такое состояние авторы [7, 21, 22] назвали газоподобным (*gas-like structure*), имея в виду не подвижность атомов, а только их расположение. Экспериментальным свидетельством некоторой разупорядоченности межкристаллитного вещества в наноматериалах, полученных компактированием, послужили результаты дифракционных исследований [21, 22].

Вместе с тем последние исследования [23-27] показывают, что структура границ раздела в наноматериалах близка к таковой в обычных поликристаллах, и степень порядка во взаимном расположении атомов в границах раздела значительно выше, чем предполагали ранее. Применение электронной микроскопии высокого разрешения [28] показало, что в наноматериалах, как и в обычных поликристаллах, атомы границ раздела находятся под влиянием только двух соседних кристаллитов. Поры были обнаружены только в тройных стыках, а не по всей протяженности границ раздела; плотность атомов в межкристаллитных границах оказалась практически такой же, как в кристаллитах. Впервые о достаточно высокой степени порядка в расположении атомов на границах зерен в образцах нанокристаллического компактированного nc-Pd сообщили авторы [17, 18, 23, 24]. В [25, 26] для анализа

экспериментальных данных по рентгеновской дифракции и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS) нанокристаллических веществ использовали функцию радиального распределения атомной плотности

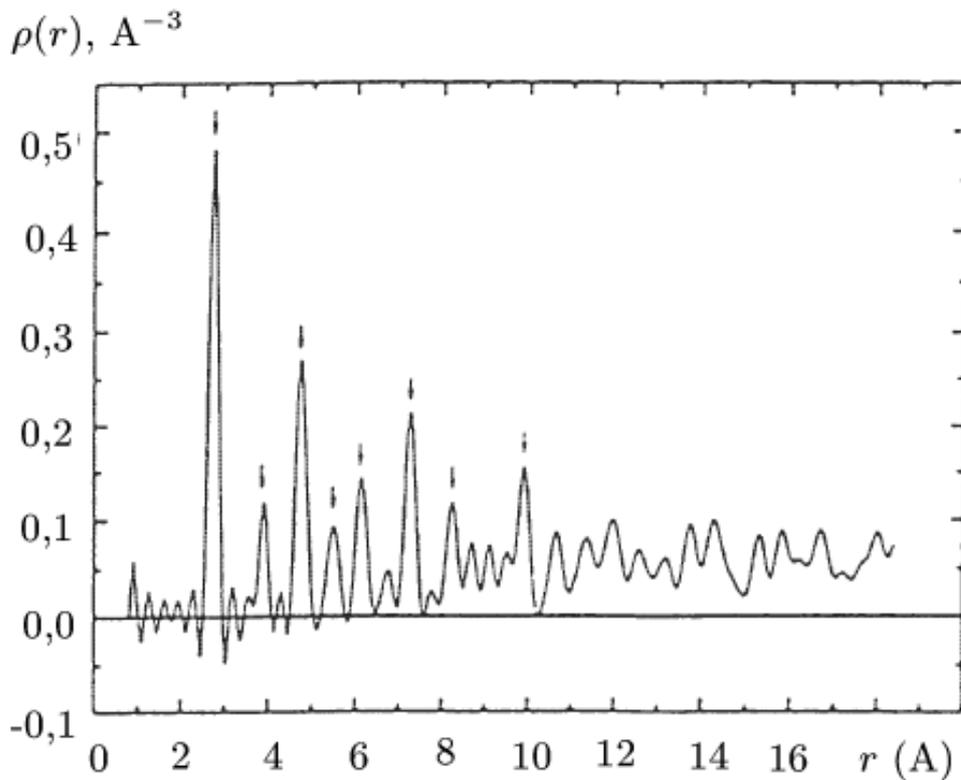


Рис.1. Функция распределения атомной плотности для состаренного компактного нанокристаллического образца пс-Pd (стрелками показаны пики, соответствующие первым восьми координационным сферам) [25].

На рис. 1 показана функция радиального распределения атомной плотности в образце компактного нанокристаллического пс-Pd, состаренного при комнатной температуре в течение 4 месяцев. Функция распределения $\rho(r)$ была рассчитана [25] на основе экспериментальных данных по рентгеновской дифракции. В образцах пс-Pd, исследованных не позже, чем через десять дней после компактирования, от 8 до 14 % атомов находилось не на узлах решетки и степень ближнего порядка в их взаимном расположении была очень мала. Эти результаты показывают, что сразу после получения компактного образца границы зерен в пс-Pd находятся в неравновесном состоянии с малым ближним порядком; это состояние не стабильно даже при комнатной температуре и в течение 120-150 дней переходит в более упорядоченное состояние с одновременным увеличением размера кристаллитов от 12 до 25-80 нм (рис. 4.4) [26].

Результаты [25-27] показывают, что координационное число атомов, расположенных по границам раздела в состаренном пс-Pd, близко к таковому в обычном крупнозернистом поликристаллическом палладии. Исследование [29] методом EXAFS ближнего порядка в нанокристаллическом компактированном пс-Pd и поликристаллическом крупнозернистом Pd

показало идентичность функций радиального распределения атомной плотности $\rho(r)$. Координационное число для первой координационной сферы в свежеприготовленном и отожженном при 373 К образцах nc-Pd оказалось на 5-6 % ниже, чем для крупнозернистого палладия, что согласуется с данными [25] (см. рис. 4.3а, 4.3с). Согласно [29] пониженное координационное число первой координационной сферы nc-Pd является следствием термодинамически неравновесного состояния образца и наличия в нем решеточных вакансий.

Компактирование порошков

Несмотря на большое разнообразие и развитость методов получения нанокристаллических частиц (в особенности это относится к наиболее известным методам газофазного испарения, конденсации и осаждения из коллоидных растворов), исследования структуры и свойств наночастиц являются весьма сложными и трудоемкими. Это связано, в частности, с высокой реакционной способностью наночастиц из-за их высокоразвитой поверхности.

Большой фундаментальный и прикладной интерес представляют компактные нанокристаллические материалы, во многих случаях более удобные для изучения и применения. Широкую известность и популярность приобрел метод получения компактных нанокристаллических материалов, предложенный авторами [1-6]. Описанная в этих работах технология использует метод испарения и конденсации для получения нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра; испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия (He); при одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т.е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз. Частицы поверхностного конденсата, как правило, имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера.

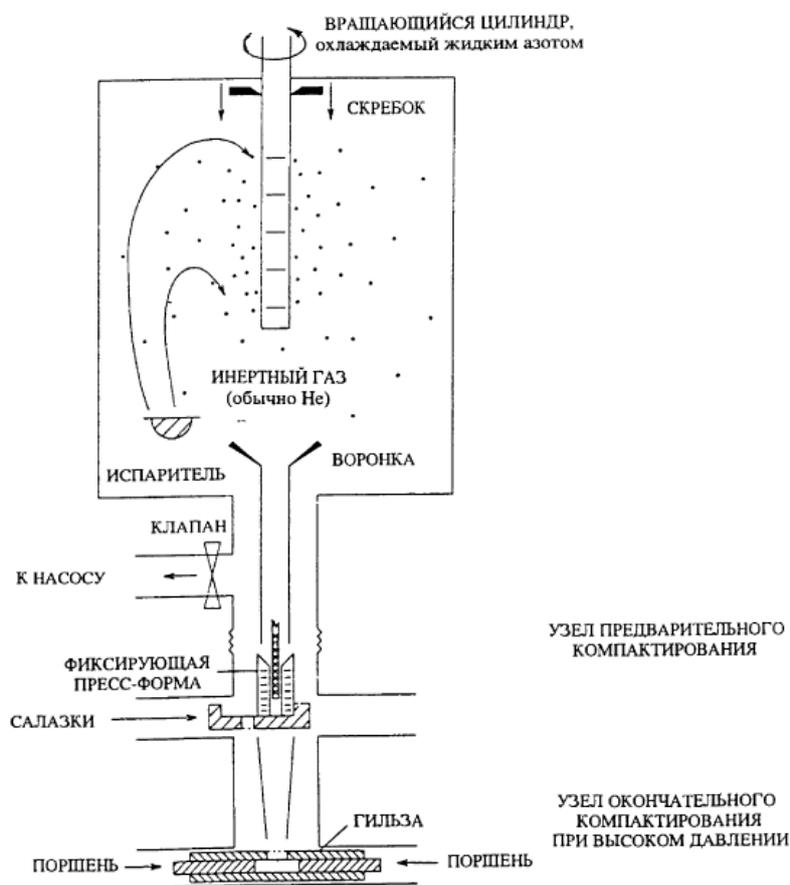


Рис.1. Схема аппаратуры для получения объемных нанокристаллических материалов

Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка (рис. 1). В результате получают пластинки диаметром 5-15 мм и толщиной 0,2-3,0 мм с плотностью 70-90 % от теоретической плотности соответствующего материала (до 97 % для нанокристаллических металлов и до 85 % для нанокерамики [7]). Полученные этим способом компактные наноматериалы в зависимости от условий испарения и конденсации состоят из частиц со средним размером d от 1-2 нм до 80-100 нм. Исключение контакта с окружающей средой при получении нанопорошка и его прессовании позволяет избежать загрязнения компактных образцов, что весьма важно при изучении наносостояния металлов и сплавов.

Описанную в [2-6] аппаратуру можно применять для получения компактных нанокристаллических оксидов и нитридов; в этом случае металл испаряется в кислород или азотсодержащую атмосферу. Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, связана с тройными стыками кристаллитов. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с использованием одинаковой величины давления [8]. Понижение и более равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации. Так, обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония с размером частиц 40-60 нм при 1370 К в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности 72 % при средней величине зерна в спеченном образце 120 нм; горячее прессование при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа позволяет получить спеченный материал с относительной плотностью 87 % и средним размером зерна 130 нм [9]. Снижение температуры спекания до 1320 К и увеличение продолжительности спекания до 5 часов дало возможность получить компактный оксид циркония ZrO_2 с относительной плотностью более 99 % и средним размером зерна 85 нм [10].

Авторы [11] горячим прессованием порошка нитрида титана ($d = 80$ нм) при 1470 К и давлении прессования 4 ГПа получили компактные образцы с плотностью 98 % от теоретической, однако (судя по дифракционным данным) после горячего прессования вследствие интенсивной рекристаллизации, средний размер зерна был не менее 0,3 мкм. Исследование [12] показало, что самые плотные (с относительной плотностью 98 %) образцы нитрида титана получают спеканием образцов, спрессованных из наиболее мелких нанопорошков ($d \sim 8-25$ нм) с минимальной дисперсией размеров зерен.

