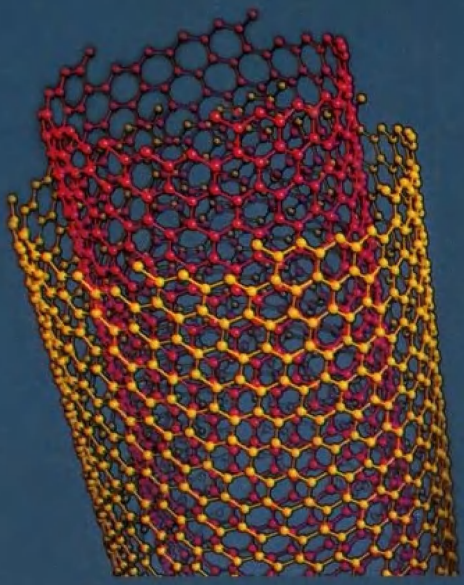
А.И. ГУСЕВ

НАНОМАТЕРИАЛЫ СТРУКТУРЫ ТЕХНОЛОГИИ



УДК 539.21: 541.182: [548.4+548.7]
ББК 22.37
Г 96

Гусев А. И. **Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 416 с. — ISBN 5-9221-0582-5.

Систематически излагается современное состояние исследований нанокристаллических материалов. Обобщены экспериментальные результаты по влиянию нанокристаллического состояния на микроструктуру и механические, теплофизические, оптические, магнитные свойства металлов, сплавов и твердофазных соединений. Рассмотрены основные методы получения изолированных наночастиц, ультрадисперсных порошков и компактных нанокристаллических материалов. Подробно обсуждены размерные эффекты в изолированных наночастицах и компактных нанокристаллических материалах, показана важная роль границ раздела в формировании структуры и свойств компактных наноматериалов. Проведен анализ модельных представлений, объясняющих особенности строения и аномальные свойства веществ в нанокристаллическом состоянии.

Для специалистов в области физики твердого тела, физической химии, химии твердого тела, материаловедения, для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Табл. 12. Ил. 138. Библиогр. 1173 назв.

© ФИЗМАТЛИТ, 2005
© А. И. Гусев, 2005

ISBN 5-9221-0582-5

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных обозначений 5
Предисловие 7
Введение 12
Литература к введению 40

Глава 1. **Методы синтеза нанокристаллических порошков** 46
1.1. Газофазный синтез (конденсация паров) 46
1.2. Плазмохимический синтез 53
1.3. Осаждение из коллоидных растворов 64
1.4. Термическое разложение и восстановление 70
1.5. Механосинтез 73
1.6. Детонационный синтез и электровзрыв 81
1.7. Упорядочение нестехиометрических соединений 86
1.8. Синтез высокодисперсных оксидов в жидких металлах 97
1.9. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез 98
Литература к главе 1 100

Глава 2. **Получение компактных нанокристаллических материалов** 112
2.1. Компактирование нанопорошков 113
2.2. Осаждение на подложку 126
2.3. Кристаллизация аморфных сплавов 130
2.4. Интенсивная пластическая деформация 133
2.5. Превращения беспорядок–порядок 139
Литература к главе 2 148

Глава 3. **Методы определения размеров малых частиц** 157
3.1. Электронная микроскопия 158
3.2. Дифракционный метод 166
3.3. Суперпарамагнетизм, седиментация, фотонная корреляционная спектроскопия, газовая адсорбция и газовая фильтрация 188
Литература к главе 3 195

Глава 4. **Свойства изолированных наночастиц и нанокристаллических порошков** . . . 200
4.1. Структурные и фазовые превращения . . . 200
4.2. Период решётки . . . 212
4.3. Фононный спектр и теплоёмкость . . . 218
4.4. Магнитные свойства . . . 228
4.5. Оптические свойства . . . 243
Литература к главе 4 . . . 249

Глава 5. **Микроструктура компактных нанокристаллических материалов** . . . 264
5.1. Границы раздела в компактированных наноматериалах . . . 264
5.2. Исследование наноматериалов методом аннигиляции позитронов . . . 270
5.3. Особенности структуры субмикрокристаллических металлов . . . 293
5.4. Наноструктура неупорядоченных систем . . . 302
Литература к главе 5 . . . 307

Глава 6. **Влияние размера зёрен и границ раздела на свойства компактных наноматериалов** . . . 317
6.1. Аномалии механического поведения . . . 317
6.2. Тепловые и электрические свойства . . . 332
6.3. Магнитные свойства . . . 343
Литература к главе 6 . . . 359

Глава 7. **Нанотехнологии** . . . 370
7.1. Литография . . . 371
7.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия . . . 379
7.3. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия . . . 386
Литература к главе 7 . . . 390
Заключение . . . 393
Литература к заключению . . . 398
Именной указатель . . . 401
Предметный указатель . . . 403
Annotation . . . 411

Список основных обозначений

a_{B1} — постоянная решётки (период) кубической элементарной ячейки со структурой $B1$;

c — концентрация;

C_p, C_V — теплоёмкость при постоянном давлении и постоянном объеме;

D, $\langle D \rangle$ — размер или средний размер (диаметр) частицы (зерна, кристаллита, домена);

D_{dif} — коэффициент диффузии;

E — модуль упругости;

E_{F} — энергия Ферми;

FWHM — полная ширина на половине высоты (full line width at half maximum);

$g(\omega), g(\nu)$ — функция распределения частот;

G — модуль сдвига;

h, k, l — кристаллографические индексы Миллера;

h, $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка;

H_{c} — коэрцитивная сила;

H_V — микротвердость;

I — относительная интенсивность;

k_{B} — постоянная Больцмана;

K_{hkl} — постоянная Шеррера;

m_0 — масса свободного электрона;

m^*, m_{e} — эффективная масса электрона;

m_{h} — эффективные массы дырки;

N_{A} — число Авогадро;

$N(E_{\mathrm{F}})$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми;

p — давление;

r_{ex} — боровский радиус экситона;

R — газовая постоянная;

$R(\vartheta)$ — угловая функция разрешения;

S_{sp} — удельная поверхность;

t — время;

T — температура;
T_b — температура блокирования;
T_C — температура Кюри;
T_{melt} — температура плавления;
T_{tr} — температура фазового превращения (перехода);
v_F — скорость электрона с энергией Ферми;
V_b — объём блокирования;
y — относительное содержание атомов внедрения X в нестехиометрическом соединении MX_y;
β — уширение дифракционного отражения;
β_d — уширение, обусловленное деформациями и микроискажениями решётки (деформационное уширение);
β_h — уширение, обусловленное негомогенностью;
β_s — уширение, обусловленное малым размером частиц (размерное уширение);
γ_e — коэффициент электронной теплоемкости;
$\varepsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость;
$\zeta(m)$ — дзета-функция Римана;
η — вязкость (сдвиговая вязкость жидкости);
ϑ — угол дифракции;
ϑ_D — характеристическая температура Дебая;
$\varkappa_T$ — изотермическая сжимаемость;
λ — длина волны излучения;
λ^* — нормированная скорость аннигиляции позитронов;
μ — химический потенциал;
μ_B — магнетон Бора;
μ_p — магнитная проницаемость;
ρ — плотность;
σ — поверхностное натяжение;
σ_g — дисперсия;
τ— время жизни позитронов;
τ_r — время релаксации;
χ — магнитная восприимчивость;
ω_p — плазменная частота.

"Tell all the Truth but tell it slant —
Success in Circuit lies
Too bright for our infirm Delight
The Truth's superb surprise"

After Emily Dickinson, 1868.

"Всю правду скажи, но скажи ее — вкось.
На подступах сделай круг.
Слишком жгуч внезапной Истины луч.
Восход к ней слишком крут."

(Эмили Дикинсон, перевод В. Н. Марковой)

Предисловие

В 1998 году в Екатеринбурге была опубликована монография — А. И. Гусев "Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства" (Екатеринбург: УрО РАН, 1998). Монография стала первым в российской и одним из первых в мировой литературе обобщением экспериментальных результатов и теоретических представлений о строении и свойствах не только дисперсного, но и компактного твёрдого тела с нанометровым размером частиц, зёрен, кристаллитов или других элементов микроструктуры. Она вызвала большой интерес и стала библиографической редкостью не только для читателей, но и для большинства научных и технических библиотек сразу после выхода в свет. Более чем в десяти технических университетах России эта книга используется как основа лекционного курса "Нанокристаллические материалы" для студентов, специализирующихся в современном материаловедении. Поэтому уже в 2000-м, а затем в 2001-м годах издательство "ФИЗМАТЛИТ" (Москва) дважды публиковало дополненный вариант этой книги, подготовленный А. И. Гусевым и А. А. Ремпелем и названный "Нанокристаллические материалы".

Почти сразу после публикации монография А. И. Гусева "Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства" (1998) стала известна за рубежом и уже в 1999 году поступили первые предложения

об издании её английского варианта за границей. Одновременно стали поступать предложения о подготовке статей по наноструктурированным веществам и материалам для различных англоязычных энциклопедий. Сегодня, когда автор пишет предисловие, часть этих предложений уже реализована — в Англии в издательстве Cambridge International Science Publishing вышла монография — Gusev A. L., Rempel A. A. "Nanocrystalline Materials", опубликована "Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology" в 5 томах, с обзорной статьей автора по наноматериалам.

Предлагаемая вниманию читателей новая монография — А. И. Гусев "Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии", — существенно отличается от предыдущих книг, опубликованных А. И. Гусевым как в России, так и за границей. Она полностью обновлена, вдвое больше по объёму текста и числу рисунков, в ней появились новые главы, посвященные методам определения размеров малых частиц и современным нанотехнологиям, она содержит гораздо более богатую и, что особенно важно, очень современную библиографию. Монография посвящена одной из самых актуальных современных научных проблем, лежащей на стыке материаловедения, физики и химии твёрдого тела, — нанокристаллическому состоянию вещества. Можно ожидать, что публикация монографии в ее новом, расширенном варианте даст возможность познакомиться с ней гораздо более широкому кругу исследователей и инженеров, занимающихся получением и применением нанокристаллических материалов.

До сих пор основная масса научной информации по нанокристаллическому состоянию вещества публикуется в различных научных журналах, в материалах конференций и в сборниках статей. В этой книге я попытался познакомить заинтересованного читателя с сотнями оригинальных исследований по нанокристаллическому состоянию, сгруппировать их по изучаемым материалам и свойствам, выявить общее и частное в результатах этих работ, заострить внимание на самых интересных и практически важных эффектах наносостояния.

Особые физические свойства малых частиц давно, хотя и неосознанно, использовались людьми. Примерами могут служить изготовленные еще в древнем Египте образцы цветных стекол, окрашенные коллоидными частицами металлов, или применявшиеся в разные исторические эпохи красящие пигменты. Первым научным упоминанием малых частиц является, по-видимому, открытое в 1827 году шотландским ботаником Р. Броуном беспорядочное движение частиц цветочной пыльцы, взвешенных в жидкости. Статья об этом микроскопическом наблюдении (R. Brown. Philosoph. Mag. **4**, 161 (1828)), опубликованная в 1828 году, положила начало многим исследованиям. Обнаруженное явление было названо броуновским движением. Теория броуновского движения, развитая независимо А. Эйнштейном и М. Смолуховским в начале XX века, является основой одного из экспериментальных методов определения размеров малых частиц. Рассеяние света водными

коллоидными растворами и стеклами в период 1850-1860 годов изучал М. Фарадей.

Фактически началом изучения наноструктурного состояния вещества явились исследования в области коллоидной химии, достаточно широко проводившиеся уже с середины XIX века. В начале XX века значительный вклад в экспериментальное подтверждение теории броуновского движения, в развитие коллоидной химии и исследование дисперсных веществ, в определение размеров коллоидных частиц внес шведский ученый Т. Сведберг. В 1919 году он создал метод выделения коллоидных частиц из растворов с помощью ультрацентрифуги. В 1926 году за работы в области дисперсных систем Т. Сведбергу была присуждена Нобелевская премия по химии.

В XX веке стали интенсивно развиваться исследования гетерогенного катализа, ультрадисперсных порошков и тонких плёнок. В таких исследованиях естественно возникал вопрос о влиянии малого размера изучаемых объектов на их свойства. В настоящее время к наноструктурным материалам относят нанопорошки металлов, сплавов, интерметаллидов, оксидов, карбидов, нитридов, боридов и эти же вещества в компактном (bulk) состоянии с зёрнами нанометрового размера, а также нанополимеры, углеродные наноструктуры, нанопористые материалы, нанокомпозиты, биологические наноматериалы. Создание наноматериалов непосредственно связано с разработкой и применением нанотехнологий. Изучение наноматериалов выявило немало пробелов в фундаментальных знаниях о природе нанокристаллического состояния, его стабильности при различных условиях. В целом область наноматериалов и нанотехнологий очень широка и не имеет четких очертаний.

Особые строение и свойства малых атомных агрегаций представляют значительный научный и прикладной интерес, так как являются промежуточными между строением и свойствами изолированных атомов и массивного (объёмного) твёрдого тела. Однако вопрос о том, как быстро нарастает и на каком этапе объединения атомов завершается формирование того или иного свойства массивного кристалла, до сих пор не решен. Не вполне ясно, каковы и как могут быть разделены вклады поверхностных (связанных с границами раздела) и объёмных (связанных с размером частиц) эффектов в свойства наноматериалов. Длительное время исследования в этом направлении проводились на изолированных кластерах, содержащих от двух атомов до нескольких сотен, на малых частицах с размером более 1 нм и на ультрадисперсных порошках. Переход от свойств изолированных наночастиц к свойствам массивных кристаллических веществ оставался белым пятном, так как отсутствовало промежуточное звено — компактное твёрдое тело с зёрнами нанометрового размера. Лишь после 1985 года, когда были созданы методы получения компактных нанокристаллических веществ, началось интенсивное заполнение отмеченного пробела в знаниях о твёрдом теле.