Литература:

1. Гусев А.И. П УФН.1998. Т. 168, № 1. С.55.

2. Gleiter H. // In: Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures / Eds. N.Hansen et al. Roskilde: Rise Nat. Laboratory, 1981. P. 15.
3. Gleiter H, Marquardt P. // Ztschr. Metallkunde. 1984. V.75, No 4 S.263.
4. Birringer R., Herr U., Gleiter H. // Trans. Japan. Inst. Met. Suppl. 1986. V.27. P.43.
5. Siegel R. W., Hahn H. // In: Current Trends in Physics of Materials Eds. M.Yussouff. Singapore: World Sci. Publ. Co, 1987. P.403.
6. Gleiter H // Progr.Mater.Sci. 1989. V.33, No 4. P.233.
7. Siegel R. W. // J. Phys. and Chem. Solids. 1994. V.55, No 10. P. 1097.
8. Андриевский Р. А. Порошковое материаловедение. М.: Metallurgy, 1991.
9. Matthews M.D., Pechenik A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V.74, No 7. P. 1547.
10. Chen D.-J., Maya M.J.//Nanostruct. Mater. 1992. V.2, No 3. P.469;
11. Andrievski R.A., Kalinnikov G.V., Potafeev A.F. et al. II Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.353.

Механосинтез

Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов [1-3]. В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений. Релаксация поля напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, образования различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Преимущественное направление релаксации зависит от свойств вещества, условий нагружения (мощность подведенной энергии, соотношение между давлением и сдвигом), размеров и формы частиц. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Наконец, каналом релаксации поля напряжений может быть химическая реакция, инициируемая разными механизмами. Среди таких механизмов — прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины; локальный тепловой разогрев; безызлучательный распад экситонов и др.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. По этой причине при механохимическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. Механическое воздействие является не только импульсным, но и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений. Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала [4,5].

При механическом истирании порошков деформация первоначально локализуется полосах сдвига, содержащих большое число дислокации с высокой плотностью. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют и рекомбинируют с малоугловыми границами, разделяющими отдельные зерна; на этом этапе истирания уже образуются зерна диаметром 20-30 нм и их количество растет по мере

истирания. На следующем этапе истирания ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения границ зерен. Такое поведение при истирании типично для ОЦК металлов и интерметаллидов [5] для размол и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, средний размер получаемых порошков может составлять от 200 до 5-10 нм. Так, при помол в шаровой мельнице борида β -FeB удалось получить порошок α -FeB со средним размером кристаллитов примерно 8 нм [6]. Механическая обработка титаната бария BaTiO₃ в планетарной мельнице позволила получить нанокристаллический порошок со средним размером частиц 5-25 нм [2].

Механохимический синтез порошков боридов, карбидов, силицидов, оксидов, сульфидов переходных металлов был осуществлен "взрывным" методом в вибромельницах [7,8]; инициирование быстро протекающей реакции синтеза осуществлялось механоактивацией порошков исходных компонентов (металл и углерод, бор или кремний) в течение нескольких минут. Изучение порошков карбидов бора, титана, циркония, гафния, ванадия, тантала, вольфрама, полученных механохимическим синтезом в мельницах, показало, что средний размер частиц составляет 6-20 нм [9]. Порошки нитридов переходных металлов с размером частиц несколько нанометров синтезированы размолем металлических порошков в вибромельнице в атмосфере N₂ [10]. Механохимический синтез нанокристаллических карбидов TiC, ZrC, VC и NbC из смеси порошков металла и углерода описан в [11]. Смесь подвергали размолу в шаровой мельнице. Образование карбидов происходило после 4-12 часов размол; размер порошков после 48 часов размол составлял 7 нм. Среди полученных карбидных нанопорошков наиболее устойчивым к нагреву оказался карбид ниобия — при росте температуры от 300 до 1300 К размер зерен NbC увеличился от 7-10 до всего лишь 30 нм; наименее устойчивым к нагреву был карбид ванадия, интенсивная рекристаллизация которого при 1000-1200 К приводила к росту зерен до 90 нм. Нанокристаллические ОЦК сплавы Fe-Ni и Fe-Al с размером зерен 5-15 нм синтезировали размолем порошков металлов в шаровой вибромельнице в течение 300 часов [12]. Идеальный (но практически осуществленный) вариант механохимического синтеза, совмещенного с получением нанокомпозитной смеси, описан в [13]. В заполненной аргоном шаровой мельнице в течение 100 часов размалывали смесь крупнозернистых ($\hat{}$ 75 мкм) порошков вольфрама, графита и кобальта; в результате была получена нанокомпозитная смесь WC-Co из зерен кобальта и карбида вольфрама со средним размером 11-12 нм.

Список литературы:

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1988.

2. Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г.Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991.
3. Mechanical Alloying / Ed. P.H.Shingu. Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1992.
4. Yavari A.R., Desre P.J., Benameur T. // Phys. Rev. Lett. 1992. V.68, No 14. P.2235.
5. Fecht H.-J.//Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.33.
6. Bologh J., Vujaso L., Faigel G. et al.// Nanostruct. Mater. 1993. V.2, No 1. P.11.
7. Попович А.А., Василенко В.Н. // В кн.: Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г.Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 168.
8. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.П. // Неорган материалы. 1992. Т.28, No 12. С.1871.
9. Давыдкин В.Ю., Трусов Л.П., Бутягин П.Ю. и др. // В кн.: Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г.Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 183.
10. Atsumi N., Yoshioka K., Yamasaki T., Ogino Y. // Funtai oyobi Funmatsu Yakin (J. Japan. Soc. Powd. and Powd. Met all.). 1993. V.40, No 3. P.261.
11. Teresiak A., Kubsch H.//Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.671.
12. Oleszak D., Matyja H. //Nanostruct. Mater. 1995. V.6. No 1-4. P.423.
13. Xueming M.A., Gang J.I. // J. Alloys and Corp. 1996. V.245. P.L30.

Магнитные свойства

Особенности магнитных свойств наночастиц связаны с дискретностью их электронных и фоновых состояний. Одной из таких особенностей является осцилляционная зависимость восприимчивости наночастиц парамагнитных металлов от напряженности H магнитного поля. Кроме того, по причине малых размеров парамагнетизм Кюри может заметно перекрывать парамагнетизм Паули. Теоретические вопросы и экспериментальные результаты по магнитным свойствам наночастиц парамагнетиков рассмотрены в обзорах [10,11]. Влияние дискретности электронных состояний на магнитную восприимчивость малых частиц парамагнитных металлов с учетом четного или нечетного числа электронов в них обсуждалось в работах [105,106,125]. В малых магнитных полях $\mu H \ll \Delta$ (μ — магнитная проницаемость, H — расстояние между соседними электронными уровнями) электронный спиновый парамагнетизм металлических частиц с четным числом электронов при достаточно низкой температуре $kT/\Delta \ll 1$ уменьшается почти до нуля, но не исчезает полностью благодаря имеющемуся слабому спин-орбитальному взаимодействию. У частиц с нечетным числом электронов при понижении температуры парамагнитная восприимчивость растет по закону Кюри [126]. При достаточно высокой температуре $kT/\Delta > 1$ парамагнетизм частиц с четным и нечетным числом электронов асимптотически стремится к паулиевскому парамагнетизму.

Изменение магнитной восприимчивости χ наночастиц Li ($d \sim 1$ нм), Pt ($d \sim 2$ нм) и Al ($d \approx 2$ нм) в низкотемпературной области по закону Кюри было обнаружено в работах [127,128]. Согласно [129] магнитная восприимчивость наночастиц лития диаметром 3,2 нм в области высоких температур соответствует парамагнетизму Паули, а в области низких температур подчиняется закону Кюри. Размерная зависимость восприимчивости обнаружена на частицах селена Se и теллура Te с размером от 1 до 1000 нм [130]: уменьшение частиц Se приводит к росту диамагнетизма, тогда как магнитная восприимчивость Te изменяется в противоположном направлении из-за увеличения орбитального парамагнетизма Ван-Флека.

Измерения магнитной восприимчивости кластеров Hg_3 и Ga_3 в магнитном поле с напряженностью до 15 кЭ показали, что они являются слабыми парамагнетиками независимо от температуры [13,132]. Однако в поле с $H > 20$ кЭ при понижении температуры ниже 70-80 К восприимчивость кластеров Hg_3 возрастала по закону Кюри до больших (при $H = 40$ кЭ $\chi \sim 1$ эме/г) парамагнитных значений, хотя массивная ртуть является диамагнетиком. Согласно [133,134] магнитная восприимчивость кластеров Na в цеолите также подчиняется закону Кюри даже в больших магнитных полях. Изменение магнитной восприимчивости кластеров Ag в цеолите по закону Кюри-Вейса при $T = 4-300$ К обнаружено в [135]. Рост парамагнитной восприимчивости наночастиц Mg ($d \sim 3$ нм) по сравнению с массивным магнием и резкое падение восприимчивости наночастиц при $T \rightarrow 0$ отмечены в [136]. По мнению [12] отмеченные экспериментальные факты

объясняются тем, что очень маленькие кластеры и наночастицы этих металлов не имеют металлических свойств, так как их внешние s-электроны локализованы на атомах. Благодаря этому между атомами в кластерах становится возможным обычное обменное взаимодействие. Действительно, кластеры и наночастицы металлов с уменьшением размера теряют металлические свойства: так, изучение фотоэмиссии из кластеров Pt [137] и туннельных явлений в кластерах Fe₃ объемом 0,15 нм³ (d ≈ 0,5 нм) [138] показали, что эти кластеры не являются металлами (хотя кластер Fe₃₅ уже имеет металлические свойства). Согласно [139] в кластерах ртути, содержащих от 20 до 70 атомов, происходит переход от кристалла Ван-дер-Ваальса к металлу.