Научный интерес к нанокристаллическому состоянию твёрдого тела в дисперсном или компактном виде связан прежде всего с ожиданием различных размерных эффектов в свойствах наночастиц и нанокристаллитов, размеры которых соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб того или иного физического явления или характерная длина, фигурирующие в теоретическом описании какого-либо свойства или процесса (например, длина свободного пробега электронов, длина когерентности в сверхпроводниках, длина волны упругих колебаний, размер экситона в полупроводниках, размер магнитного домена в ферромагнетиках и т. д.).

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Сущность нанотехнологии состоит в возможности работать на атомном и молекулярном уровне, в масштабе длин 1–100 нм, для того, чтобы создавать и использовать материалы и устройства, имеющие новые свойства и функции благодаря малой шкале их структуры. Таким образом, термин "нанотехнология" относится к размерам именно структурных элементов. Уже сегодня нанопродукты играют важную роль почти во всех отраслях индустрии. Сфера их применения огромна – более эффективные катализаторы, плёнки для микроэлектроники, новые магнитные материалы, защитные покрытия, наносимые на металлы, пластмассу и стекло. В ближайшие десятилетия наноструктурные объекты будут функционировать в биологических объектах, найдут применение в медицине. Наиболее ярко успехи нанотехнологии могут проявиться в электронике и компьютерной технике благодаря дальнейшей миниатюризации электронных устройств и созданию нанотранзисторов.

В содержании монографии автор постарался учесть как чисто научный, фундаментальный интерес к проблеме наносостояния как особого неравновесного состояния вещества, так и некоторые прикладные аспекты этой проблемы, существенно важные для материаловедения и практического применения наноматериалов.

Выполненный в книге совместный анализ структуры и свойств изолированных наночастиц и нанопорошков, с одной стороны, и компактных наноматериалов, с другой стороны, показывает, что в целом уровень теоретического понимания и объяснения строения и свойств изолированных наночастиц заметно выше по сравнению с компактными нанокристаллическими материалами. Это, несомненно, следствие гораздо более длительного (практически с начала XX века) изучения высокодисперсных систем и нанокластеров по сравнению с компактными наноматериалами, которые стали объектом исследования лишь в последние 10–15 лет.

Монография в предельно концентрированном виде включает в себя большую часть принципиально важной информации о нанокристаллическом состоянии твёрдого тела. При её написании было использовано большое число оригинальных исследований, начиная с 1828 года и вплоть до 2003 года включительно. Особенно трудно было найти подлинники работ, опубликованных в период с начала XIX века по 1920–1925 гг. такими выдающимися учеными как Р. Броун, М. Фарадей, У. Томсон, А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Т. Сведберг и другими. Обычно этих ученых либо просто упоминают в тексте, либо дают ссылку на работы, которых не читали. Между тем подлинные тексты классиков науки чрезвычайно интересны именно как научные сочинения, а не только в историческом плане. Теперь, имея точные ссылки, любознательный читатель сможет найти эти работы сам и с восхищением и удовольствием прочесть их. Всего книга содержит почти 1200 ссылок на литературные источники, причем более 80% всех ссылок дано на работы, выполненные после 1988 года. Таким образом, монография действительно отражает современное состояние исследований нанокристаллического состояния твёрдого тела. Она будет полезна и интересна для широкого круга специалистов в области физики конденсированного состояния, химии твёрдого тела, физической химии и материаловедения.

Является ли эта книга законченной? Наверно, нет. Ни одну книгу нельзя закончить, можно только прекратить работу над ней. Действительно, редко бывает день, когда не возникает желания дополнить текст только что опубликованными результатами, что-то уточнить, сократить или расширить, добавить новый рисунок. Возможно, пройдет несколько лет и автор попытается познакомить читателей с новыми научными идеями и результатами, которые позволяют более глубоко понять природу нанокристаллического состояния.

Я признателен своему коллеге профессору А. А. Ремпелю, вместе с которым написаны разделы 3.2 (дифракционное определение размеров малых частиц), и 6.3 (магнитные свойства компактных наноматериалов), а раздел 5.2 (электронно-позитронная аннигиляция) почти полностью написан им. Многие советы и замечания А. А. Ремпеля по мере возможности были учтены при подготовке монографии.

Я посвящаю эту книгу своим родителям, Александре Афанасьевне и Ивану Артемьевичу Гусевым, которых уже нет со мной.

А. И. Гусев
Екатеринбург, 2005

"...And freely men confess that this world's spent,
When in the planets and the firmament
They seek so many new; they see that this
Is crumbled out again to his atomies.

'Tis all in pieces, all coherence gone,
All just supply, and all relation ..."

After John Donne
(An Anatomy of the World, 1611)

"...И в сфере звезд, и в облике планет
На атомы Вселенная крошится,
Все связи рвутся, все в куски дробится,
Основы расшатались, и сейчас
Все стало относительным для нас ..."

Джон Донн. Анатомия мира, 1611.
(перевод Б. В. Томашевского)

Введение

Проблема получения объёмных (bulk) сверхмелкозернистых материалов и тонкодисперсных порошков металлов, сплавов и соединений, предназначенных для различных областей техники, давно обсуждается в литературе. Объёмные сверхмелкозернистые материалы можно получать непосредственно из объёмных крупнозернистых и аморфных материалов или же методами порошковой технологии (включая компактирование (прессование) и спекание) из тонкодисперсных порошков. В последние десятилетия интерес к методам получения сверхмелкозернистых объёмных и дисперсных материалов существенно вырос, так как обнаружилось (в первую очередь, на металлах), что уменьшение размера структурных элементов (частиц, кристаллитов, зёрен) ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению свойств [1–25]. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зёрен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зёрен менее 10 нм. Изучение свойств сверхмелкозернистых материалов требует учёта не только их

состава и структуры, но и дисперсности. Поликристаллические сверхмелкозернистые материалы со средним размером зёрен от 300 до 40 нм называют обычно субмикрокристаллическими, а со средним размером зёрен менее 40 нм — нанокристаллическими. Условная классификация материалов по размеру D частиц (зёрен) показана на рис. 1.

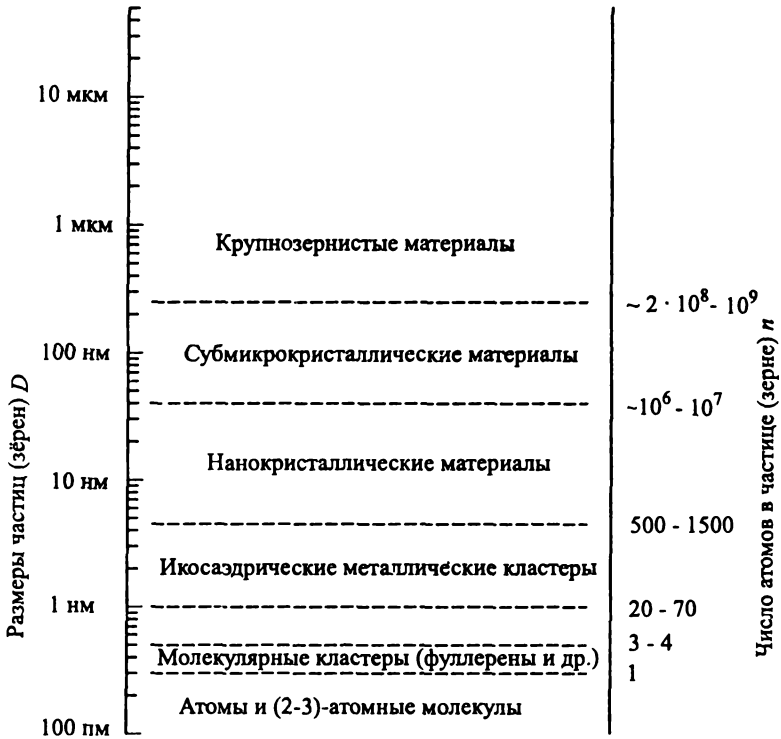


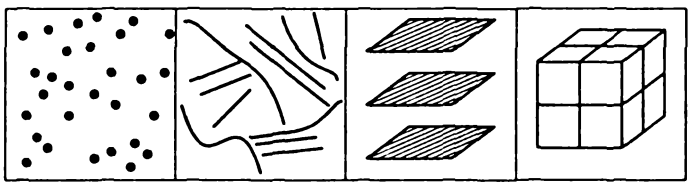
Рис. 1 Классификация веществ и материалов по размеру D частиц (зёрен)

Термин "нано" происходит от греческого слова "нанос" (карлик) и соответствует одной миллиардной части единицы. Таким образом, нанотехнологии и науки о наноструктурах и наноматериалах имеют дело с объектами конденсированного вещества размером от 1 до 100 нм.

Для того, чтобы нагляднее представить место наноматериалов в окружающем мире, можно сравнить Вселенную, Солнце и наночастицу размером 10 нм = 10^{-8} м. В настоящее время размер наблюдаемой Вселенной оценивается примерно в 10–20 миллиардов световых лет или $\sim(1-2)\cdot10^{26}$ м, а диаметр Солнца составляет $\sim1{,}4\cdot10^{9}$ м. Сравнение показывает, что наночастица во столько же раз меньше Солнца, во сколько раз Солнце меньше Вселенной.

Наноматериалы можно классифицировать также по геометрической форме и размерности структурных элементов, из которых они состоят.

Основными типами нанокристаллических материалов по размерности являются кластерные материалы, волоконные материалы, плёнки и многослойные материалы, а также поликристаллические материалы, зёрна которых имеют сравнимые размеры во всех трех направлениях (рис. 2). В этой книге в основном будут обсуждаться методы получения, структура и свойства объёмных (в англоязычной литературе их называют "bulk") и дисперсных веществ и материалов с размером частиц от 5 до 200–300 нм, т.е. нанокристаллических и субмикрокристаллических.



Кластеры (0 D) | Нанотрубки, волокна и прутки (1 D) | Плёнки и слои (2 D) | Поликристаллы (3 D)

Рис. 2. Типы нанокристаллических материалов: $0D$ — (нульмерные) кластеры; $1D$ — (одномерные) нанотрубки, волокна и прутки; $2D$ — (двумерные) плёнки и слои; $3D$ — (трехмерные) поликристаллы

Малые атомные агрегации (кластеры) являются промежуточным звеном между изолированными атомами и молекулами, с одной стороны, и массивным (объёмным) твёрдым телом, с другой стороны. Переход от дискретного электронного энергетического спектра, свойственного отдельным атомам и молекулам, к зонному электронному энергетическому спектру, характерному для твёрдого тела, происходит через кластеры. Отличительной чертой кластеров является немонотонная зависимость свойств от количества атомов в кластере. В нанокристаллических дисперсных и объёмных материалах такая зависимость свойств отсутствует, но появляется зависимость свойств от размера частиц (зёрен, кристаллитов). Кластер представляет собой группу из небольшого (счетного) и, в общем случае, переменного числа взаимодействующих атомов (ионов, молекул). Ясно, что минимальное число атомов в кластере равно двум. Верхней границе кластера соответствует такое число атомов, когда добавление еще одного атома уже не меняет свойства кластера, так как переход количественных изменений в качественные уже закончился. Положение верхней границы кластера неоднозначно, но с химической точки зрения большая часть изменений заканчивается, когда число атомов в группе не превышает 1–2 тысячи. Верхнюю границу размеров кластера можно рассматривать как границу между кластером и изолированной наночастицей.

Переход от свойств изолированных наночастиц к свойствам объёмных (массивных) кристаллических веществ в течение многих десятилетий оставался белым пятном, так как отсутствовало промежуточное звено — компактное твёрдое тело с зёрнами нанометрового размера. Лишь после 1985 года, когда были созданы методы получения компактных нанокристаллических веществ, началось интенсивное заполнение отмеченного пробела в знаниях о твёрдом теле. Однако вопрос о том, как быстро нарастает и на каком этапе объединения атомов завершается формирование того или иного свойства массивного кристалла, до сих пор не решен. Не вполне ясно, каковы и как могут быть разделены вклады поверхностных (связанных с границами раздела) и объёмных (связанных с размером частиц) эффектов в свойства наноматериалов. Длительное время исследования в этом направлении проводились на изолированных кластерах, содержащих от двух атомов до нескольких сотен, малых частицах с размером более 1 нм и ультрадисперсных порошках. Структуру и свойства объёмных нанокристаллических веществ и материалов стали изучать только после 1985 года.

Для исследователя и инженера, привыкших работать с традиционными веществами и материалами, элементы микроструктуры которых имеют размеры около микрометра и больше, первая встреча с наноматериалами вызывает, как минимум, удивление. Это удивление сродни тому, которое испытывает человек, впервые увидевший здания, построенные в суперсовременном стиле — вместо привычных прямых линий и углов искривленные плоскости и сложные ломаные контуры (рис. 3). Но через некоторое время становится понятно, что жить в таком необычном здании можно и даже интересно. То же самое относится к нанокристаллическому состоянию — оно необычно, но с ним можно и интересно работать.

В конце декабря 1959 года Р. Фейнман, выступая с лекцией на рождественском обеде в Калифорнийском технологическом институте, обратил внимание на проблему контроля и управления строением вещества в интервале очень малых размеров как на малоизученную, но очень перспективную область физики [26] и науки в целом. В частности, он отметил, что "научившись регулировать и контролировать структуры на атомном уровне, мы получим материалы с совершенно неожиданными свойствами и обнаружим совершенно необычные эффекты. ...Развитие техники манипуляции на атомарном уровне позволит решить многие проблемы...".