В работе [113] в интервале температур 1,8-300 К была измерена магнитная восприимчивость нанокристаллических частиц палладия Pd (d = 8 нм) и массивного палладия. Во всей области температур n-Pd и массивный Pd являются парамагнетиками, понижение температуры приводит к росту восприимчивости. На зависимости $\chi(T)$ массивного палладия при T ~ 80 К наблюдался размытый слабый максимум, который отсутствовал на аналогичной зависимости n-Pd. При T > 20 К и вплоть до 300 К восприимчивость n-Pd на 20-25 % ниже восприимчивости массивного палладия. По мнению [113] отсутствие максимума на зависимости $\chi(T)$ наночастиц палладия свидетельствует о значительной разнице электронных энергетических спектров n-Pd и массивного Pd вблизи уровня Ферми. Результаты магнитных измерений [113] вызывают определенные сомнения, так как температурная зависимость восприимчивости массивного палладия весьма заметно отличается от таковой, полученной в надежных и точных экспериментах [140,141].

Аномалии магнитной восприимчивости наночастиц проявляются в исследованиях методом ЭПР. Согласно [142] уменьшение размера наночастиц должно приводить к сужению линий ЭПР, и такой эффект должен наблюдаться для частиц размером менее 10 нм. Однако изучение методом ЭПР малых частиц Na размером от 600 до 2 нм [143,144] обнаружили обратную зависимость — с уменьшением размера частиц натрия ширина линии ЭПР увеличивалась. Замерное уширение линий ЭПР наночастиц Gd (d = 10 нм) по сравнению с массивным Gd обнаружили авторы [145]. Наноструктурное состояние влияет на свойства ферромагнетиков. Ферромагнитные материалы имеют доменную структуру, которая возникает в результате минимизации суммарной энергии ферромагнетика в магнитном поле.

Согласно [146] эта энергия включает в себя энергию обменного взаимодействия, минимальную при параллельном расположении спинов электронов; энергию кристаллографической магнитной анизотропии, обусловленную наличием в кристалле осей легкого и трудного намагничивания; магнитострикционную энергию, связанную с изменением равновесных расстояний между узлами решетки и длины доменов; магнитостатическую энергию, связанную с существованием магнитных полюсов как внутри кристалла, так и на его поверхности. Замыкание магнитных потоков доменов, расположенных вдоль осей легкого намагничивания, снижает

магнитостатическую энергию, тогда как любые нарушения однородности ферромагнетика (границы раздела) увеличивают его внутреннюю энергию.

Литература:

105. Kubo R. *J. Phys. Soc. Japan.* 1962. V.17, No 6. P.975.
106. Kubo R. *J. de Physique - Colloque C2.* 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-69.
107. Chu H.T. *J. Phys. and Chem. Solids.* 1988. V.49, No 10. P.1191.
108. Couchman G, Karasz F. // *Phys. Lett.* 1977. V.62, No 1. P.59.
109. Goll G., Lohneyen H. // *Nanostruct. Mater.* 1995. V.6, No 5-8. P.559.
110. Novotny V., Meincke P.P.M., Watson J.H.P. // *Phys. Rev. Lett.* 1972. V.28, No 14. P.901.
111. Novotny V., Meincke P.P.M. // *Phys. Rev. B.* 1973. V.8, No 9. P.4186.
112. Comsa G.H., Heitkamp D., Rade H.S. // *Solid State Commun.* 1976. V.20, No 9. P.877; V.24. No 8. P.547.
113. Chen Y.Y., Yao Y.D., Jen S.U. et al. // *Nanostruct. Mater.* 1995. V.6. No 5-8. P.605.
114. Chen Y.Y., Yao Y.D., Lin B.T. et al. // *Nanostruct. Mater.* 1995. V.6. No 5-8. P.597.
115. Yao Y.D., Chen Y.Y., Hsu CM. et al // *Nanostruct. Mater.* 1995. V.6, No 5-8. P.933.
116. Trampenau Jv Bauszus K., Petry W., Herr U. // *Nanostruct. Mater.* 1995. V.6, No 5-8. P.551.
117. Fujita T., Ohshima K., Kuroishi T. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1976. V.40, No 1. P.90.
118. Ohshima K., Fujita T., Kuroishi T. // *J. de Physique - Colloque C2.* 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-163.
119. Kashiwase Y., Nishida I., Kainuma I., Kimoto K. // *J. de Physique - Colloque C2.* 1977. V.38, Suppl. No7. P.C2-157.
120. Buffat P. *J. Solid State Commun.* 1977. V.23, No 8. P.547.
121. Петров Ю.И. // *ФММ.* 1965. Т. 19, № 6. С.667.
122. Vieggers M.P.A., Trooster J.M. // *Phys. Rev. B.* 1977. V.15, No 1. P.72.
123. Eynatten G. von, Vommel H.E. // *Appl. Phys.* 1977. V.14, No 4. P.415.
124. Петров Ю.И., Котельников В.А. // *ФТТ.* 1971. Т.13, № 2. С 313
125. Горькое Л.П., Элиашберг Г.М. // *ЖЭТФ.* 1965. Т.48, № 5. С.1407.
126. Kawabata A. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1970. V.29, No 4. P.902.
127. Monof R., Narbel C, Borel J. // *Nuovo Cimento B.* 1974. V.19, No 2. P.253.
128. Marzke R.F., Glaunsinger W.S., Bayard M. // *Solid State Commun.* 1976. V.18, No 8. P.1025.
129. Borel J., Millet J. // *J. de Physique - Colloque C2.* 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-115.
130. Задорожний А.П., Панина Л.К., Сакаш В.Ф. и др. // *ФТТ.* 1980. Т.22, № 11. С.2934.
131. Bogomolov V.N., Zadorozhney A.I., Panina L.K. // *Physica B.* 1981. V.107, No 1. P.89.
132. Богомоллов В.Н., Задорожний А.П., Панина Л.К. Петрановский Ц.И. II Письма в ЖЭТФ. 1980. Т.31, №6. С.371.

133. Harrison M.R., Edwards P.P., Klinowski J. et al. // J. Solid State Chem. 1984. V.54, No 3. P.330.
134. Blazey K.W., Muller K.A., Blatter F., Schumacher E. II Europhys. Lett. 1987. V.4, No 7. P.857.
135. Blatter F., Blazey K.W. // Ztschr. Phys. D. 1991. Bd.18, No 4. S.427.
136. Kimura K., Bendow S. // Phys. Rev. Lett. 1987. V.58, No 13. P.1359.
137. Eberhardt W., Fayet P., Cox DM. et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. V.64, No 7. P.780.
138. First P.N, Stroschio J.A., Dragoset R.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1989. V.63, No 13. P.1416.
139. Rademann R., Kaiser B., Even U., Hensel F. // Phys. Rev. Lett. 1987. V.59, No 20. P.2319.
140. Kriesmann C.J., Callen H.B. // Phys. Rev. 1954. V.94, No 4. P.837.
141. Van Dam J.E., Andersen O.K. // Solid State Commun. 1974. V.14, No 7. P.645.
142. Kawabata A., Kubo R. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V.21, No 9. P.1765.
143. Smithard M. // Solid State Commun. 1974. V.14, No 5. P.411.
144. Gordon D. JI Phys. Rev. B. 1976. V.13, No 9. P.3788.

Осаждение из коллоидных растворов

Среди всех методов получения изолированных наночастиц и нанопорошков, метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью и позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или в устройствах микроэлектроники. Основная проблема метода осаждения из коллоидных растворов связана с тем, как избежать коалесценции¹ полученных наночастиц. Химический синтез больших металлических кластеров с использованием коллоидных растворов подробно рассмотрен в [1]. Существуют различные химические приемы получения наночастиц в коллоидных растворах, однако в любом случае необходимо защитить частицы, чтобы предотвратить их коалесценцию. Стабилизация коллоидных частиц и кластеров достигается с помощью молекул лиганда². В качестве лигандов используют различные полимеры.

Гидролиз солей металлов используют для получения коллоидных частиц оксидов [2-4]. Например, нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов. Тонкодисперсный оксид титана получают также гидролизом титанил-сульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 1000-1300 К. Для стабилизации коллоидных растворов во избежание коагуляции наночастиц используют полифосфаты, амины, гидроксильные ионы. Коллоидные растворы полупроводниковых оксидных и сульфидных наночастиц непосредственно (без осаждения) используются в фотокаталитических процессах синтеза и деструкции органических соединений, разложения воды. Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агломерированных наночастиц, прокаливают при 1200—1500 К. Например, высокодисперсный порошок карбида кремния ($d \sim 40$ нм) получают гидролизом органических солей кремния с последующим прокаливанием в аргоне при 1800 К [5].

Для получения высокодисперсных порошков оксидов титана и циркония довольно часто используется осаждение с помощью оксалатов. Для получения высокодисперсных порошков из коллоидных растворов применяется также криогенная сушка. Раствор

¹ Коалесценция (от лат. *coalesce* — срастаюсь, соединяюсь) — слияние частиц (например, капель или пузырей) внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности тела.

² Лиганд (от лат. *ligare* — связывать) — атом, ион или молекула, связанные с неким центром (акцептором). Понятие применяется в биохимии для обозначения агентов, соединяющихся с биологическими акцепторами (рецепторами, иммуноглобулинами), а также в химии комплексных соединений, обозначая там присоединенные к одному или нескольким центральным (комплексообразующим) атомам металла частицы.

распыляется в камеру с криогенной средой и вследствие этого замерзает в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды понижают так, чтобы оно было меньше, чем равновесное давление над замороженным растворителем, и нагревают материал при непрерывной откачке для возгонки растворителя. В результате образуются тончайшие пористые гранулы одинакового состава, прокаливанием которых получают порошки.

К методам осаждения можно отнести также предложенный авторами [6,7] способ получения нанокристаллических композиций из карбида вольфрама и кобальта, предназначенных для изготовления твердых сплавов. Коллоидные растворы солей вольфрама и кобальта высушивали распылением, затем полученный порошок подвергали низкотемпературному карботермическому восстановлению во взвешенном слое, благодаря чему сохранялась высокая дисперсность. Для торможения роста зерен и уменьшения растворимости карбида вольфрама в кобальте в смесь добавляли нестехиометрический карбид ванадия в количестве до 1 масс.%. Полученный из этой нанокристаллической композиции твердый сплав отличался оптимальной комбинацией высокой твердости и большой прочности [6-8]. В работе [9] показано, что каждая наноконструктивная частица WC-Co, имеющая размер примерно 75 мкм, состоит из нескольких миллионов нанокристаллических зерен WC с размером менее 50 нм, распределенных в матрице кобальта. Спеканием наноконструктивной смеси карбида вольфрама с 6,8 масс.% Co и 1 масс.% VC были получены сплавы, в которых 60 % зерен WC имели размер менее 250 нм и 20 % — менее 170 нм. Еще более тонкозернистую структуру имел сплав, содержащий помимо карбида вольфрама 9,4 масс.% Co, 0,8 масс.% Cr₃C₂ и 0,4 масс.% VC. После спекания при 1670 К в этом сплаве 60% зерен карбида вольфрама имели размер менее 140 нм и 20 % — менее 80 нм. Сравнение наносплава и обычного поликристаллического сплава, имеющих одинаковую твердость, показывает, что трещиностойкость наносплава в 1,2-1,4 раза больше, чем трещиностойкость обычного крупнозернистого сплава [9].