Технику манипуляции на атомарном уровне сейчас называют нанотехнологией. Термин "нанотехнология" впервые был введен японским профессором Норио Танигучи (Norio Taniguchi) в его докладе "Основные принципы нанотехнологии" (On the Basic Concept of Nanotechnology) на международной конференции "International Conference on Precision Engineering", в Токио в 1974 году. Первоначально слово "нанотехнология" означало комплекс процессов, обеспечивающих высокоточную обработку поверхности с использованием сверхтонкого

Рис. 3. При первой встрече наноматериалы вызывают такое же удивление, как эти необычные здания, построенные по проекту архитектора Ф. О'Гери (F. O'Gehry) в Дюссельдорфе (Германия)

травления, нанесения плёнок, высокоэнергетических электронных, фотонных и ионных пучков. В настоящее время термин "нанотехнология" используется в широком смысле, охватывая и объединяя технологические процессы и системы машин и механизмов, способные выполнять сверхточные операции в масштабе нескольких нанометров. Различные методы нанотехнологии получили наибольшее развитие и применение в микроэлектронике.

Первые средства для нанотехнологии были изобретены в Цюрихе и Рюмликоне, в швейцарских лабораториях фирмы IBM. В 1981 году появился сканирующий (растровый) туннельный микроскоп, предназначенный для изучения атомной и молекулярной структуры поверхности проводящих веществ. Результаты его применения были описаны в статье [27], опубликованной в 1982 г. Четыре года спустя, в 1986 г., его создатели Г. Бинниг и Х. Рорер получили Нобелевскую премию по физике. Однако множество трудностей, усложнявших исследование образцов в сканирующем туннельном микроскопе, побудили тех же авторов к 1986 году разработать атомно-силовой микроскоп [28]. Одно из основных преимуществ атомно-силового микроскопа — возможность работы с непроводящими объектами. Сканирующий туннельный и атомно-силовой микроскопы и очень похожий на них сканирующий проектор электронно-лучевой литографии стали первым реальным воплощением фейнмановской машины для манипуляций на атомарном уровне.

Практически в тот же период (1982–1985 гг.) немецкий профессор Г. Гляйтер [1, 2, 5] предложил концепцию наноструктуры твёрдого тела и практически реализовал способ получения компактных материалов с зёрнами (кристаллитами) нанометрового размера. Начиная с этого времени компактные и дисперсные материалы, состоящие из нанометровых частиц, стали называть нанокристаллическими. Возникший большой интерес к наноматериалам был вызван возможностью значительного изменения их свойств при уменьшении размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины.

Таким образом, первая половина 80-х годов XX века стала началом как интенсивных исследований и применения нанокристаллических веществ, так и быстрого распространения нанотехнологий.

Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. Примерами могут служить широко применяемые аэрозоли, красящие пигменты, получение цветных стекол благодаря окрашиванию их коллоидными частицами металлов.

Суспензии металлических наночастиц (обычно железа или его сплавов) размером от 30 нм до 1–2 мкм используются как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы.

Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы. Нитевидные монокристаллы (усы) и поликристаллы (волокна) обладают очень высокой прочностью — например, усы графита имеют прочность ~24,5 ГПа или в 10 раз выше, чем прочность стальной проволоки. Благодаря этому они используются в качестве наполнителей легких композиционных материалов аэрокосмического применения. Углеродные волокна и усы графита — достаточно толстые (около 1–10 мкм) и не являются наноматериалами, но их получение и применение было первым шагом на пути к созданию углеродных наноматериалов. После обнаружения в 1984–1985 гг. новой аллотропной модификации углерода — сферических фуллеренов C_{60} и C_{70} [29, 30] возник вопрос о получении других топологических форм углеродных наночастиц. В качестве одной из возможных форм углеродных наночастиц была предложена, в частности, квазиодномерная трубчатая структура [31], которую стали называть нанотрубкой. Нанотрубки образуются в результате свёртывания базисных плоскостей (0001) гексагональной решётки графита и могут быть однослойными и многослойными. Действительно, в 1991 и последующих годах XX века удалось экспериментально обнаружить квазиодномерные трубчатые структуры углерода — углеродные нанотрубки [32–34]. На рис. 4 показана компьютерная графическая модель двухслойной углеродной нанотрубки, а на рис. 5 — экспериментально наблюдаемые нанотрубки [35].

ГАЗР ПОЛЬСКА

Впервые углеродные нанотрубки диаметром $D \geqslant 5$ нм, включающие от 2 до 50 коаксиальных трубок, наблюдали методом просвечивающей электронной микроскопии в конденсате при электродуговом разряде между графитовыми электродами [32]. Результаты по моделированию структуры и электронных свойств углеродных нанотрубок обобщены в работе [36]. Углеродные нанотрубки обладают высокой механической прочностью и могут использоваться для создания высокопрочных композитов. Предполагается, что нанотрубки будут применяться для создания различных механических наноустройств [37] и как наноинденторы при измерении микротвёрдости. Углеродные нанотрубки, в зависимости от типа геликоидального упорядочения атомов углерода в их стенках, имеют полупроводниковую или металлическую проводимость. Благодаря этому их применяют как проводящие элементы в электронных нанотехнологиях. В атомно-силовых микроскопах углеродные нанотрубки используют вместо металлического зонда [38]. Соединяя

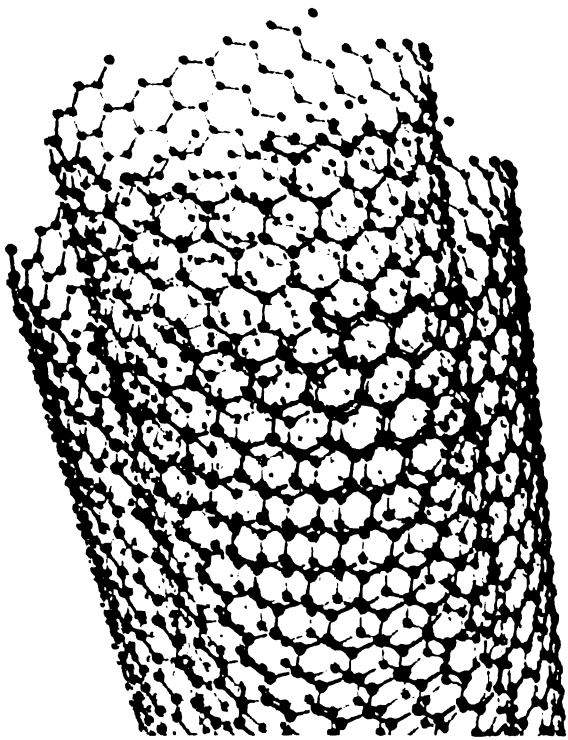


Рис. 4. Компьютерная графическая модель двухслойной углеродной нанотрубки со спиральным (геликоидальным) распределением гексагонов C_6 (шестиугольных колец атомов углерода) [35]

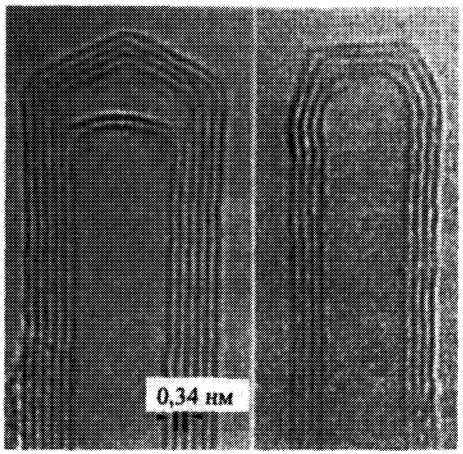


Рис. 5. Многослойные углеродные нанотрубки [35]

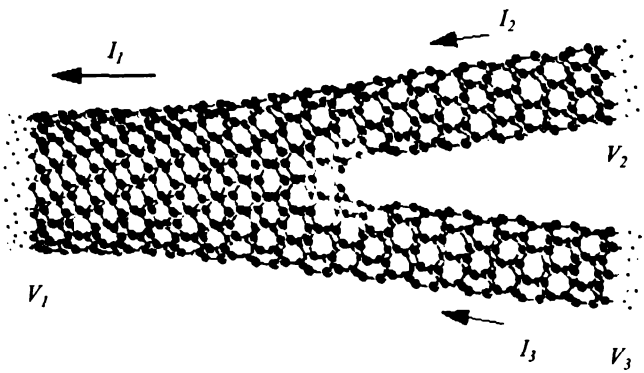


Рис. 6. Модель углеродной Y-нанотрубки

углеродные нанотрубки, можно получать множество структур с отличающимися свойствами. Синтез таких структур важен для электронной техники. Т-образно соединенные нанотрубки, которые могут работать как контактное устройство, получили в работе [39]. Авторы [40, 41] вырастили углеродные нанотрубки в форме двузубой вилки (рис. 6); такая конструкция получила название Y-соединенная углеродная нанотрубка (Y-junction carbon nanotube). Синтез осуществляли методом

химического осаждения из газовой фазы (CVD): при температуре 920 K проводили пиролиз ацетилена с последующим ростом Y-нанотрубок в ветвящихся наноканалах алюминиевой матрицы. На стенки и дно наноканалов наносили кобальт, являющийся катализатором роста. Ствол полученных Y-нанотрубок имел диаметр около 60 нм, диаметр ветвей составлял ~40 нм. Авторы [42] получили углеродные Y-нанотрубки пиролизом органометаллических прекурсоров. Благодаря дефектной структуре в месте соединения зубцов Y-нанотрубка пропускает электрический ток только в одном направлении, т.е. работает как диод [41]. Если дополнительно к одному зубцу Y-нанотрубки приложить управляющее напряжение, то она работает как стабилизатор тока. Возможность управления током открывает перспективы для применения Y-нанотрубок в электронике.

Недавно группа американских исследователей-материаловедов (Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, USA) предложила метод контролируемого роста углеродных нанотрубок на подложке, покрытой слоем SiO_2 [43]. Образцы Si/SiO_2 были изготовлены методом фотолитографии и затем подвергнуты комбинированному влажному и сухому травлению так, чтобы создать островки SiO_2, расположенные определенным образом. Затем в газовой смеси ксилен/ферроцен ($C_8H_{10}/Fe(C_5H_5)_2$) на островках SiO_2 методом CVD выращиваются пучки нанотрубок, образующих своеобразную наноструктуру (рис. 7). В этом процессе железо, входящее в состав $Fe(C_5H_5)_2$, выполняет роль катализатора. Каждый пучок включает несколько десятков многослойных нанотрубок, имеющих диаметр 20–30 нм. По мнению авторов [43], такие наноструктуры могут применяться в интегральных микросхемах следующего поколения и в микроэлектромеханических устройствах.

В 1995–1996 годах появились первые публикации по получению нанотрубок нитрида бора [44–46]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по синтезу нанотрубок карбида кремния SiC, возможности применения которых еще более широки, благодаря большой твёрдости и высокой температуре плавления карбида кремния. Гетерогенный синтез волокон карбида кремния описан авторами [47], в [48] рассмотрен газофазный метод получения нановолокон карбида кремния диаметром ~ 100 нм из порошков кремния и углерода, в работе [49] описаны полые наноструктуры карбида кремния. Полученные этими методами нанотрубки и нановолокна карбида кремния, а также карбида бора и SiO_2 были продемонстрированы в докладе "An elongated structures of silicon carbide: nanotubes, nanofilaments and microfibers" А. И. Харламова на конференции NATO – Advanced Study Institute "Synthesis, Functional Properties and Applications of Nanostructures" (26 июля–4 августа 2002 г., Гераклион, Крит, Греция). На этой же конференции в докладе П. Аджаяна "State of art synthesis techniques for carbon nanotubes and nanotube based architechture" были показаны нанотрубки карбида кремния, полученные на подложке Al_2O_3. На 2-м

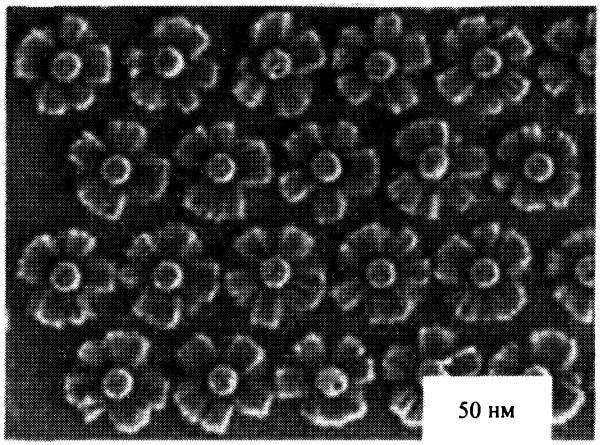


Рис. 7. Контролируемый рост углеродных нанотрубок на кремниевой подложке, покрытой слоем SiO_2 [43]

симпозиуме NASA по новейшим материалам "New Directions in Advanced Materials Systems" (20–31 мая 2002 г., Кливленд, Огайо, США) Д. Ларкин представил доклад "High temperature nanotechnology: silicon carbide nanotube synthesis".

Результаты изучения и применения разнообразных углеродных и неуглеродных нанотрубок представлены в книгах [50, 51], а также обзорах [52–59]. Книга [50] начинается шутливыми любительскими стихами "Неземной материал" ("Material Ethereal") о загадочной углеродной нанотрубке и трудности её изучения. Их написал П. Буцлофф (Peter Butzloff) из Университета Северного Техаса (Дентон, США). Приведем здесь только первые и последние строки этих стихов:

We speculate but underrate
what mystery we wrangle,
a Nanotube from carbon crude,
that nature did entangle.
.....

Oh Nanotube of carbon crude,
so cumberstone we trundle
through pass of phase, by time
decays,
and character to bundle! [1])

---

[1])
Рассуждаем, недооценив
Тайну, о которой столько спорим,
Нанотрубка лишь из углерода,
Но её запутала природа.
.....

О, нанотрубка лишь из углерода,
— С задержкой стало ясно всем —
Трудно понять твою природу,
Ты — узел и клубок проблем!
(перевод А. И. Гусева)

Очень важная и широкая область давнего и успешного применения малых частиц металлов, сплавов и полупроводников — катализ химических реакций. Гетерогенный катализ с помощью высокоэффективных катализаторов из тонкодисперсных порошков или керамики с зёрнами нанометрового размера — самостоятельный и очень обширный раздел физической химии. Разнообразным вопросам катализа посвящены сотни книг и обзоров, десятки тысяч статей. Глубокое обсуждение проблем катализа на малых частицах как по содержанию, так и по объёму выходит за рамки данной книги, поэтому кратко отметим лишь некоторые общие положения, относящиеся к каталитической активности малых частиц.

Катализ на малых частицах играет исключительно важную роль в промышленной химии. Катализируемые реакции обычно протекают при более низкой температуре, чем некатализируемые, и являются более селективными. Чаще всего в качестве катализаторов применяют изолированные малые частицы металлов или сплавов, осажденные на носитель с развитой поверхностью (цеолиты, силикагель, кремнезем, пемза, стекло и т. д.). Основное предназначение носителя — способствовать достижению наименьшего размера осаждаемых частиц и препятствовать их спонтанной коалесценции и спеканию.

Высокую каталитическую активность малых частиц объясняют электронным и геометрическим эффектами, хотя такое деление весьма условно, так как оба эффекта имеют один источник — малый размер частицы. Число атомов в изолированной металлической частице мало, поэтому расстояние между энергетическими уровнями $\delta \approx E_F/N$ (E_F — энергия Ферми, N — число атомов в частице) сравнимо с тепловой энергией k_BT. В пределе, когда $\delta > k_BT$, уровни оказываются дискретными и частица теряет металлические свойства. Каталитическая активность малых металлических частиц начинает проявляться, когда δ по величине близко к k_BT. Это позволяет оценить размер частицы, при котором проявляются каталитические свойства. Для металлов энергия Ферми E_F составляет около 10 эВ, при комнатной температуре ~ 300 К величина $\delta \approx E_F/N = 0,025$ эВ, поэтому $N \approx 400$; частица из 400 атомов имеет диаметр $\sim$2 нм. Действительно, большинство данных подтверждают, что физические и каталитические свойства начинают заметно меняться при достижении частицами размера 2–8 нм. Помимо описанного первичного электронного эффекта существует вторичный электронный эффект. Он обусловлен тем, что в малых частицах велика доля атомов, находящихся на поверхности и имеющих иную электронную конфигурацию по сравнению с атомами, расположенными внутри частицы. Вторичный электронный эффект, имеющий геометрический источник, также приводит к изменению каталитических свойств.

Геометрический эффект катализа связан с соотношением числа атомов, расположенных на поверхности (на гранях), на ребрах и вершинах малой частицы и имеющих различную координацию. Если наиболее каталитически активны атомы в малой координации, тогда каталити-

ческая активность растёт с уменьшением размера частиц. В другом случае, если каталитически активны атомы, расположенные на гранях и имеющие более высокую координацию в сравнении с атомами вершин и ребер, то повышение скорости катализируемой реакции будут обеспечивать более крупные частицы. Например, каталитическая активность наночастиц платины Pt по отношению к окислению CO растёт при увеличении размера частиц от 10 до 60 нм. Это обусловлено тем, что молекулы CO и O_2, находящиеся на ребрах между гранями (100) и (111) наночастицы, менее подвижны и более прочно связаны с ребрами и близлежащими переходными участками между гранями, чем те же молекулы на гранях [60, 61]. В результате на более крупных наночастицах Pt, где преобладают грани, катализ окисления CO происходит лучше.

Определенную роль в катализе играет носитель, так как атомы катализатора, непосредственно контактирующие с носителем, могут изменять свою электронную структуру вследствие образования связей с носителем. Очевидно, чем больше число атомов, находящихся в контакте с носителем, тем больше влияние последнего на каталитическую активность. Из этого ясно, что влияние носителя сравнительно мало для крупных частиц, но увеличивается и становится достаточно заметным по мере уменьшения размера частиц.

Использование в качестве катализаторов металлических сплавов (например, сплавов каталитически инертных металлов I группы с металлами VIII группы) связано с тем, что разбавление металла-катализатора в сплаве, как и уменьшение размера частиц, ведет к росту каталитической активности. В первом приближении подобие эффектов уменьшения размера частиц и сплавления обусловлено тем, что в этих сплавах валентные электроны каждого металла сохраняют свою принадлежность, и в результате каталитически инертный металл (например, медь Cu) является разбавителем для частиц каталитически активного металла.

Как правило, наночастицы проявляют каталитическую активность в очень узком диапазоне размеров. Например, родиевые катализаторы, получаемые разложением кластеров $Rh_6(CO)_{16}$, закреплённых на поверхности дисперсного кремнезема, катализируют реакцию гидрирования бензола только при размере частиц 1,5–1,8 нм, т. е. фактически по отношению к этой реакции каталитически активны лишь частицы Rh_{12}. Высокая селективность каталитической активности характерна и для наночастиц таких распространенных катализаторов как палладий и платина. Так, исследования гидрогенизации этилена при температуре 520 K и давлении водорода 1 атм с использованием как катализатора платины Pt, осажденной на SiO_2 или Al_2O_3, обнаружили отчетливый максимум скорости реакции, соответствующий размеру наночастиц платины около 0,6 нм. Столь высокая чувствительность каталитической активности к размеру малых частиц подчеркивает важность развития селективных методов получения наночастиц

с точностью до 1–2 атомов. Очень узкое распределение наночастиц по размерам нужно не только для катализа, но и для микроэлектроники.

Новой областью катализа на малых частицах является фотокатализ с использованием полупроводниковых частиц и наноструктурных полупроводниковых плёнок, перспективный, например, для фотохимической очистки сточных вод от различных органических загрязнителей путем их фотокаталитического окисления и минерализации.

Детальный анализ влияния размеров малых частиц металлов и сплавов, осажденных на носитель, можно найти в [62], а также в обзорах [25, 63, 64], посвященных катализу с использованием металлических сплавов и палладия.

Катализ на малых металлических частицах можно рассматривать как проявление химического размерного эффекта. Так, в реакции гидрирования бензола, с использованием в качестве катализатора полученных разложением металлоорганических комплексов наночастиц никеля или палладия на подложке SiO_2, с уменьшением размера металлических частиц наблюдается увеличение удельной каталитической активности, т. е. активности, отнесённой к одному поверхностному атому металла. При температуре 373 К и давлении бензола C_6H_6 и водорода H_2, равном 6700 и 46700 Па, соответственно, рост удельной каталитической активности наночастиц Ni в 3–4 раза в реакции гидрирования бензола происходит, когда размер частиц становится меньше 1 нм, и дисперсность (отношение числа поверхностных атомов к общему числу атомов в частице) стремится к единице. При катализе на наночастицах Pd с дисперсностью, близкой к единице, аналогичный эффект в той же реакции наблюдается при 300 К. Очень резкий рост удельной каталитической активности наночастиц Ni с дисперсностью, близкой к единице, отмечен также в реакции гидрогенолиза этана C_2H_6 при температуре 473 К и давлении C_2H_6 и H_2, равном 6700 и 26700 Па.

Резкое изменение скорости реакции гидрогенизации циклопентана и метилциклопентана, отнесённой к одному поверхностному атому металла-катализатора, наблюдается при использовании наночастиц Pt, Ir, Pd, Rh, нанесенных на стекло, SiO_2 или Al_2O_3, когда доля поверхностных атомов в частице металла-катализатора приближается к единице [62].

Как химический размерный эффект можно рассматривать также сдвиг энергии связи $3d_{5/2}$ внутреннего уровня Pd в зависимости от размера частиц палладия [62, 64]. Для частиц Pd размером более 4–5 нм энергия связи $3d_{5/2}$-уровня равна ~335 эВ, т. е. значению, характерному для объёмного палладия. Уменьшение размера наночастиц Pd от 4 до 1 нм сопровождается (независимо от того, является ли материал подложки проводником (углерод) или изолятором (SiO_2, Al_2O_3, цеолиты)) ростом энергии связи $3d_{5/2}$-уровня. Наиболее вероятной причиной положительного сдвига является размерная зависимость электронной структуры палладия, а именно — уменьшение числа валентных

d–электронов. Аналогичный сдвиг энергии связи Pt $4f_{7/2}$ внутреннего уровня наблюдается на наночастицах платины [62].

Проявлением химического размерного эффекта является также повышение химической активности, наблюдаемое в тонкоплёночных гетероструктурах. Например, в двухслойных оксидных гетероструктурах MgO/Nb_2O_5 реакции типа

$$MgO + Nb_2O_5 \rightarrow MgNb_2O_6 \qquad (1)$$

самопроизвольно протекают при температуре на 800–1000 К ниже, чем та же реакция между обычными крупнозернистыми оксидами.

Гибридные нанокомпозиты типа металл–полимер получают, формируя наночастицы в присутствии специальным образом приготовленной полимерной матрицы [65, 66]. Полимерные композиты с металлическими наночастицами используют как электропроводящие плёночные композиционные материалы, причем количество наполнителя в матрице может достигать 90 об.%. Введение ионов металлов в полимерные волокна позволяет получать окрашенные световоды, которые можно использовать в компьютерной технике. Интересны оптические свойства полимеров с наполнителями из наночастиц металлов, сплавов или полупроводников (CdS, CdSe, InP, InAs). Благодаря легкой механической обработке и возможности получения плёнок, из таких полимерных нанокомпозитов можно изготовлять оптические элементы и светофильтры.

Наночастицы и нанослои широко применяются в современной технике. Многослойные наноструктуры нашли применение в производстве микроэлектронных устройств. Примером могут служить слоистонеоднородные наноструктуры — сверхрешётки, в которых чередуются твёрдые сверхтонкие слои (толщиной от нескольких до ста параметров кристаллической решётки или ~1–50 нм) двух различных веществ — например, оксидов. Такая структура представляет собой кристалл, в котором наряду с обычной решёткой из периодически расположенных атомов, существует сверхрешётка из повторяющихся слоев разного состава. Благодаря тому, что толщина нанослоя сравнима с дебройлевской длиной волны электрона, в сверхрешётках на электронных свойствах реализуется квантовый размерный эффект. Использование эффекта размерного квантования в многослойных наноструктурах позволяет создавать электронные устройства с повышенными быстродействием и информационной ёмкостью. Простейшим электронным устройством такого типа является, например, двухбарьерный диод AlAs/GaAs/AlAs, состоящий из слоя арсенида галлия толщиной 4–6 нм, расположенного между двумя слоями арсенида алюминия толщиной 1,5–2,5 нм.

Большой интерес привлекают магнитные наноструктуры, в которых проявляется гигантское магнетосопротивление. Они представляют собой многослойные плёнки из чередующихся слоев ферромагнитного и немагнитного металлов — например, в наноструктуре Co–Ni–Cu/Cu

чередуются ферромагнитный слой Co–Ni–Cu и немагнитный слой Cu. Слои имеют толщину порядка длины свободного пробега электрона, т. е. несколько десятков нанометров. Меняя напряженность приложенного внешнего магнитного поля от 0 до некоторого значения H, можно так изменять магнитную конфигурацию многослойной наноструктуры, что электросопротивление будет меняться в очень широких пределах. Это позволяет использовать магнитные наноструктуры как детекторы магнитного поля. В наноструктуре Co–Ni–Cu/Cu наибольшая величина гигантского магнетосопротивления получена для очень тонких слоев Cu — около 0,7 нм.

Развитие электроники в течение десятилетий происходило и происходит по пути миниатюризации. Первым скачком в развитии электронной техники явился переход от вакуумных электронных ламп к транзистору. Второй скачок связан с применением интегральных микросхем. Переход к интегральным микросхемам стал возможен после понимания того, что все элементы электронной схемы можно изготовить не из разных, а из одного материала, причем полупроводникового. Таким материалом стал кремний. Применение материала одного типа давало возможность создать все элементы электронной схемы непосредственно в одном образце этого материала и, соединив элементы между собой, получить работоспособную электрическую микросхему (chip). Первыми необходимость уменьшения электронных схем осознали военные и космические ведомства США, СССР, европейских стран, Японии, которые поддержали соответствующие исследовательские проекты.

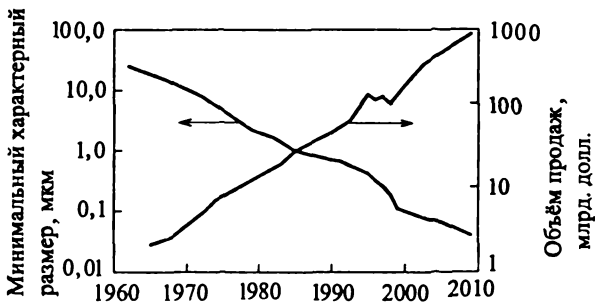


Рис. 8. Уменьшение минимального характерного размера электронных элементов и рост объёма продаж электроники [67]

Если первые работающие (1959 г.) простейшие чипы состояли из десятка элементов, то к 1970 году микросхемы включали до 10 тысяч элементов. Прогресс в электронике сопровождался быстрым уменьшением стоимости электронных устройств (рис. 8). В 1958 г. один транзистор стоил около 10 долларов, а в 2000 г. за эту же цену можно было купить микросхему с десятками миллионов транзисторов [50]. В современных микросхемах массового производства для

включения/выключения транзистора необходимо около 1000 электронов. К концу первого десятилетия XXI века благодаря миниатюризации количество необходимых электронов уменьшится до десяти [67] и уже ведутся работы по созданию одноэлектронного транзистора [68].

Для электроники особый интерес представляют полупроводниковые гетероструктуры, изготовленные из двух или более различных материалов. В этих гетероструктурах важная роль принадлежит переходному слою, т.е. границе раздела двух материалов. Более того, согласно [69] в полупроводниковых гетероструктурах техническим устройством является сама граница раздела.