Список литературы:

1. Schmid G. Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P. 15.
2. Bleier A., Cannon R. // In: Better Ceramics Through Chemistry / Eds. C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich. Pittsburg, 1986. P.71.
3. Franz G., Schwier G.// In: Raw Materials for New Technologies / Ed. M.Kursten. Stuttgart: Nagele and Obermuller, 1990. P.I.
4. Чернов В.М., Литвин В.И., Миронюк И.Ф., Цырина В.В. // Неорган, материалы. 1993. Т.29, №7. С.1019.
5. Hatakeyama F., Kanzaki Sh. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V.73, No 7. P.2107.

6. McCandlish L.E., Kear B.H., Kirn B.K. // Nanostruct. Mater. 1992. V.I. No 1. P.119.
7. Sl.Wu L., Lin J., Kirn B.K. et al. // In: Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar / Eds. H.Bildstem and R.Eck. Reutte: Metallwerk Plansee, 1993. V.3. P.667.
8. Fang Z., Eason J.W. // In: Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar / Eds. H.Bildstem and R.Eck. Reutte: Metallwerk Plansee, 1993. V.3. P.625.
9. Seegopaul P., McCandlish L.E., Shinneman F.M. // Intern. J. Refr. Met. and Hard Mater. 1997. V.15, No 1-3. P.133.

Осаждение на подложку

Осаждением на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, т.е. непрерывные слои нанокристаллического материала. В этом способе, в отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования.

Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. При осаждении из паров металл испаряется в вакууме, в кислород или азотсодержащей атмосфере, и пары металла или образовавшегося соединения (оксида, нитрида) конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов [18,19]. Пленка из оксида циркония, легированного оксидом иттрия, со средним размером кристаллитов 10-30 нм была получена с помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов кислорода и последующего осаждения оксидов на подложку с температурой 350-700 К [20]. При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. Источником металлических ионов при осаждении из плазмы служат металлические катоды, обеспечивающие высокую степень ионизации (от 30 до 100 %); кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения — до 3 мкм/мин.

Авторы [21,22] воздействуя на хром плазмой, полученной дуговым разрядом в аргоне низкого давления, нанесли на медную подложку хромовую пленку со средним размером кристаллитов порядка 20 нм; пленка толщиной менее 500 нм имела аморфную структуру, а при большей толщине находилась в кристаллическом состоянии. Высокая твердость (до 20 ГПа) пленки была обусловлена образованием сверхпересыщенных твердых растворов примесей внедрения (С, N) в хrome. Широкое применение нашли ионно-плазменные покрытия из нитрида и карбонитрида титана. Нагрев подложки до 500-800 К позволял сохранить нанокристаллическую структуру покрытия. Методы получения и свойства покрытий и пленок тугоплавких соединений подробно обсуждаются в обзоре [23]. При осаждении из плазмы в основном применяют реактивные рабочие среды (смеси аргона с азотом или углеводородами при давлении порядка 0,1 Па) и металлические катоды. Основной недостаток ионно-плазменного дугового распыления — образование мелких капель металла из-за частичного плавления катода и возможность попадания металлических капель в осаждаемые пленки.

Разновидностью осаждения из плазмы является магнетронное распыление, которое позволяет использовать катоды не только из металлов и сплавов, но и из различных

соединений, и снижать температуру подложки на 100-200 К и ниже. Это расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок. Однако степень ионизации, кинетическая энергия ионов и скорость осаждения при магнетронном распылении ниже, чем при использовании плазмы электродугового разряда.

В работе [24] с помощью магнетронного распыления мишени $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ и осаждения металлических паров на аморфную подложку получены интерметаллидные пленки Ni_3Al со средним размером кристаллитов порядка 20 нм. Оксидные полупроводниковые пленки получают осаждением на подложку из коллоидных растворов. Этот метод включает в себя подготовку раствора, осаждение на подложку, сушку и отжиг. Методом осаждения наночастиц оксидов получены полупроводниковые пленки ZnO , SnO_2 , WO_3 [25-29]. Наноструктурированные пленки, содержащие частицы различных полупроводников, можно получать методом соосаждения. Получение нанокристаллических пленок описано в [30]. Традиционными методами нанесения пленок являются химическое и физическое осаждение из газовой фазы (CVD и PVD). Обычно кристаллиты в таких пленках имеют достаточно большие размеры, но в многослойных или многофазных CVD- пленках удается получить и наноструктуры [23,31]. Осаждение из газовой фазы обычно связано с высокотемпературными газовыми реакциями хлоридов металлов в атмосфере водорода и азота или водорода и углеводородов. Температурный интервал осаждения CVD-пленок составляет 1200-1400 К, скорость осаждения 0,03-0,2 мкм/мин. Использование лазерного излучения позволяет снизить до 600-900 К температуру, развивающуюся при осаждении из газовой фазы, что способствует образованию нанокристаллических пленок.

В последние годы при осаждении из газовой фазы часто используются металлоорганические прекурсоры типа тетрадиметил(этил)амидов имеющие высокое давление пара. В этом случае разложение прекурсора и активация газа-реагента (N_2 , NH_3) производится с помощью электронного циклотронного резонанса. Для пленок нитридов переходных металлов, полученных различными методами осаждения, характерно сверхстехиометрическое (содержание азота — например, Zr_3N_4 , Nb_4N_5).

Литература:

18. НоеHer H.J., Hahn H., Averbach R.S.// Defect and Diffusion Forum. 1991. V.75, No 1. P.99.
19. Okada S., Tany F., Tanumoto H. et al. // J. Alloys and Comp. 1994. V.211/212. P.494.
20. Быковский Ю.А., Козленков В.П., Красильников Ю.Б., Николаев И.Н./1 Поверхность. 1992. № 12. С.69.
21. Дудко Д.А., Алешин В.Т., Варг А.Е. и др. //ДАН СССР. 1985. Т.285, № 1. С. 106.
22. Варг А.Е., Дубовицкая В.Н., Дудко Д.А., Лариков Л.Н. // Металлофизика. 1987. Т.9, № 4. С118.

23. Андриевский Р.А. // Успехи химии. 1997. Т.66, К0- 1. С.57.
24. Van Swygenhoven H., Boni P., Paschoud F. et al. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.739.
25. Hotchandani S., Kamat P. V. // J. Phys. Chem". 1992. V.96, No 16. P.6834.
26. Bedjia I., Hotchandani S., Kamat P.V. // J. Phys. Chem. 1993. V.97. No 42. P.11064; 1994.V.98, No 15.P.4133.
27. O'Regan B., Gratzel M., Fitzmaurice D.// Chem. Phys. Letters. 1991. V.183. No 1. P.89.
28. Yoshiki H.K.,Fujishima A.// Electrochem. Soc. 1995. V.142. No 2. P.428.
29. Kavan L., Stoto T., Gratzel M. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V.97, No 37. P.9493.
30. Yamada K., Chow T.Y., Horihata T., Nagata M. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V.100, No 1-3. P.316.
31. Андриевский Р.А. // Успехи химии. 1994. Т.63, № 5. С.431.

Особенности структуры субмикроструктурных металлов

В настоящее время ясно, что модель *газоподобной структуры* не соответствует реальному строению границ раздела в нанокристаллических материалах. Альтернативой ей является представление о неравновесных границах раздела, обладающих повышенной энергией из-за наличия дислокации непосредственно в границах раздела и некомпенсированных дисклинаций в тройных стыках. Дальнедействующее поле напряжений неравновесных границ раздела характеризуется тензором деформации, компоненты которого внутри зерна пропорциональны $r^{-1/2}$ (r — расстояние до границы зерна). Следовательно, поле напряжений приводит к возникновению упругих искажений кристаллической решетки, величина которых максимальна вблизи границ раздела. Эта модель была предложена [50, 51, 52-55] при изучении СМК материалов, полученных различными методами интенсивной пластической деформации.

Электронная микроскопия показывает, что основной особенностью структуры СМК материалов является наличие произвольно разориентированных неравновесных границ зерен. Для неотожженных СМК металлов и сплавов характерно наличие на зернах (вдоль их границ) контуров экстинкции, свидетельствующих о больших упругих напряжениях [50, 51, 56-60]. Поскольку плотность дислокации внутри зерен заметно меньше, чем на границах раздела, то именно неравновесные границы раздела являются основным источником упругих напряжений. После отжига многие зерна полностью очищаются от дислокации, экстинкционные контуры исчезают и на границах раздела появляется полосчатый контраст, типичный для равновесного состояния. Последнее указывает, что произошла релаксация этих границ. Еще одним свидетельством наличия упругих напряжений в границах раздела являются экспериментально наблюдаемые локальные искажения решетки кристаллитов вблизи их границ [17].

Исследование СМК-Fe с помощью мессбауэровской спектроскопии [61] показало, что экспериментальный спектр является суперпозицией двух спектров, соответствующих двум различным состояниям атомов железа. Одно из них (состояние атомов Fe в кристаллитах) совпадает с состоянием атомов железа в обычном крупнозернистом α -Fe. Вторая составляющая экспериментального спектра отражает особое состояние атомов железа в границах раздела, хотя кристаллическая структура зерен и их границ была одинакова. Согласно [50, 51] различие параметров сверх-тонкой структуры мессбауэровских спектров СМК-Fe обусловлено более высокой динамической подвижностью атомов границ раздела.

О некотором сходстве микроструктуры нано- и субмикро- кристаллических материалов и, в частности, о наличии в них свободных объемов одинакового типа свидетельствуют результаты, полученные методом аннигиляции позитронов [43]. В процессе отжига субмикроструктурных материалов наряду с релаксацией границ раздела происходит рост зерен, причем резкое скачкообразное изменение свойств СМК-металлов наблюдается после

отжига в той же области температур, при которой начинается рост зерен. Подтверждением этого являются результаты изучения эволюции микроструктуры и свойств СМК-Ni и субмикроструктурного сплава Ni₃Al [62]. СМК-никель со средним размером зерен около 100 нм был получен с помощью интенсивной пластической деформации, осуществленной методом кручения под давлением. Увеличение температуры отжига СМК-Ni до 450 К сопровождалось медленным понижением остаточного электросопротивления $\rho_{4,2}$ и микротвердости H_V при почти неизменном размере кристаллитов (рис.1).

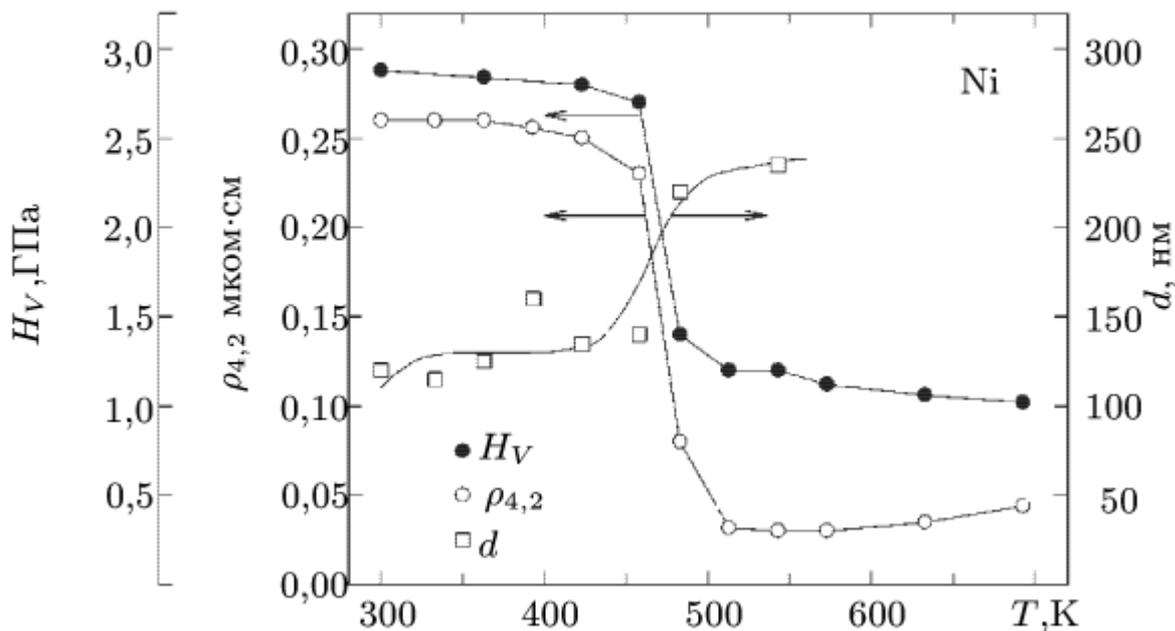


Рис.1. Эволюция остаточного электросопротивления $\rho_{4,2}$ микротвердости H_V и размера зерен СМК-Ni в зависимости от температуры отжига T [62].

Отжиг при температуре 500-525 К приводил к резкому падению величины электросопротивления и микротвердости вследствие начала быстрого роста зерен. При дальнейшем повышении температуры отжига продолжается слабый рост зерен СМК-Ni и наблюдаются незначительные изменения электросопротивления и микротвердости. Согласно [62], изменения электросопротивления и микротвердости в зависимости от температуры отжига непосредственно связаны с увеличением размера зерен и сравнительно слабо коррелируют с внутренними напряжениями.

Модель границ зерна [52-55,63-65], учитывающая наличие дислокации и дисклинаций, позволяет количественно оценить величину создаваемых напряжений и избыточной энергии границ раздела, а также изменение объема кристалла, обусловленное избыточной упругой энергией. Модель [55, 63, 64] предусматривает важную роль дисклинаций, образующихся в тройных стыках зерен. Особый интерес представляют расщепляющиеся дисклинаций [64, 65]. Расщепление дисклинаций в тройных стыках уменьшает упругую энергию системы. Такое

расщепление на дисклинаций меньшей мощности может быть объемным (рис. 4.7b); в этом случае происходит локальная аморфизация области тройного стыка.

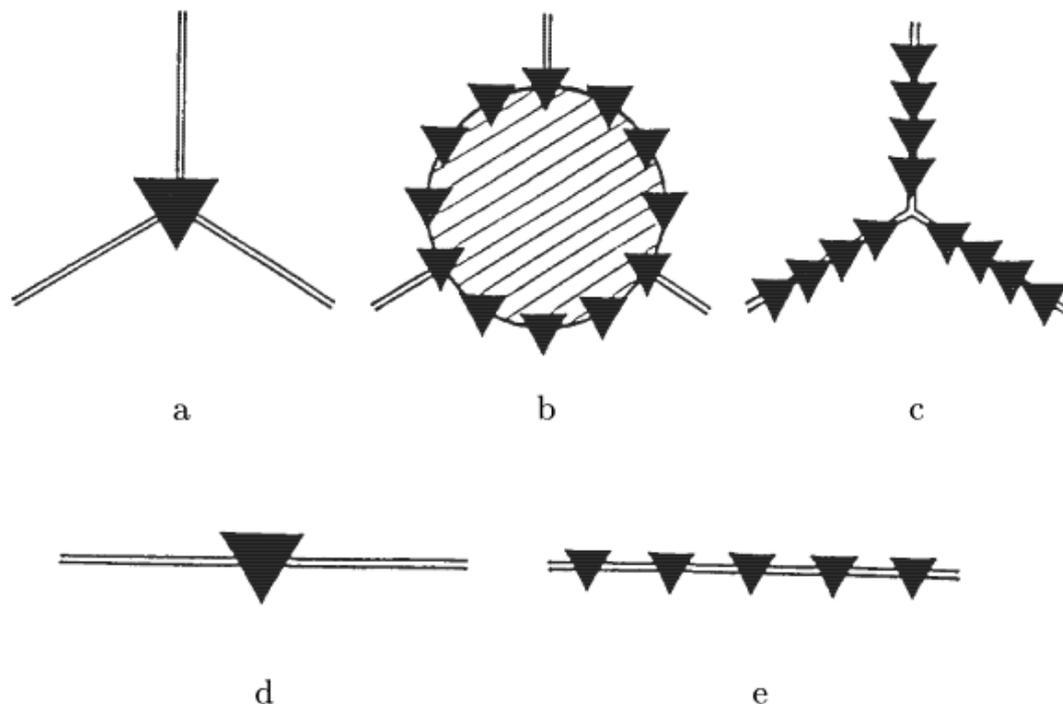


Рис.2. Расщепление дисклинаций, расположенных в тройном стыке (а) и на границе раздела (d) кристаллитов [64]: (b) — расщепление исходной дисклинаций на ансамбль дисклинаций меньшей мощности с образованием в тройном стыке области локальной аморфизации; (c) — расщепление исходной дисклинаций на три ряда дисклинаций меньшей мощности, расположенных вдоль границ кристаллитов; (e) — линейное расщепление дисклинаций границы раздела.

Другим вариантом является расщепление дисклинаций на три ряда менее мощных дисклинаций, расположенных по границам соседних зерен (рис.4.7c). Возможно и линейное расщепление дисклинаций на ряд дисклинаций меньшей мощности, расположенных вдоль границы зерна (рис. 4.7e). Согласно [64, 65] понижение упругой энергии исходной зернограничной дисклинаций тем больше, чем больше число образующихся новых дисклинаций. В случае линейного расщепления наибольшее понижение упругой энергии достигается при образовании двух дисклинаций, расположенных на максимальном допустимом расстоянии друг от друга, т.е. на расстоянии, равном длине границы зерна. Расщепление дисклинаций в границах раздела нанокристаллических материалов является эффективным каналом релаксации упругой энергии, оно сопровождается изменением структуры границ раздела (появлением дефектов упаковки), уменьшает вероятность зарождения микротрещин вблизи границы раздела и стимулирует зернограничную диффузию.

Параметр решетки

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки. Основной вопрос состоит в том, уменьшаются или увеличиваются параметры решетки при уменьшении размера частиц и при каком размере наночастиц это изменение становится заметным. *Имеющиеся по этому вопросу экспериментальные данные достаточно противоречивы.* Анализируя изменение параметра решетки наночастиц, следует учитывать возможность перехода от менее плотных ОЦК и ГПУ структур к более плотной ГЦК структуре при уменьшении размера частиц. По электронографическим данным [55] при уменьшении диаметра d частиц Gd, Tb, Dy, Er, Eu, Yb от 8 до 5 нм сохранялись гексагональная плотноупакованная структура и параметры решетки, характерные для массивных металлов; при дальнейшем уменьшении размера частиц наблюдалось заметное сокращение параметров. Однако одновременно с этим изменялся вид электронограмм, что свидетельствует о структурном превращении — переходе от ГПУ к ГЦК структуре, а не об уменьшении параметров ГПУ решетки. Действительно, в наночастицах редкоземельных металлов рентгеновским методом обнаружен структурный переход от ГПУ к ГЦК решетке. Таким образом, для достоверного выявления размерного эффекта на параметре решетки наночастиц необходимо учитывать также возможность структурных превращений.

Наиболее надежно установить влияние размера наночастиц на параметр решетки можно путем исследования веществ с ГЦК решеткой, для которых вероятность структурного перехода очень мала. Одним из методов определения параметров решетки наночастиц является электронная дифракция. Анализ систематических ошибок этого метода показал, что для точного определения периода решетки наночастиц пригодны лишь некоторые дифракционные линии: [56]. Учет уширения этого дифракционного отражения показал, что в частицах Ag диаметром 3,1 нм и частицах Pt диаметром 3,8 нм параметр решетки сокращается на 0,7% и 0,5%, соответственно, по сравнению с массивными серебром и платиной [56]. В [57,58] методом электронографии с использованием картин муара показано, что изменение диаметра частиц Al от 20 до 6 нм приводит к уменьшению периода решетки на 1,5 % (рис.1), хотя ранее [59] для частиц Al диаметром не менее 3 нм сокращения периода не было найдено.