Все элементы, входящие в состав материалов, из которых делают полупроводниковые гетероструктуры (Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Te), расположены в центральной части периодической таблицы элементов и принадлежат к II–VI группам. В середине расположен кремний, который в технологии электронных материалов занимает такое же важное место, как сталь в производстве конструкционных материалов. Помимо кремния электроника имеет дело с полупроводниковыми соединениями $A^{III}B^{V}$ и их твёрдыми растворами, а также с соединениями $A^{II}B^{VI}$. Из соединений типа $A^{III}B^{V}$ наиболее часто используется арсенид галлия GaAs, из твёрдых растворов — $Al_xGa_{1-x}As$. Использование твёрдых растворов позволяет создавать гетероструктуры с непрерывным, а не скачкообразным изменением состава. В таких гетероструктурах ширина запрещенной зоны тоже меняется непрерывно.

Для изготовления гетероструктур важно согласование параметров кристаллических решёток двух контактирующих материалов. Если два материала с сильно различающимися постоянными решётки выращиваются один на другом, то при увеличении толщины слоев в границе раздела появляются большие деформации и возникают дислокации несоответствия. Деформации появляются независимо от того, является ли переход между двумя слоями плавным или нет. Для уменьшения деформаций постоянные решётки двух материалов должны отличаться как можно меньше. Именно поэтому при изучении гетероструктур чаще всего используют твёрдые растворы системы AlAs–GaAs, поскольку арсениды алюминия и галлия имеют почти одинаковые параметры решётки. В этом случае GaAs в виде монокристаллов является идеальной подложкой для роста гетероструктур. Другой естественной подложкой является фосфид индия InP, который применяется в комбинации с твёрдыми растворами GaAs–InAs, AlAs–AlSb и другими.

Прорыв в создании тонкослойных гетероструктур произошел с появлением практичной технологии роста тонких слоев методами молекулярно-лучевой эпитаксии (molecular beam epitaxy (MBE)), газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE)) и жидкофазной эпитаксии (liquid-phase epitaxy). Появилась возможность выращивать гетероструктуры с очень резкой границей раздела. Это означало, что две гетерограницы можно

расположить настолько близко друг к другу, что в этом промежутке определяющую роль будут играть размерные квантовые эффекты. Структуры подобного типа называют квантовыми ямами (quantum well), реже — квантовыми стенками. В квантовых ямах средний узкозонный слой имеет толщину несколько десятков нанометров, что приводит к расщеплению электронных уровней вследствие эффекта размерного квантования. Проявление эффекта размерного квантования в виде характерной ступенчатой структуры оптических спектров поглощения полупроводниковой гетероструктуры GaAs–AlGaAs со

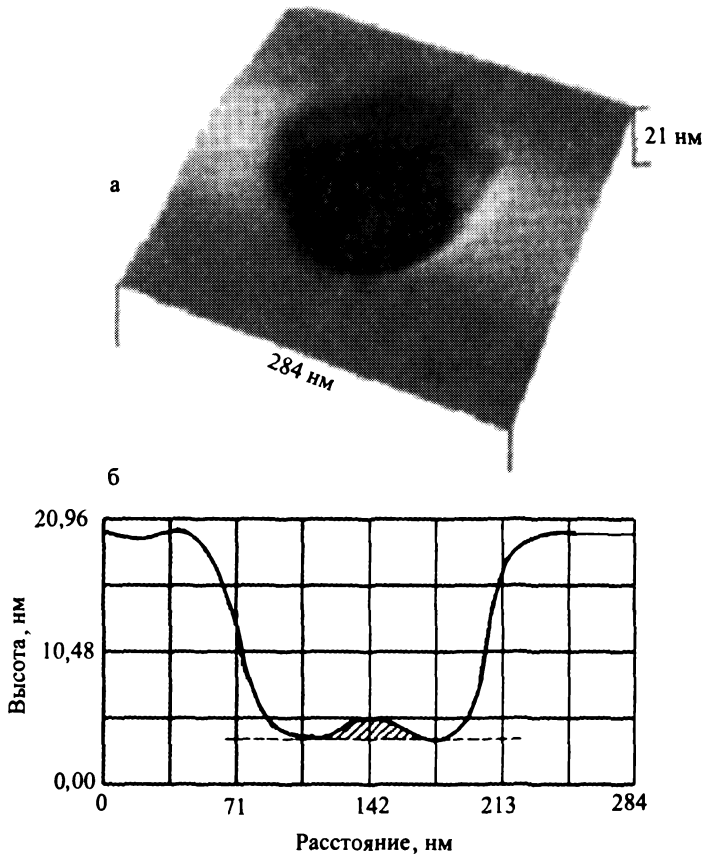


Рис. 9. Участок поверхности Si(100) с ямкой диаметром ~ 100 нм и глубиной ~ 16 нм, на дне которой находится квантовая точка из атомов Ge, полученная осаждением из газовой фазы [72]: а — изображение, полученное с помощью атомно-силового микроскопа, б — профиль поперечного сечения ямки с квантовой точкой диаметром ~ 3–33 нм (измеренная высота точки 1,4 нм является нижним пределом её радиуса, а ширина 33 нм — верхним пределом её диаметра)

сверхтонким слоем GaAs (квантовой ямой) впервые наблюдали авторы [70]; они обнаружили также сдвиг характеристических энергий при уменьшении толщины квантовой ямы (слоя GaAs). В квантовых ямах, сверхрешётках и других структурах с очень тонкими слоями большие деформации могут не приводить к появлению дислокаций, поэтому нет обязательной необходимости в согласовании параметров решёток [71]. Гетероструктуры, в особенности двойные, включая квантовые ямы, проволоки (quantum wire) и точки (quantum dots), позволяют управлять такими фундаментальными параметрами полупроводниковых кристаллов как ширина запрещённой зоны, эффективные массы и подвижности носителей заряда, электронный энергетический спектр.

Как пример квантовой точки на рис. 9 показано полученное методом атомно-силовой микроскопии изображение островка из атомов Ge, выращенного на поверхности Si(100) [72]. Первоначально методом электронно-лучевой литографии и реактивного ионного травления на подложке кремния была создана матрица, представляющая собой параллельные ряды ямок диаметром 100–150 нм и глубиной до 20 нм. На каждом участке подложки размером $\sim 300 \times 300$ нм находится одна ямка. Затем подготовленная подложка была помещена в камеру газофазной установки с остаточным давлением менее $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., после чего туда был подан газ, содержащий 10% GeH_4 и 90% He. Осаждение атомов Ge проводилось при температуре 870 K и давлении газа $(1\text{–}2)\cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в течение 5 минут. В результате осаждения из газовой фазы небольшое число атомов Ge попадало в ямку. Образовавшийся в ямке островок из атомов Ge втягивает в себя все ближайшие атомы германия, благодаря чему в каждой ямке диаметром ~ 100 нм возникает только один островок (квантовая точка) толщиной $\sim 1,5$ нм с линейным размером ~ 30 нм (рис. 9б).

На рис. 10 показана квантовая проволока, представляющая собой окисленные медные волокна толщиной 2–4 нм на поверхности Mo(110).

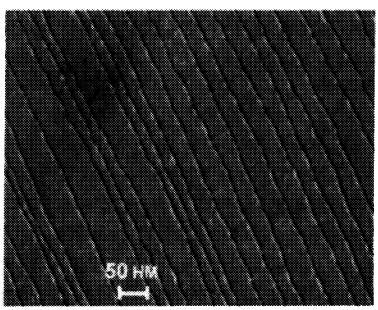


Рис. 10. Квантовая проволока: окисленные медные волокна толщиной 2–4 нм на поверхности Mo(110)

В трёхмерном (3D) полупроводнике плотность состояний $N(E)$ является непрерывной функцией. Уменьшение размерности электронного газа приводит к изменению энергетического спектра от непрерывного к дискретному вследствие его расщепления (рис. 11). Квантовая яма представляет собой двумерную структуру, в которой носители заряда ограничены в направлении, перпендикулярном к слоям, и могут

свободно двигаться в плоскости слоя. В квантовых проволоках носители заряда ограничены уже в двух направлениях и свободно перемещаются только вдоль оси проволоки. Квантовая точка является квазинульмерной ("0"D) структурой, и в ней носители заряда ограничены уже во всех трех направлениях и обладают полностью дискретным энергетическим спектром.

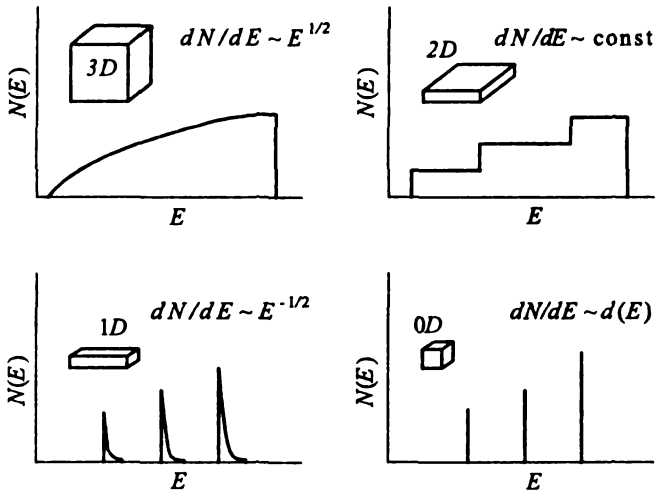


Рис. 11. Плотность состояний $N(E)$ для носителей заряда как функция размерности полупроводника: ($3D$) трехмерный полупроводник, ($2D$) квантовая яма, ($1D$) квантовая проволока, ($0D$) квантовая точка

Квантовые ямы и точки, получаемые методами литографии и молекулярно-лучевой эпитаксии, имеют размер от 100 до 5 нм. Меньшие по размеру квантовые точки (1–20 нм), поверхность которых защищена органическими молекулами, предотвращающими агрегацию частиц, можно получить с помощью техники коллоидной химии [73].

Квантовые точки, т.е. наногетероструктуры с пространственным ограничением носителей заряда во всех трех измерениях, реализуют предельный случай размерного квантования в полупроводниках, когда модификация электронных свойств материала наиболее выражена [74]. Электронный спектр идеальной квантовой точки (см. рис. 11) представляет собой набор дискретных уровней, разделенных областями запрещенных состояний, и соответствует электронному спектру одиночного атома. Однако при этом реальная квантовая точка (или "сверхатом") может состоять из сотен тысяч атомов. Согласно [74] минимальный размер квантовых точек для системы InAs–AlGaAs составляет 4 нм, а максимальный размер не должен превышать 20 нм.

Долгое время попытки изготовления приборов на основе квантовых точек путем селективного травления структур с квантовыми ямами, роста на профилированных подложках или сколах были неудачны.

Приборно-ориентированные структуры не были созданы, не была также продемонстрирована в явном виде принципиальная возможность реализации атомоподобного спектра плотности состояний в макроскопической полупроводниковой структуре. Качественный прорыв и реальные успехи в этой области связаны с использованием эффектов самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах, благодаря чему удалось получить идеальные гетероструктуры с кристаллически совершенными квантовыми точками и высокой однородностью по размерам [74]. На этих структурах были продемонстрированы уникальные физические свойства идеальных квантовых точек и созданы первые оптоэлектронные приборы, в частности, инжекционные лазеры на квантовых точках.

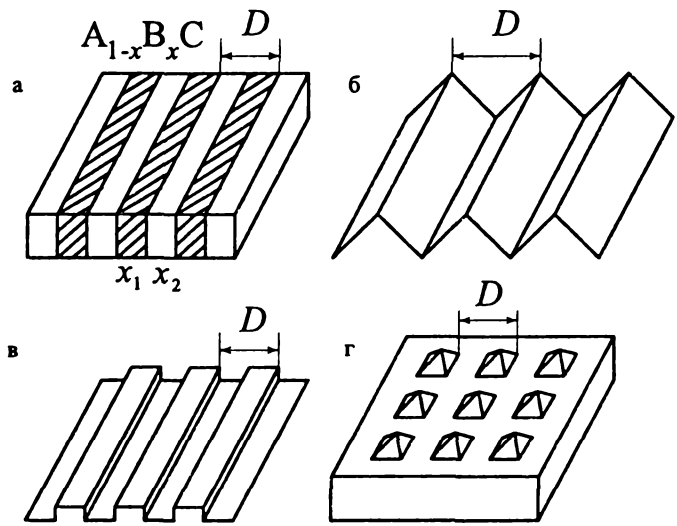


Рис. 12. Спонтанно упорядоченные наноструктуры с периодом D [74]: а — структуры с модуляцией состава твёрдого раствора $A_{1-x}B_xC$ от x_1 до x_2, б — периодически фасетированные поверхности, в — периодические структуры плоских упругих доменов, г — упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков на подложке

Спонтанное возникновение периодически упорядоченных наноструктур на поверхности и в эпитаксиальных плёнках полупроводников является одним из проявлений самоорганизации в конденсированных средах. Упорядоченные наноструктуры могут возникать при отжиге образцов или же в процессе роста кристаллов. Согласно [74], все спонтанно упорядоченные наноструктуры можно разделить на четыре класса (рис. 12): структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных плёнках твёрдых растворах полупроводников; периодически фасетированные поверхности; периодические структуры

плоских доменов (например, островков монослойной высоты); упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков в гетероэпитаксиальных системах. Во всех упорядоченных наноструктурах соседние домены различаются постоянной кристаллической решётки и/или структурой поверхности, поэтому границы доменов являются источниками дальнодействующих полей упругих напряжений.

Спонтанное образование структур с модулированным составом в твёрдых растворах связано с неустойчивостью однородного твёрдого раствора относительно спинодального распада, так как свободная энергия твёрдого раствора с неоднородным составом меньше свободной энергии однородного твёрдого раствора [75, 76]. Конечным состоянием распадающегося твёрдого раствора является одномерная слоистая структура концентрационных упругих доменов, чередующихся вдоль одного из направлений наиболее легкого сжатия [75].

Причиной спонтанного фасетирования плоской поверхности кристалла является ориентационная зависимость поверхностной свободной энергии. Плоская поверхность с большой удельной поверхностной энергией самопроизвольно трансформируется в структуру холмов и канавок (см. рис. 12б), что уменьшает полную свободную энергию поверхности несмотря на увеличение её площади. Возникновение периодически фасетированной структуры связано с капиллярными явлениями на поверхности твёрдого тела; теория этого явления развита в работах [77, 78]. Периодически фасетированные поверхности позволяют непосредственно получать упорядоченные массивы квантовых проволок: если осаждаемый материал не смачивает поверхность, то его рост происходит в канавках фасетированной поверхности.

Структуры плоских доменов на поверхности (см. рис. 12в) возникают, если на поверхности могут сосуществовать различные фазы [79, 80]. В этом случае на границах доменов возникают силы, создающие поле упругих деформаций, и полная энергия системы плоских доменов всегда имеет минимум при некотором оптимальном периоде D.

Экспериментальные исследования массивов когерентно напряженных островков в системах InGaAs/GaAs (001) и InAs/GaAs (001) обнаружили, что возможно узкое распределение островков по размерам [81, 82], а также корреляция в расположении островков, характерная для квадратной решётки, т. е. спонтанно упорядоченная наноструктура [83, 84]. Равновесное состояние в системе островков достигается благодаря обмену веществом между островками по поверхности. Теоретический анализ взаимодействия между островками [85] показал, что если изменение поверхностной энергии системы при образовании одного островка отрицательно, то в системе отсутствует тенденция к коалесценции. Иначе говоря, в этом случае возможно существование равновесного массива островков, имеющих некоторый оптимальный размер и упорядоченных в квадратную решётку (см. рис. 12г). В [83] упорядоченные массивы островков InAs/GaAs (001) были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Массив пирамидальных островков,

имеющих квадратное основание и длину 14 нм, возникает при толщине осаждаемого InAs, равной 4 монослоям. Массивы вертикально связанных квантовых точек арсенида индия получают поочередным осаждением InAs и GaAs, причем количество осаждаемого GaAs таково, что только частично закрывает (заращивает) InAs-пирамиду. В результате в следующем цикле осаждения квантовые точки InAs вырастают над точками предыдущего слоя и электронно связаны с ними.

Применение квантовых точек как активной среды в различных электронных приборах с гетероструктурами (например, в диодных лазерах) обеспечивает лучшие свойства по сравнению с аналогичными приборами на квантовых ямах. В настоящее время полупроводниковые наногетероструктуры получают в основном методами молекулярно-лучевой и газофазной эпитаксии, причем объёмы производства по той и другой технологии примерно одинаковы, а объёмы продаж измеряются в миллиардах долларов и каждые 5 лет увеличиваются в 5 раз.

Использование наноструктур в электронике приведет к дальнейшей миниатюризации электронных устройств с выходом на наноразмерные элементы для создания процессоров нового поколения. Разработанный компанией Intel в 1983 г. процессор i386^{TM} содержал 275000 транзисторов и выполнял более 5 миллионов операций в секунду; процессор i486^{TM}, разработанный в 1989 г., содержал уже 1 миллион 200 тысяч транзисторов, а наиболее распространенный процессор конца XX – начала XXI века Pentium®Pro содержит 5,5 миллионов транзисторов и имеет производительность 300 миллионов операций в секунду. Размер транзисторов достиг предельной минимальной величины, доступной для современных технологий и поэтому дальнейшее уменьшение размеров может быть достигнуто только при использовании нанотехнологии. Практическая трудность, которую предстоит преодолеть при создании квантовых точек и нанотранзисторов на одном электроне, заключается во временно́й нестабильности структур с малым числом атомов. Стабильность таких квантово-электронных элементов определяется перескоком (диффузией) уже малого количества атомов. Поскольку диффузионные процессы на поверхности и границе квантово-электронных элементов происходят очень быстро, то уже при комнатной температуре наблюдаются процессы разрушения элементов или даже их передвижение по подложке как единого целого [86]. Решить проблему стабильности наноэлектронных схем будет возможно при использовании многокомпонентных материалов, включающих оксиды, карбиды и нитриды металлов. Эти соединения обладают высокой температурой плавления и низкой диффузионной подвижностью атомов и потому имеют высокую термическую и временну́ю стабильность.

В рентгеновской и ультрафиолетовой оптике применяются специальные зеркала с многослойными покрытиями из чередующихся тонких слоев элементов с большой и малой плотностью — например, вольфрама и углерода, молибдена и углерода или никеля и углерода; пара слоев имеет толщину около 1 нм, причем слои должны быть

гладкими на атомарном уровне. Возможность изготовления многослойных рентгеновских зеркал является одним из факторов, определяющих их применение в такой области нанотехнологии как рентгеновская литография, с одной стороны, и в астрономических и астрофизических исследованиях, с другой стороны.

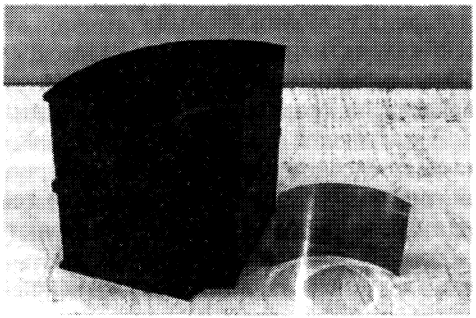


Рис. 13. Элемент рентгеновского зеркала и фольга с многослойным наноструктурным покрытием, непосредственно используемая как зеркало (совместная разработка Центра космических полетов им. Годдарда (США) и Университета Нагои (Япония))

На рис. 13 показан один из блоков рентгеновского зеркала и фольга с многослойным покрытием, непосредственно используемая как зеркало. Применение таких зеркал в рентгеновских телескопах позволяет отражать и фокусировать рентгеновское излучение с энергией до 35 кэВ, усиливать очень слабые сигналы отдалённых источников. Отражение возможно благодаря тому, что толщина слоёв зеркала сравнима с длиной волны рентгеновского излучения. Обычные зеркала не могут отражать рентгеновское излучение и пропускают его. Использование рентгеновских телескопов наряду с радиотелескопами является единственным способом заглянуть в центр Галактики, поскольку электромагнитные волны видимого спектра поглощаются газовыми облаками. В частности, с помощью рентгеновского телескопа "Чандра" недавно получена лучшая карта центра нашей Галактики. Как оказалось, в центре Млечного пути, находящемся на расстоянии 26 тысяч световых лет от Солнца, происходят удивительные явления, сопровождающиеся расширением и сжатием звёзд, поглощением одних звёзд другими. В центральной части галактики удалось идентифицировать более 1000 объектов, испускающих рентгеновские лучи, среди которых присутствуют чёрные дыры, белые карлики и нейтронные звёзды. Среди обнаруженных объектов только 20 были известны ранее. Этот успех достигнут благодаря использованию наноструктур.

Подробно формирование рентгеновских зеркал описано в работе [87], где рассмотрены многослойные наноструктуры никель–углерод Ni/C с периодом ~4 нм. Другими оптическими устройствами с наноразмерными элементами, предназначенными для использования в рентгеновской микроскопии, являются зонные пластинки Френеля с наименьшей шириной зоны около 100 нм и дифракционные решётки с периодом менее 100 нм.

Очень интересны гетероструктуры F/S, образованные чередованием тонких слоев ферромагнетика и сверхпроводника. В гетероструктурах F/S сверхпроводящие и ферромагнитные области пространственно разделены, но связаны друг с другом через границы раздела между слоями. Для создания ферромагнитных прослоек F обычно используют Fe, Co, Gd, Ni, у которых температура Кюри T_C значительно выше, чем температура сверхпроводящего перехода T_{sc} металлов (Nb, Pb, V), образующих слой S. Экспериментальное изучение таких гетероструктур началось с работы [88], в которой методом радиоуправляемого напыления (rf sputtering) были получены двухслойные сэндвичи F/Pb. Другими методами изготовления сверхрешёток типа F/S являются молекулярно-лучевая эпитаксия, электронно-лучевое напыление (electron-beam evaporation), магнетронное распыление на постоянном токе (dc magnetron sputtering) [89]. В общем случае сверхпроводимость и ферромагнетизм являются антагонистическими явлениями. В первую очередь этот антагонизм проявляется по отношению к магнитному полю. Сверхпроводник стремится вытолкнуть магнитное поле (эффект Мейсснера), а ферромагнетик концентрирует силовые линии поля в своем объёме (эффект магнитной индукции). С точки зрения микроскопической теории антагонизм сводится к следующему: в сверхпроводнике притяжение между электронами создает куперовские пары, а обменное взаимодействие в ферромагнетике стремится выстроить электронные спины параллельно. С учётом отмеченного сосуществование сверхпроводящего и ферромагнитного порядка в однородной системе маловероятно, однако оно легко достижимо в искусственных многослойных системах, состоящих из чередующихся ферромагнитных и сверхпроводящих слоев (рис. 14).

Гетероструктуры типа F/S со слоями атомной толщины могут использоваться в электронике следующего поколения как логические элементы и переключатели сверхпроводящего тока [90, 91], причем сверхпроводимостью можно управлять с помощью слабого внешнего магнитного поля [92]. Необходимо отметить, что свойства многослойных систем F/S, включая температуру перехода в сверхпроводящее состояние, зависят от толщины ферромагнитного и сверхпроводящего слоев. Толщина ферромагнитного слоя обычно менее 1 нм, толщина сверхпроводящего слоя от 10 до 40–50 нм [92]. Интересно, что в гетероструктурах F/S температура перехода в сверхпроводящее состояние, T_{sc}, при увеличении толщины слоя F может не только монотонно уменьшаться, но и осциллировать. Например, в трехслойной системе Fe/Nb/Fe при увеличении толщины слоя железа d_{Fe} от 0,1 до 0,8 нм температура T_{sc} сначала уменьшается от 7 до 4,5 K, затем при увеличении d_{Fe} до 1,0–1,2 нм T_{sc} растёт до 5 K и при дальнейшем увеличении d_{Fe} до 3 нм температура сверхпроводящего перехода снижается до 3,2–3,4 K [93]. В гетероструктурах F/S могут чередоваться слои металла и сплава, например, Nb_xTi_{1-x}/Co или V/Fe_xV_{1-x}. Представляют интерес также гетероструктуры типа сверхпроводник–ферромагнитный

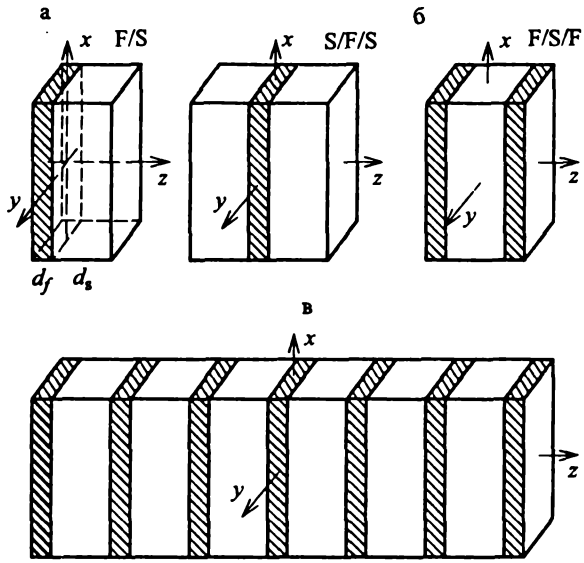


Рис. 14. Многослойные гетероструктуры ферромагнетик–сверхпроводник F/S: а — бислои, б — трислои, в — сверхрешётки

полупроводник (например, NbN/EuO/Pb или NbN/EuS/Pb) [94] с туннельным переходом Джозефсона. Толщина слоя ферромагнитного полупроводника (EuO, EuS) в этих гетероструктурах составляет от 10 до 50 нм, а толщина сверхпроводящих слоев — более 200 нм.

В технике нет другой детали, работающей в таких сложных и ответственных условиях, как лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей. Для перехода к новому поколению газотурбинных двигателей необходимы конструкционные материалы, имеющие на 20% более высокие прочность и твёрдость, на 50% более высокую вязкость разрушения и вдвое большую износостойкость. Натурные испытания показали, что использование в газовых турбинах нанокристаллических жаропрочных сплавов обеспечивает по меньшей мере половину требуемого повышения свойств. Керамические наноматериалы широко используются для изготовления деталей, работающих в условиях повышенных температур, неоднородных термических нагрузок и агрессивных сред. Сверхпластичность керамических наноматериалов позволяет получать из них применяемые в аэрокосмической технике изделия сложной конфигурации с высокой точностью размеров. Нанокерамика на основе гидроксиапатита благодаря своей биосовместимости и высокой прочности используется в ортопедии для изготовления искусственных суставов и в стоматологии для изготовления зубных протезов. Нанокристаллические ферромагнитные сплавы систем Fe–Cu–M–Si–B (M — переходный металл IV–VI групп) находят применение как

превосходные трансформаторные магнитомягкие материалы с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью.