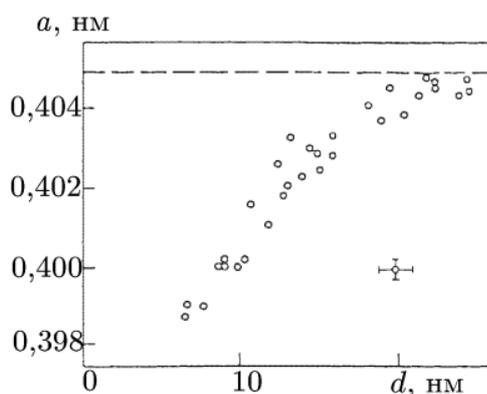


Рис. 1. Зависимость периода решетки a от диаметра d наночастиц алюминия Al [57].

Уменьшение периода решетки от 0,405 нм для массивного образца А1 до 0,402 нм для наночастицы А1 диаметром 40 нм обнаружено методом нейтронографии [2]. Отсутствие размерной зависимости параметра решетки отмечено для частиц Рb и Вi диаметром не менее 5 и не менее 8 нм соответственно [60], для частиц Аи диаметром 6-23 нм [61,62], для кластеров Си диаметром не менее 5 нм [63]. Однако уменьшение размера кластеров меди до 0,7 нм привело к сокращению параметра решетки на 2 % по сравнению с массивным металлом [63].

В [64] методом электронной дифракции обнаружили небольшое (примерно 0,3 %) уменьшение параметра решетки наночастиц Аи диаметром 2,5-14 нм. Сжатие параметра решетки на примерно 0,1 % было установлено [65,66] при изучении наночастиц Аg и Аи диаметром от 40 до 10 нм (рис. 2).

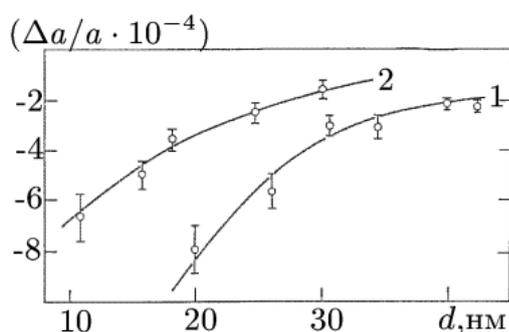


Рис.2. Относительное изменение периода решетки $\Delta a/a$ в зависимости от диаметра d наночастиц золота Au (1) и серебра Ag (2) [65].

Влияние размера наночастиц на параметр решетки отмечено не только для металлов, но и для соединений. Уменьшение периода решетки ультрадисперсных нитридов титана, циркония и ниобия в зависимости от размера частиц описано в [67-70]. Порошки нитридов были получены плазмохимическим методом. Сокращение параметра решетки кубического нитрида циркония, объясняемое в [68] уменьшением размера частиц порошка, происходило при одновременном значительном изменении состава нитрида. Для нитрида ниобия с размером частиц порядка 40 нм также было обнаружено значительное уменьшение периода решетки — от 0,4395 нм для массивного образца до 0,4382 нм для порошка [69]. Получаемые плазмохимическим способом ультрадисперсные нитриды содержат, как правило, большое (до 7 ат. % !) количество примесного кислорода. Внедрение кислорода в карбиды и нитриды заметно снижает период их решетки [71]. Период решетки кубических нитридов переходных металлов IV и V групп заметно понижается при уменьшении содержания азота [72,73]. С учетом этого выводы [67-69] о сокращении периода решетки кубических нитридов при уменьшении размера частиц нельзя считать надежными.

Литература:

55. Vergand F. // Phil. Mag. 1975. V.31, No 3. P.537.
56. Wasserman H.J., Vermaak J.S. // Surface Sci. 1970. V.22, No 1. P. 164; 1972. V.32, No 1. P.168.

57. Nepijko S.A., Pippel E., Woltersdorf J. // Phys. stat. sol.(a). 1980. V.61, No 2. P.469.
58. Woltersdorf J., Nepijko S.A., Pippel E. // Surface Sci. 1981. V.106, No 1. P.64.
59. Deutscher C, Gershenson M., Grunbaum E., Imry Y. // J. Vac. Sci. and Technol. 1973. V.10, No 5. P.697.
60. Yokozeeki A., Stein G. // J. Appl. Phys. 1978. V.49, No 4. P.2224.
61. Harada J., Yao S., Ichimiya A. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V.48, No 5. P.1625.
62. Harada J., Ohshima K. // Surface Sci. 1981. V.106, No 1. P.51.
63. Montano P., Shenoy G., Alp E. et al // Phys. Rev. Lett. 1986. V.56, No 19. P.2076.
64. Solliard C, Buffat P. // J. de Physique - Colloque C2. 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-167.
65. Gamarnik M.Ya. // Phys. stat. sol. (b). 1989. V.156, No 1. P.K1.

Плазмохимический синтез

Одним из самых распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез [25-31]. Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000-8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргоновая плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения.

Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100-200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Главные недостатки плазмохимического синтеза — широкое распределение частиц по размерам и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1-5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия [15-29, 32-37]. Наиболее широко плазмохимический метод применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V групп; анализ структуры и свойств ультрадисперсных (со средним размером частиц менее 50 нм) нитридных порошков можно найти в монографии [38, раздел 1.4]. Температура плазмы, достигающая до 10000 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (за 10^{-3} — 10^{-6} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Плазмохимический синтез включает в себя несколько этапов. На первом этапе происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронах. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные и СВЧ плазмотроны не имеют этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Выбор места и скорости закалки позволяет получить порошки с заданными составом, формой и размером частиц.

Получаемые плазмохимическим синтезом порошки имеют правильную форму и размер частиц от 10 до 100 нм и более. Плазмохимические порошки карбидов металлов, бора и кремния обычно получают взаимодействием хлоридов соответствующих элементов с водородом и метаном или другими углеводородами в аргоновой высокочастотной или дуговой плазме; нитриды получают взаимодействием хлоридов с аммиаком или смесью азота и водорода в низкотемпературной СВЧ-плазме. С помощью плазмохимического синтеза можно получать также многокомпонентные ультрадисперсные порошки, представляющие собой смеси карбида и нитрида, нитрида и бориды, нитридов разных элементов и т.д. Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислородсодержащей плазме. В [39] описан плазмохимический синтез наночастиц оксида алюминия со средним размером 10-30 нм. Из результатов этой работы следует, что образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного вдувания воздуха, за счет чего происходит быстрое снижение температуры. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы. Плазмохимический синтез с окислением частиц алюминия в потоке кислородсодержащей плазмы приводит к образованию более крупных частиц оксида по сравнению с окислением предварительно полученного пара металла. К плазмохимическому синтезу достаточно близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси [40]. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнения. Размер нанокристаллических частиц уменьшается с ростом интенсивности (мощности, отнесенной к единице площади) лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Авторы [41] получили этим методом из газовой смеси силана SiH_4 и аммиака NH_3 нитрид кремния Si_3N_4 с размером частиц 10-20 нм.

Плазмохимический метод используется и для получения порошков металлов. Например, ультрадисперсные порошки меди с размером частиц менее 100 нм и сравнительно узким распределением частиц по размеру получают восстановлением хлорида меди водородом в аргоновой электродуговой плазме с температурой до 1800 К.

Литература:

25. Троицкий В.И., Гуров В.С., Берестенко В.И. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13, № 3. С.267.
26. Миллер Т.Н. II Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15, № 4. С.557; 595.
27. Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Зятевич Д.П. // Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева. 1979.Т.24, №3. С.228.
28. Миллер Т.Н., Грабис Я.П. // В кн.: Методы получения, свойства и области применения нитридов. Рига:Зинатне, 1980. С.5.
29. Миллер Т.Н. // В кн.: Нитриды—методы получения, свойства и области применения. В 2-х т. Рига: Зинатне, 1984. Т.1. С.8.
30. Chorley R.W., Lednor P.W. // *Advanced Mater.* 1991. V.3, No 10. P.474.
31. Uyeda R. // *Progr. Mater. Sci.* 1991. V.35, No 1. P.1.
32. Петрунин В.Ф., Погонин В.А., Трусов Л.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т.17, № 1.С.59.
33. Петрунин В.Ф., Андреев Ю.Г., Миллер Т.Н., Грабис Я.П. // Порошковая металлургия. № 9. С.90.
34. Петрунин В.Ф., Андреев Ю.Г., Троицкий В.Н., Гребцова О.М. II Поверхность. 1982. № 11.С.143.
35. Блинков И.В., Иванов А.В., Орехов И.Е. // Физика и химия обработки материалов. 1992. №2. С.73.
36. Kijima K., Nogushi H., Konishi M. // *J. Mater. Sci.* 1989. V.24, No 8. P.2929.
37. Thevenot F. // In: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* / Ed. R.Freer. Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1990. P.87.
38. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
39. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Куркин Е.Н. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1997. №3. С.33.
40. Хаггерти Дж., Кеннон У.// В кн.: Индуцируемые лазером химические процессы. М.: Мир, 1984. С. 183.
41. Casey L.D, Haggerty J.S. // *J. Mater. Sci.* 1987. V.22, No 2. P.737.

Получение УНТ

Нанотрубки существуют не только в форме прямых цилиндров. Разработаны методы получения Т-образных и У-образных нанотрубок. Основными методами получения УНТ являются:

- ◆ разрядно-дуговой метод, основанный на термическом распылении графитового анода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия;
- ◆ термическое распыление в дуге в присутствии катализаторов;
- ◆ лазерное распыление;
- ◆ химическое осаждение из пара.

В настоящее время нет способа выращивания нанотрубок с заданной хиральностью; в одном процессе синтеза образуются нанотрубки с различными хиральностями. Диаметр и длину трубок можно варьировать изменением условий синтеза.

Нанотрубки после процесса получения обычно закрыты многослойными полусферическими головками, каждый слой которых состоит из 5- и 6-угольных ячеек. Химическая активность головки и стенок различна; головки менее устойчивы, поэтому специальной химической обработкой можно удалять головки и получать нанотрубки с открытыми концами.

Однослойные нанотрубки получают специальными методами синтеза. В остальных методах большая часть получаемых трубок – многослойные, они содержат от двух до десятков слоев. Нанотрубки обладают хорошими механическими характеристиками. Они в 50–1000 раз прочнее стали и имеют в шесть раз меньшую плотность (1,3–1,4 г·см⁻³). Предел прочности однослойных УНТ по разным оценкам составляет от 50 до 150 ГПа. Относительное удлинение УНТ до разрушения составляет 10–15%, т. е. они обладают и достаточно высокой пластичностью.