Малый размер зёрен обусловливает большую развитость и протяженность межзёренных границ раздела, которые при размере зерна от 100 до 10 нм содержат от 10 до 50% атомов нанокристаллического твёрдого тела. Кроме того, сами зёрна могут иметь различные атомные дефекты — например, вакансии или их комплексы, дисклинации и дислокации, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зёрнах размером 5–10 мкм и более. Наконец, если размеры твёрдого тела по одному, двум или трем направлениям соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими размерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны и т. д.), то в соответствующих свойствах будут наблюдаться размерные эффекты. Например, диаметр экситона в полупроводниках составляет от десятков до сотен нанометров, расстояние между стенками доменов в магнитных материалах доходит до нескольких сотен нанометров. Это открывает возможность перехода к новому поколению материалов, свойства которых меняются с помощью регулирования размеров и формы составляющих их структурных элементов (частиц, зёрен, кристаллитов). Таким образом, в самом широком смысле слова под размерными эффектами следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие

1) непосредственного изменения размера частиц,
2) вклада границ раздела в свойства системы,
3) соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины [16, 17, 95, 96].

Благодаря отмеченным особенностям строения, нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине в настоящее время уменьшение размера зёрен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твёрдого тела. Действительно, имеются сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков (температуру Кюри, коэрцитивную силу, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков, о появлении эффектов памяти на упругих свойствах металлов и существенном изменении их теплоёмкости и твёрдости, об изменении оптических и люминесцентных характеристик полупроводников, о появлении пластичности боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии являются достаточно хрупкими. Сочетание в нанокристаллических материалах высокой твёрдости с пластичностью обычно объясняют затруднениями в активации источников дислокаций из-за малых размеров кристаллитов, с одной стороны, и наличием зернограничной диффузионной ползучести, с другой стороны [13]. Наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов по границам зёрен, на 5–6 порядков превосходящей

таковую в обычных поликристаллах, однако механизмы диффузионных процессов в нанокристаллических веществах поняты далеко не полностью, и в литературе по этому поводу имеются противоположные объяснения. До сих пор остается дискуссионным вопрос о микроструктуре нанокристаллов, т. е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объёмов на свойства нанокристаллов.

Обычно, когда речь идет о неравновесном метастабильном состоянии, предполагается, что в соответствие ему можно поставить некоторое реально существующее равновесное состояние — например, метастабильному стеклообразному (аморфному) состоянию соответствует равновесное жидкое состояние (расплав). Особенность нанокристаллического состояния по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре и развитости границ равновесного состояния.

Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества — макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами.

Главный вопрос при изучении нанокристаллического состояния — это вопрос о том, существует ли резкая, отчетливая граница между состоянием массивного вещества и нанокристаллическим состоянием, есть ли некоторый критический размер зерна или частицы, ниже которого проявляются свойства, характерные для нанокристалла, а выше — для массивного (объёмного) вещества? Иначе говоря, является ли с точки зрения термодинамики переход от массивного вещества к нанокристаллическому фазовым переходом первого рода? Ответ на этот вопрос важен для методически правильной постановки экспериментальных исследований наносостояния, для правильного понимания полученных результатов.

На первый взгляд переход к нанокристаллическому состоянию не является фазовым переходом, так как размерные эффекты на всех свойствах проявляются постепенно и постепенно нарастают по мере уменьшения размера изолированных наночастиц или размера зёрен в компактных наноматериалах. Однако все без исключения экспериментальные исследования выполнены на материалах со значительной дисперсией размеров частиц или зёрен и вполне естественно предположить, что дисперсия размеров размывает фазовый переход, если таковой имеется. Доказательным мог бы быть эксперимент по выявлению размерного эффекта, проведенный на серии материалов одинакового химического, но разного гранулометрического состава, причем каждый из этих материалов должен состоять из частиц или зёрен только одного размера. Лишь в таком эксперименте можно полностью исключить

влияние дисперсии размера частиц и определить, является ли размерная зависимость того или иного свойства непрерывной и гладкой или же она имеет скачки, изломы и другие особенности. К сожалению, пока реально такой эксперимент осуществить невозможно.

В механике сплошных сред успешно развивается рассмотрение нанокристаллического твёрдого тела как ансамбля взаимодействующих зернограничных дефектов. Этот подход наиболее полезен при изучения компактных наноматериалов. Например, для анализа симметрийных свойств поликристаллов при изменении характерных масштабов структурной гетерогенности, т. е. размеров зёрен, в [97] используется теория калибровочных полей [98, 99], развитая для описания структурных и физических свойств материалов с дефектами. Согласно [97], при уменьшении размеров зёрен наблюдается топологический переход от уединенных волн ориентационно-сдвиговой неустойчивости, характерных для обычного поликристаллического состояния, к пространственно-периодическим структурам дефектов, формирование которых непосредственно обусловливает переход в нанокристаллическое состояние. Такой топологический переход в ансамбле зернограничных дефектов сопровождается резким изменением характеристик связности и показателей скейлинга.

Основная цель этой монографии — обсуждение эффектов нанокристаллического состояния, наблюдаемых в свойствах различных веществ — от металлов и сплавов до соединений. Структура и дисперсность (распределение зёрен по размерам), а, следовательно, и свойства наноматериалов зависят от способа их получения, поэтому в первой и второй главах книги кратко рассмотрены основные методы получения нанокристаллических порошков и компактных нанокристаллических материалов. Заметим, что существенный прогресс в изучении нанокристаллического состояния твёрдого тела был достигнут после 1985 года именно благодаря усовершенствованию известных и созданию новых методов получения как дисперсных, так и компактных нанокристаллических материалов.

Размер частиц оказывает наибольшее влияние на свойства нанокристаллических веществ, поэтому в третьей главе рассмотрены основные методы определения размера частиц. Особое внимание уделено электронной микроскопии, позволяющей непосредственно наблюдать наночастицы и детали наноструктуры, и дифракционному методу определения размеров частиц как наиболее доступному и распространенному.

Четвёртая глава посвящена особенностям физических свойств изолированных наночастиц (нанокластеров) и нанопорошков, обусловленным малым размером наночастиц. Методы их получения развиты достаточно хорошо и известны более пятидесяти лет, поэтому по свойствам изолированных наночастиц (в основном, металлических) накоплен очень большой и довольно надежный экспериментальный материал, создана неплохая теоретическая база для понимания их строения и свойств. Отметим, что частицы нанопорошков занимают

промежуточное положение между нанокластерами и объёмными твёрдыми веществами.

В пятой и шестой главах анализируются структура и свойства компактных наноматериалов. Почти все описанные в них результаты получены после 1988 года. Подавляющее большинство исследований компактных нанокристаллических веществ и материалов сосредоточено вокруг нескольких проблем. Одной из них является микроструктура компактных наноматериалов и ее стабильность, состояние межзёренных границ и их релаксации. Непосредственное изучение микроструктуры проводится различными электронно-микроскопическими, дифракционными и спектроскопическими методами. К этим исследованиям достаточно близки работы по изучению структуры компактных наноматериалов косвенными методами (изучение фононных спектров, калориметрия, исследования температурных зависимостей микротвёрдости, модулей упругости, электрокинетических свойств). Ожидается, что компактные наноматериалы наибольшее применение найдут как конструкционные и функциональные материалы новых технологий и как магнитные материалы, поэтому в шестой главе особое внимание уделено механическим и магнитным свойствам компактных наноматериалов. Последовательное обсуждение структуры и свойств изолированных наночастиц и компактных наноматериалов должно составить единое представление о современном состоянии исследований этого особого состояния вещества, выявить между изолированными наночастицами и компактными наноматериалами общее и особенное.

В седьмой главе кратко рассмотрены реально используемые современные нанотехнологии. В основном это технологии, нашедшие применение в производстве современной электроники — различные литографические методы, молекулярно-лучевая эпитаксия, атомно-силовая микроскопия.

Тенденции развития нанотехнологии и науки о нановеществах, наноматериалах и наноструктурах представлены в заключении с помощью данных о финансировании исследований в этих направлениях, о публикациях по этим темам.

Литература к введению

1. *Gleiter H.* Materials with ultrafine microstructure: retrospectives and perspectives. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. № 1. P. 1–19.

2. *Birringer R., Gleiter H.* Nanocrystalline materials. // Encyclopedia of Material Science and Engineering. Suppl. Vol. 1. Ed. *R. W. Cahn.* – Oxford: Pergamon Press, 1988. P. 339–349

3. *Siegel R. W.* Cluster-assembled nanophase materials. //Ann. Rev. Mater. Sci. 1991. V. 21. P. 559–578.

4. *Siegel R. W.* Nanostructured materials — mind over matter. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 3. № 1–3. P. 1–18.

5. *Schaefer H.-E.* Interfaces and physical properties of nanostructured solids. // Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine

Microstructure. / Eds. *M. A. Nastasi, D. M. Parkin, H. Gleiter.* – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. P. 81–106.

6. *Siegel R. W.* What do we really know about the atomic-scale structures of nanophase materials? // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 10. P. 1097–1106.

7. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П.* Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.

8. *Морохов И. Д., Петинов В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф.* Структура и свойства малых металлических частиц. // УФН. 1981. Т. 133. № 4. С. 653–692.

9. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.

10. *Петров Ю. И.* Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 360 с.

11. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 368 с.

12. *Лариков Л. Н.* Структура и свойства нанокристаллических металлов и сплавов. // Металлофизика. 1992. Т. 14. № 7. С. 3–9.

13. *Лариков Л. Н.* Диффузионные процессы в нанокристаллических материалах. // Металлофизика и новейшие технологии. 1995. Т. 17. № 1. С. 3–29.

14. *Лариков Л. Н.* Нанокристаллические соединения металлов. // Металлофизика и новейшие технологии. 1995. Т. 17. № 9. С. 56–68.

15. *Андриевский Р. А.* Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 5. С. 431–448.

16. *Гусев А. И.* Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55–83.

17. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.

18. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. / Eds. *A. S. Edelstein, R. C. Cammarata.* – Baltimor: The Johns Hopkins University, 1998. – 620 p.

19. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // Acta Mater. 2000. V. 48. № 1. P. 1–29.

20. *Mayo M. J.* Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. // Int. Mater. Rev. 1996. V. 41. № 1. P. 85–115.

21. *Mayo M. J.* High and low temperature superplasticity in nanocrystalline materials. // Nanostruct. Mater. 1997. V. 9. № 1–8. P. 717–726.

22. *Mayo M. J.* Nanocrystalline ceramics for structural applications: processing and properties. // Nanostructured Materials. Science and Technology. /Eds. *G. M. Chow, N. I. Noskova.* NATO ASI Ser. Ser. 3. V. 50. – Kluwer Academic Press, Netherlands, Dordrecht, 1998. P. 361–385.

23. *Андриевский Р. А.* Термическая стабильность наноматериалов. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 10. С. 967–984.

24. *Суздалев И. П., Суздалев П. И.* Нанокластеры и нанокластерные системы. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. С. 203–240.

25. *Бухтияров В. И., Слинько М. Г.* Металлические наносистемы в катализе. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167–181.

26. *Фейнман Р. Ф.* Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. // Российск. хим. журн. 2002. Т. 46. № 5. С. 4–6;

Feynman R. P. There is plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics.

http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html

27. *Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E.* Surface studies by scanning tunneling microscopy. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 1. P. 57–61.

28. *Binnig G., Quate C.F., Gerber H.* Atomic force microscope. // Phys. Rev.Lett. 1986. V. 56. №9. P. 930–933.

29. *Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A.* Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. №7. P. 3322–3330.

30. *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al.* C_{60}: buckminsterfullerene. // Nature 1985. V. 318. №6042. P. 162–163.

31. *Mintmire J. W., Dunlap B. I., White C. T.* Are fullerene tubules metallic? // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. №5. P. 631–634.

32. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon. // Nature 1991. V. 354. №6348. P. 56–58.

33. *Iijima S., Ajayan P. M., Ichihashi T.* Growth model for carbon nanotubes. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. №21. P. 3100–3103.

34. *Calvert P.* Strength in disunity. // Nature 1992. V. 357. №6377. P. 365–366.

35. *Iijima S.* Carbon nanotubes. // MRS Bulletin. 1994. V. 19. №11. P. 43–49.

36. *Dresselhaus M. S.* Future directions in carbon science. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1997. V. 27. №1. P. 1–34.

37. *Sohlberg K., Tuzun R. E., Sumpter B., Noid D. W.* Application of rigid-body dynamics and semiclassical mechanics to molecular bearings. // Nanotechnology. 1997. V. 8. №3. P. 103–111.

38. *Delzeit L., Nguyen C. V., Stevens R. M. et al.* Growth of carbon nanotubes by thermal and plasma chemical vapour deposition processes and applications in microscopy. // Nanotechnology. 2002. V. 13. №3. P. 280–284.

39. *Menon M., Srivastava D.* Carbon nanotube "T-junctions": Nanoscale metal-semiconductor-metal contact devices. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. №22. P. 4453–4456.

40. *Li J., Papadopoulos C., Xu J.* Growing Y-junction carbon nanotubes. // Nature 1999. V. 402. №6759. P. 253–254.

41. *Papadopoulos C., Rakitin A., Li J., Vedeneev A. S., Xu J. M.* Electronic transport in Y-junction carbon nanotubes. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. №16. P. 3476–3479.

42. *Satishkumar B. C., Thomas P. J., Govindaraj A., Rao C. N. R.* Y-junction carbon nanotube. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. №16. P. 2530–2532.

43. *Wei B. Q., Vajtai R., Jung Y. et al.* Organized assembly of carbon nanotubes. // Nature 2002. V. 416. №6880. P. 495–496.

44. *Chopra N. G., Luyken R. J., Cherrey K. et al.* Boron nitride nanotubes. // Science. 1995. V. 269. №5226. P. 966–967.

45. *Loiseau A., Willaime F., Demoncy N. et al.* Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. №25. P. 4737–4740.

46. *Cheetham A. K., Terrones H., Terrones M. et al.* Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 259. №5–6. P. 568–573.

47. *Харламов А. И., Лойченко С. В., Кириллова Н. В., Фоменко В. В.* Гетерогенный процесс синтеза волокон карбида кремния. // Теор. эксп. химия. 2002. Т. 38. №1. С. 49–53.