Большая часть получаемых трубок – многослойные, они содержат от двух до десятков слоев. Многослойные УНТ имеют некоторые отличительные особенности. Считается, что предел прочности и упругость многослойных УНТ выше по сравнению с однослойными, однако их гибкость падает с ростом числа слоев. Внутренняя нанотрубка способна выдвигаться из многослойной УНТ, а затем втягиваться обратно под действием сил Ван-дер-Ваальса подобно пружине. Такое перемещение внутренней УНТ происходит практически без трения. Силы трения, возникающие при вращении внутреннего слоя относительно внешних, также очень малы, что позволяет рассматривать многослойную УНТ как почти идеальный подшипник. Высокие механические параметры УНТ обусловлены двумя основными факторами. Во-первых, в нанотрубках концентрации дефектов, приводящих к ухудшению механических свойств, значительно ниже по сравнению с традиционными материалами, а во-

вторых, УНТ обладают способностью к перестройке углеродуглеродных связей под нагрузкой, в частности при изгибе. За счет последнего эффекта шестиугольные ячейки стенок УНТ могут перестраиваться в пятиугольные или семиугольные, что приводит к изменению не только механических, но и электрических свойств УНТ.

Нанотрубки могут проявлять металлические или полупроводниковые свойства. Проводимость УНТ зависит от угла хиральности. Считается, что чисто металлическими свойствами обладают кресельные УНТ, а остальные, удовлетворяющие приведенному выше соотношению – полуметаллическими. Электронные состояния последних не образуют одной широкой непрерывной энергетической зоны проводимости, а разбиваются на отдельные подзоны. Ширина запрещенной зоны полупроводниковых УНТ обратно пропорциональна диаметру трубки, поэтому изменение диаметра может привести к снижению или увеличению проводимости УНТ.

Многослойные УНТ обычно проявляют металлические и полуметаллические свойства, даже если они состоят из полупроводниковых нанотрубок. Причина этого заключается во влиянии сил взаимодействия между трубками, которое приводит к значительному сокращению энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости.

Нанотрубки с металлическим типом проводимости могут пропускать ток плотностью до $10^9 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, что примерно в 1000 раз больше по сравнению с традиционными металлическими проводниками. Это объясняется тем, что УНТ при не слишком большой их длине являются баллистическими проводниками.

Уникальные свойства нанотрубок делают их одним из основных материалов наноэлектроники. Решение проблемы широкого прикладного использования УНТ во многом зависит от стоимости производства нанотрубок в макроскопических масштабах. Несмотря на высокую стоимость производства УНТ, такие их уникальные свойства, как сверхминиатюрные размеры, высокая механическая прочность, устойчивость к химическим воздействиям, хорошая электропроводность и др. указывают на возможность их эффективного применения в таких областях, как наноэлектроника, водородная энергетика, химические технологии.

Нанотрубки могут выступать в роли полупроводников и использоваться для изготовления транзисторов (рис. 1.). Ожидается, что плотность размещения транзисторов будет в десять раз больше, чем в современных чипах, и они будут более экономичными, чем современные.

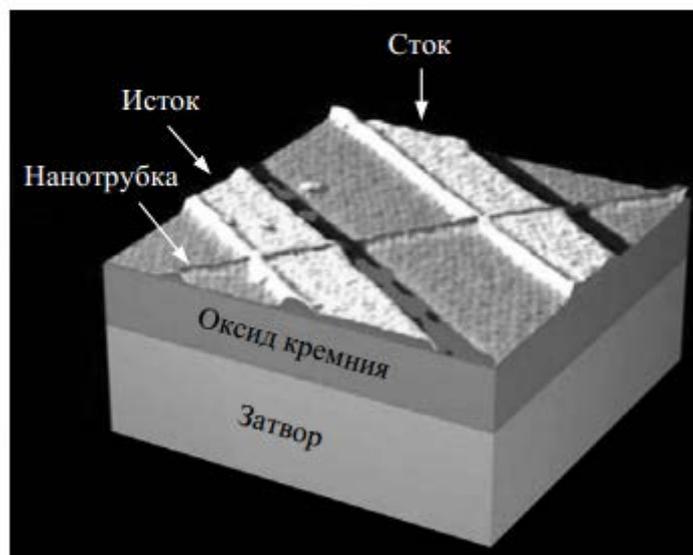
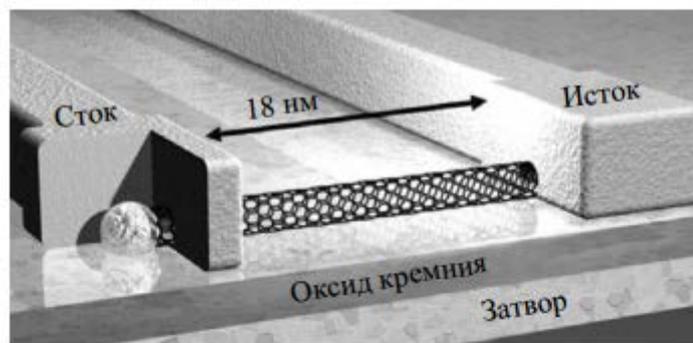


Рис.1. Транзисторы на основе нанотрубок

Свойства изолированных наночастиц и нанокристаллических

Развитая поверхность изолированных наночастиц дает большой вклад в их свойства. Неаддитивность термодинамических функций, связанная с вкладом границ раздела фаз и учитываемая введением поверхностного натяжения, приводит к размерным эффектам термодинамических величин. В случае наночастиц необходимо учитывать также зависимость поверхностного натяжения от размеров частиц. Влияние поверхностной энергии сказывается, в частности, на термодинамических условиях фазовых превращений. В наночастицах могут возникать фазы, которые не существуют в данном веществе в массивном состоянии. С уменьшением размера частиц вклад поверхности увеличивается. Поскольку поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной, следует, что для уменьшения полной энергии системы может оказаться более выгодной такая деформация кристалла, при которой поверхностная энергия будет уменьшаться. Подобное уменьшение может быть реализовано изменением кристаллической структуры наночастицы по сравнению с массивным образцом. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому для нанокристаллических частиц наиболее предпочтительны гранецентрированная кубическая (ГЦК) или гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структуры [1,2], что и наблюдается экспериментально.

Электроннографическое исследование [13] нанокристаллов ниобия, тантала, молибдена и вольфрама размером 5-10 нм показало, что они имеют ГЦК или ГПУ структуру, тогда как в обычном состоянии эти металлы имеют объемноцентрированную (ОЦК) решетку. В наночастицах бериллия и висмута найдены кубические фазы, хотя в массивном состоянии эти элементы имеют ГПУ решетку [14]. Массивные кристаллические образцы гадолиния, тербия и гольмия имеют ГПУ структуру. Авторы [15,16], изучавшие структуру частиц Gd, Tb и Ho размером от 110 до 24 нм, обнаружили в них следы ГЦК фазы и показали, что с уменьшением размеров частиц в них растет содержание ГЦК фазы и уменьшается содержание ГПУ фазы. В нанокристаллах Gd размером 24 нм ГПУ фаза, характерная для массивных образцов, вообще отсутствовала. Однако в [4] высказано сомнение в правильности выводов [15,16] о ГПУ-ГЦК переходе, так как наблюдавшиеся на рентгенограммах наночастиц Gd, Tb и Ho дифракционные отражения могли принадлежать низкотемпературным кубическим модификациям оксидов этих металлов. Уменьшение размера частиц некоторых элементов (Fe, Cr, Cd, Se) приводило к потере кристаллической и появлению аморфной структуры [14,17]. Особо следует остановиться на структуре кластеров — частиц, содержащих менее 10³ атомов. Многочисленные теоретические расчеты показали, что наряду с ГЦК структурой, характерной для массивного кристалла, кластеры могут иметь кристаллографическую симметрию, для которой характерны оси симметрии 5-го порядка [18-21]. Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому

росту энергии упругой деформации, которая пропорциональна объему; в результате в кластере большого размера увеличение упругой энергии превышает снижение поверхностной энергии, следствием чего является дестабилизация икосаэдрической структуры. Таким образом, существует некоторый критический размер, выше которого икосаэдрические структуры становятся менее стабильными, чем кубические или гексагональные, характерные для наночастиц размером более 10 нм.

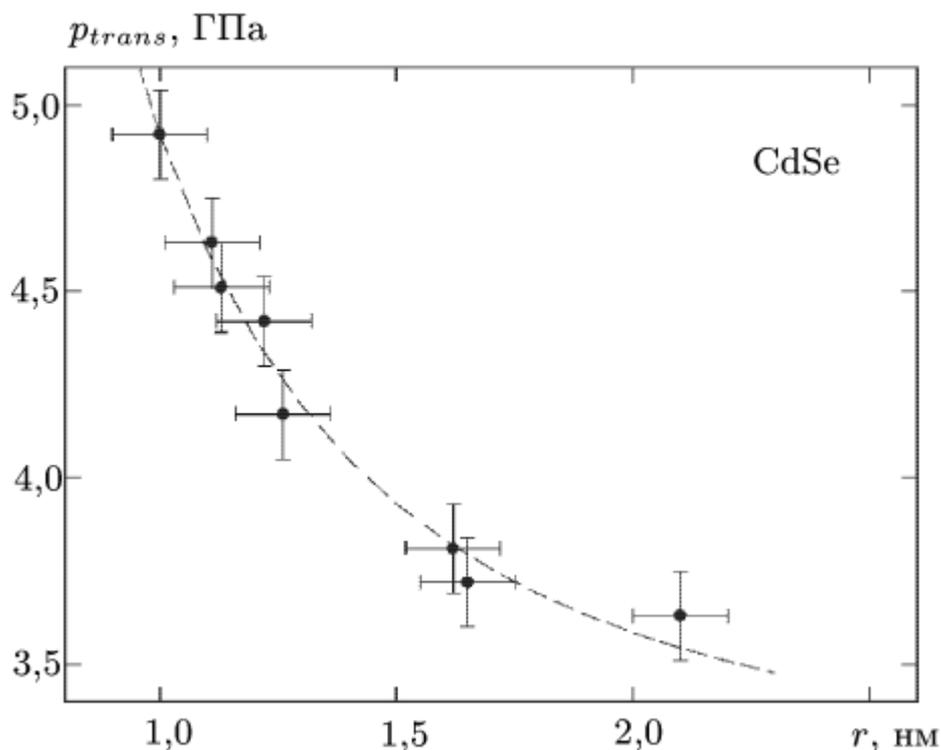


Рис.1. Зависимость гидростатического давления p_{trans} , необходимого для перехода наночастиц CdSe от гексагональной (типа вюртцита) к ГЦК структуре [22] от их размеров.

Приложение всестороннего гидростатического давления к наночастице также может приводить к уплотнению ее структуры. Действительно, под действием гидростатического давления нанокристалл CdSe, имеющий структуру вюртцита ZnS, приобретает ГЦК структуру [22]. При уменьшении размера наночастицы ее поверхностная энергия увеличивается, поэтому и давление, требуемое для изменения кристаллической структуры наночастицы, также должно расти. Такая зависимость давления от размеров наночастиц в коллоидных растворах наблюдалась, в частности, для CdSe [22] (рис. 1), CdS, Si и InP [23,24].

Литература:

1. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
2. Морохов И.Д., Петинов В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. // УФН. 1981. Т.133, № 4. С.653.

3. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.И. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
4. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
5. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
6. Ген М.Я., Петров Ю.И. // Успехи химии. 1969. Т.38, № 12. С.2249.
7. Богомолов В.Н. // УФН. 1978. Т.124, № 2. С.171.
8. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка, 1985.
9. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
10. Perenboom J., Wyder P., Meier F. // Phys. Rep. 1981. V.78, No 2. P.173.
11. Halperin W. // Rev. Modern Phys. 1986. V.58, No 3. P.533.
12. Нагаев Э.Л. // УФН. 1992. Т.162, № 9. С.47.
13. Гладких Н.Т., Хоткевич В.Н. //УФЖ. 1971. Т.16, № 9. С.1429.
14. Нот А. II Chem. and Eng. Rev. 1975. V.7, No 6. P.28.
15. Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петин В.И., Чижев П.Е. // ФНТ. 1975. Т.1, № 11. С.1407.
16. Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петров А.Е. и др. // ФТТ. 1976. Т.18, № 5. С.1394.
17. Fujime S. // Japan. J. Appl. Phys. 1966. V.5, No 11. P.1029.
18. Hoare M.R., Pal P. // J. Cryst. Growth. 1972. V.17, No 1. P.77.
19. Hoare M.R., Pal P.// Adv. Phys. 1971. V.20, No 84. P.161; 1975. V.24, No 5. P.645.
20. Hoare M.R., Pal P. //Nature - Phys. Sci. 1972. V.236, No 64. P.35.
21. Hoare M.R., McInnes J. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1976. V.61, Precipitation. P.12.
22. Tolbert S.H, Alivisatos A.P. // Science. 1994. V.265, No 5170. P.373.
23. Haase M., Alivisatos A.P. // J. Phys. Chem. 1992. V.96, No 16. P.6756.
24. Alivisatos A.P. //J. Phys. Chem. 1996. V.100, No 32. P.13226.

Углеродные нанотрубки

Нанотрубка– это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов (рис. 1.). Минерал графит имеет слоистую структуру. Каждый слой построен из гексагональных ячеек– шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой однослойные или многослойные полые наноскопические цилиндры диаметром от 0,5 нм.

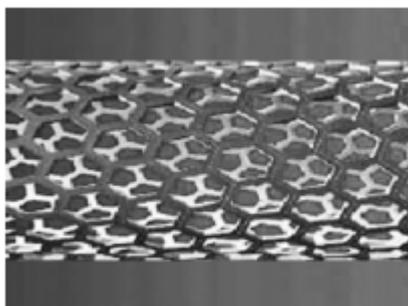


Рис.1. Одностенная УНТ

Если сворачивать трубки относительно различных направлений, то можно получать УНТ с принципиально различающейся структурой и, как следствие, с разными физическими свойствами.

Взаимная ориентация гексагональной сетки и оси нанотрубки определяется основной характеристикой нанотрубки, которая называется хиральностью. Направление сворачивания листа графена задается вектором C , который описывается набором целых чисел (n, m) являющихся его координатами в базисе локальных векторов a_1, a_2 т. е. $C = na_1 + ma_2$ как показано на рис. 2.

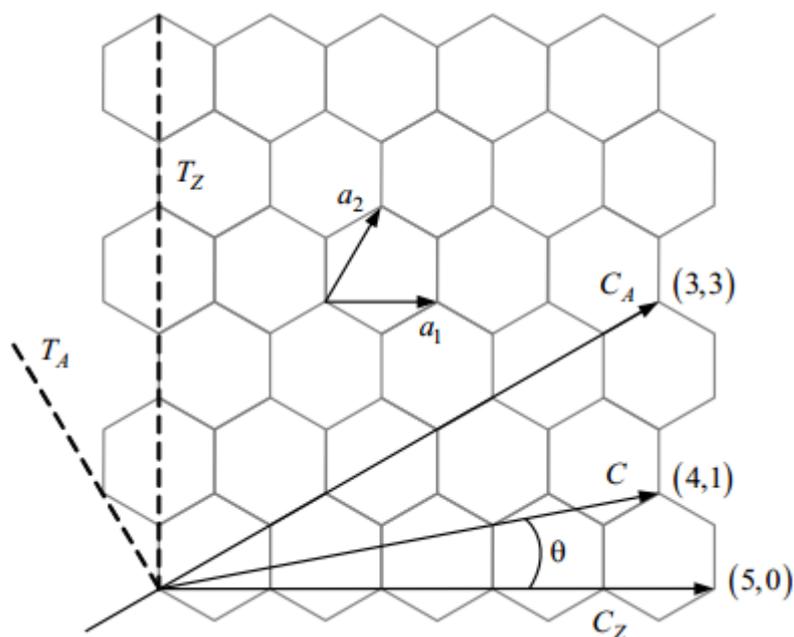


Рис.2. Углы хиральности

Ось УНТ перпендикулярна направлению сворачивания листа, т. е. вектору C . Диаметр УНТ определяется формулой:

$$D = \frac{|C|}{\pi} = \frac{a\sqrt{3}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

где $a = 0,142$ нм – расстояние между атомами в гексагональной ячейке.

Хиральность можно описать также с помощью угла хиральности, θ который задается как угол между векторами C и a_1 (рис.2.)

$$\theta = \arctg\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right) = \arccos\left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}\right).$$

Угол хиральности изменяется от 0° до 30° , и его предельным значениям соответствуют две особые конфигурации нанотрубок. Пунктирными линиями показаны направления оси УНТ для этих двух случаев. При $C_A = na_1$ получившаяся трубка будет характеризоваться числами $(n,0)$. Такие трубки принято называть зигзагообразными (zigzag) (рис. 1.92, а) в них ось трубки направлена параллельно одной из пар С–С-связей в шестиугольниках решетки. При $C_A = n(a_1+a_2)$ ось УНТ перпендикулярна одной из пар С–С-связей. Такие трубки называют кресельными (armchair) (рис. 3).

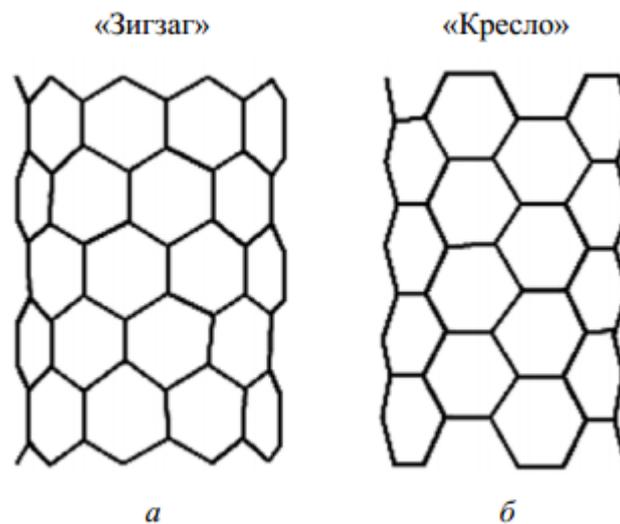


Рис.3. Зигзагообразные (а) и кресельные (б) УНТ

Основные термины

Нанотехнология — междисциплинарная область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющая дело с совокупностью теоретического обоснования, практических методов исследования, анализа и синтеза, а также методов производства и применения продуктов с заданной атомной структурой путём контролируемого манипулирования отдельными атомами и молекулами.

Наноинженерия (от **нано-** и **инженерия**) — научно-практическая деятельность человека по конструированию, изготовлению и применению наноразмерных (наноструктурированных) объектов или структур, а также объектов или структур, созданных методами нанотехнологий.

Наноматериалы — материалы, созданные с использованием наночастиц и/или посредством нанотехнологий, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале. К наноматериалам относят объекты, один из характерных размеров которых лежит в интервале от 1 до 100 нм^[1].

Выделяют следующие виды наноматериалов

1. **Наночастица** (англ. *nanoparticle*) — изолированный твёрдофазный объект, имеющий отчётливо выраженную границу с окружающей средой, размеры которого во всех трех измерениях составляют от 1 до 100 нм^[1].
2. **Нанотрубка**, иначе тубулярная наноструктура; нанотрубулен (англ. *nanotube*) — топологическая форма наночастиц в виде полого наностержня.
3. **Нанодисперсия, наноэмульсия** или **наножидкость** — это жидкость, содержащая частицы и агломераты частиц с характерным размером 0,1—100 нм. Такие жидкости представляют собой коллоидные растворы наночастиц в жидком растворителе^[1]. Вследствие малых размеров включений такие системы обладают особыми физикохимическими свойствами. На долю поверхности в них приходится до 50 % всего вещества. Обладают повышенной поверхностной энергией в связи с большим количеством атомов находящихся в возбуждённом состоянии и имеющем не менее одного свободного электрона на внешнем энергетическом уровне.

По количеству измерений выделяют:

1. Квантовые точки- нуль-мерные структуры в которых движение носителей зарядов ограничено во всех трех направлениях. В каждом из трех направлений энергия электрона оказывается квантованной.
2. квантовые шнуры- одномерные структуры. Имеют два измерения в нанометровом масштабе. Носители заряда могут двигаться вдоль оси шнура.
3. Квантовые пленки- двумерные структуры в которых квантованное ограничение действует в одном направлении.