48. *Харламов А. И., Кириллова Н. В.* Газофазные реакции образования нанонитевидного карбида кремния из порошкообразных кремния и углерода. // Теор. эксп. химия. 2002. Т. 38. № 1. С. 54–58.

49. *Харламов А. И., Кириллова Н. В., Каверина С. Н.* Полые наноструктуры карбида кремния. // Теор. эксп. химия. 2002. Т. 38. № 4. С. 232–237.

50. Science and Applications of Nanotubes. / Eds. *D. Tomanek, R. J. Enbody.* – New York–Dordrecht–Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 398 p.

51. *Ивановский А. Л.* Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 174 с.

52. *Ajayan P. M.* Nanotubes from carbon. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P. 1787–1799.

53. *Ивановский А. Л.* Моделирование нанотубулярных свойств вещества. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 2. С. 119–135.

54. *Раков Э. Г.* Методы получения углеродных нанотрубок. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 41–59.

55. *Раков Э. Г.* Химия и применение углеродных нанотрубок. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 934–973.

56. *Ивановский А. Л.* Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 3. С. 203–224.

57. *Покропивный В. В.* Неуглеродные нанотрубки. 1. Методы синтеза. // Порошковая металлургия. 2001. № 9/10. С. 50–61.

58. *Покропивный В. В.* Неуглеродные нанотрубки. 2. Типы и структуры. // Порошковая металлургия. 2001. № 11/12. С. 51–63.

59. *Покропивный В. В.* Неуглеродные нанотрубки. 3. Свойства и применение. // Порошковая металлургия. 2002. № 3/4. С. 13–25.

60. *Briot P., Auronx A., Jones D., Primet M.* Effect of particle size on the reactivity of oxygen-absorbed platinum supported on alumina. // Appl. Catalysis. 1990. V. 59. № 1. P. 141–152.

61. *Goodman D. W.* Catalysis: from single crystals to the "real world". // Surface Sci. 1994. V. 299/300. P. 837–848.

62. *Che M., Bennet C. O.* The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals. // Advances in Catalysis. 1989. V. 36. P. 55–172.

63. *Ponec V.* Catalysis by alloys in hydrocarbon reactions. // Advances in Catalysis. 1983. V. 32. P. 149–214.

64. *Karpinski Z.* Catalysis by supported, unsupported, and electron-deficient palladium. // Advances in Catalysis. 1990. V. 37. P. 45–100.

65. *Помогайло А. Д.* Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 60–89.

66. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

67. *Килби Дж. С.* Возможное становится реальным: изобретение интегральных схем. // УФН. 2002. Т. 172. № 9. С. 1103–1109.

68. *Klein D. L., Roth R., Lim A. K. L., Alivisatos A. P., McEuen P. L.* A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. // Nature 1997. V. 389. № 6652. P. 699–701.

69. *Кремер Г.* Квазиэлектрическое поле и разрывы зон. Обучение электронов новым фокусам. // УФН. 2002. Т. 172. № 9. С. 1091–1101.

70. *Dingle R., Wiegmann W., Henry C. H.* Quantum states of confined carriers in very thin $Al_xGa_{1-x}As$-GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$ heterostructures. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. № 14. P. 827–830.

71. *Алферов Ж. И.* Двойные гетероструктуры: концепции и применения в физике, электронике и технологии. // УФН. 2002. Т. 172. № 9. С. 1072–1086.

72. *Heath J. R., Williams W. S., Shiang J. J. et al.* Spatially confined chemistry: Fabrication of Ge quantum dot arrays. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 8. P. 3144–3149.

73. *Alivisatos A. P.* Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots. // Science. 1996. V. 271. № 5251. P. 933–937.

74. *Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А. и др.* Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385–410.

75. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов. – М.: Наука, 1974. – 384 с.

76. *Гусев А. И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. – М.: Наука, 1991. – 286 с.

77. *Андреев А. Ф.* Фазовые переходы огранения кристаллов. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. № 5. С. 2042–2052.

78. *Марченко В. И.* К теории равновесной формы кристаллов. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 3. С. 1141–1144.

79. *Андреев А. Ф.* Стрикционные сверхструктуры в двумерных фазовых переходах. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 11. С. 654–657.

80. *Марченко В. И.* Возможные структуры и фазовые переходы на поверхности кристаллов. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 8. С. 397–399.

81. *Leonard D., Krishnamurthy M., Reaves C. M. et al.* Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. № 23. P. 3203–3205.

82. *Moison J. M., Houzay F., Barthe F. et al.* Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. № 2. P. 196–198.

83. *Grundmann M., Christen J., Ledentsov N. N. et al.* Ultranarrow luminescence lines from single quantum dots. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 20. P. 4043–4046.

84. *Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Иванов С. В. и др.* Упорядоченные массивы квантовых точек в полупроводниковых матрицах. // УФН. 1996. Т. 166. № 4. С. 423–428.

85. *Shchukin V. A., Ledentsov N. N., Kop'ev P. S., Bimberg D.* Spontaneous ordering of arrays of coherent strained islands. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. № 16. P. 2968–2971.

86. *Morgenstern K.* Dynamische Mikroskopie von Nanostrukturen. // Physik Journal. 2002. Bd. 1. № 7/8. S. 95–98.

87. *Першин Ю. П., Зубарев Е. Н., Кондратенко В. В. и др.* Особенности формирования многослойных рентгеновских зеркал Ni/C, изготовленных электронно-лучевым испарением в комбинациии с ионно-лучевым травлением. // Металлофизика и новейшие технологии. 2002. Т. 24. № 6. С. 795–814.

88. *Hauser J. J., Theuerer H. C., Werthamer N. R.* Proximity effects between superconducting and magnetic films. // Phys. Rev. 1966. V. 142. № 1. P. 118–126.

89. *Jin B. Y., Ketterson J. B.* Artificial metallic superlattices. // Advances in Physics. 1989. V. 38. № 3. P. 189–366.

90. *Buzdin A. I., Vedyayev A. V., Ryshanova N. V.* Spin-orientation-dependent superconductivity in F/S/F structures. // Europhys. Lett. 1999. V. 48. № 6. P. 686–691.

91. *Tagirov L. R.* Low-field superconducting spin switch based on a superconductor/ferromagnet multilayer. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. №10. P. 2058–2061.

92. *Изюмов Ю. А., Прошин Ю. Н., Хусаинов М. Г.* Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурах ферромагнетик/сверхпроводник. // УФН. 2002. Т. 172. №2. С. 113–154.

93. *Mühge Th., Garif'yanov N. N., Goryunov Yu. V. et al.* Possible origin for oscillatory superconducting transition temperature in superconductor/ferromagnet multilayers. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. №9. P. 1857–1860.

94. *Борухович А. С.* Особенности квантового туннелирования в мультислоях и гетероструктурах, содержащих ферромагнитные полупроводники. // УФН. 1999. Т. 169. №7. С. 737–751.

95. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. – М.: Наука–Физматлит, 2000. – 224 с.

96. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Nanocrystalline Materials. – Cambridge: Cambridge Intern. Science Publ., 2004. – 351 p.

97. *Наймарк О. Б.* Нанокристаллическое состояние как топологический переход в ансамбле зернограничных дефектов. // ФММ. 1997. Т. 84. №4. С. 5–21.

98. *Kröner E.* On gauge theory in defect mechanics trends in application of pure mathematics to mechanics. // Lecture Notes in Physics. / Eds. *E. Kröner and K. Kinchgassner.* – Heidelberg: Springer, 1986. – P. 281–296

99. *Kadić A., Edelen D. G. B.* A Gauge Theory of Dislocations and Disclinations. – Berlin: Springer, 1983. – 186 p.

Глава 1

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 немецким ученым В. Кольшуттером 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. (40 Па) получили в конденсате сферические частицы диаметром от 1,5 до 10 нм (средний диаметр около 4 нм). Они обнаружили, что размер частиц зависит от давления газа и, в меньшей степени, от скорости испарения. В этой работе размер частиц впервые определяли методом электронной микроскопии высокого разрешения. Конденсация паров алюминия в H_2, He и Ar при различном давлении газов позволила получить частицы размером от 100 до 20 нм и установить количественные зависимости среднего размера $\langle D \rangle$ аэрозольных частиц от давления газов [4]. В частности, было показано, что увеличение давления инертного газа от 10–130 до 360–400 Па сопровождается ростом размера частиц. При большем давлении инертного газа размер частиц почти не меняется. 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 русскими учеными В. Тихомировым и А. Лидовым 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, опубликовали в 1969 году М. Я. Ген и Ю. И. Петров. 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 $\leqslant 20$ нм имеют сферическую форму, а более крупные частицы могут быть огранены. Распределение нанокристаллов по размерам является логарифмически нормальным и описывается функцией

$$F(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\ln\sigma_g}\exp\left\{\frac{-(\ln D - \ln\langle D_g\rangle)^2}{2\ln^2\sigma_g}\right\}, \qquad (1.1)$$

где D — диаметр частицы; $\langle D_g\rangle$ — средний диаметр; σ_g — дисперсия; $\ln\sigma_g = \left\{\sum\left[n_i(\ln D_i - \ln\langle D_g\rangle)^2\right]\Big/\sum n_i\right\}^{1/2}$. Анализ показывает, что большинство распределений наночастиц металлов, полученных методом испарения и конденсации, описывается формулой (1.1) со значениями $\sigma_g = 1,4 \pm 0,2$. В изолированных нанокристаллах нет дислокаций, но могут возникать дисклинации, энергетически более выгодные в очень малых кристаллах, чем дислокации [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, впрыскиваемого металлического порошка или в струе жидкости. Может использоваться также распыление металла пучком ионов аргона. 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 её поступлении в камеру (с большими сечением и объёмом), 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 её периферии поступает кольцевая струя холодного инертного газа. В результате турбулентного смешения температура паров металла уменьшается, увеличивается пересыщение и происходит быстрая конденсация. Благоприятные условия конденсации

металлических паров создаются при адиабатическом расширении в сопле Лаваля, 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 частицы настолько малы, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаясь под действием силы тяжести. Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры и центробежное осаждение; в некоторых случаях применяется улавливание жидкой плёнкой.

Основными закономерностями образования нанокристаллических частиц методом испарения и конденсации являются следующие [11, 14].

1. Образование наночастиц происходит при охлаждения 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 $\geqslant 0,1$ 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 объёме, так и на поверхности реакционной камеры. Для объёмных 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 ~ 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.

Регулируя состав газовой фазы, содержащей помимо инертного газа два или более элемента, можно выращивать разные по форме малые монокристаллические частицы соединений. В работах [15, 16]

на примере сульфида кадмия показано, что отклонение отношения Cd:S в газовой фазе от единицы, т.е. от стехиометрии, позволяет получать частицы CdS в форме призматических пластин, лент, иголок, усов, нитей и даже трубок. Согласно [16], структурной основой роста кристаллов разной формы являются промежуточные кластерные частицы $[CdS]_n$, $[Cd_2S]_n$, $[Cd_3S]_n$. Результаты работ [15, 16] показали, что соотношение исходных компонентов газовой фазы и температура являются основными факторами, определяющими форму полученных малых частиц.

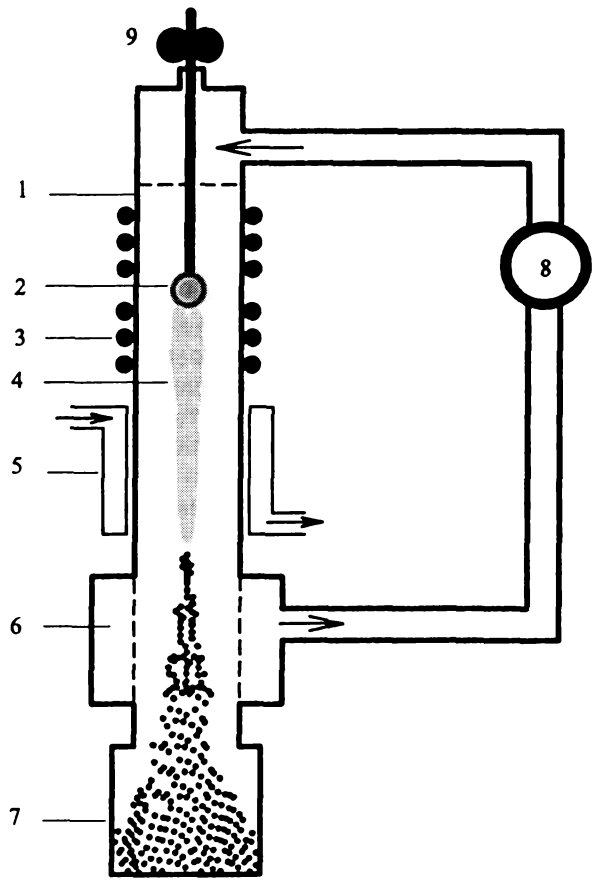


Рис. 1.1. Схема получения высокодисперсных металлических порошков в левитационно-струйном генераторе [17]: 1 — испаритель, 2 — капля, 3 — индуктор, 4 — аэрозоль, 5 — холодильник, 6 — фильтр, 7 — контейнер, 8 — насос, 9 — механизм подачи проволоки

Одна из первых установок для получения высокодисперсных металлических порошков методом испарения и конденсации была

разработана в 1961 г. на основе результатов [4]. Она известна как левитационно-струйный генератор (рис. 1.1) и описана в [17]. В этом генераторе испарение происходит с поверхности жидкой металлической капли в ламинарном потоке инертного газа. Капля бесконтактно удерживается в зоне нагрева неоднородным высокочастотным электромагнитным полем. Аэрозоль испаренного металла поступает в охлаждающее устройство, затем в фильтр, улавливающий частицы, которые собираются в контейнере. Увеличение скорости газового потока уменьшает средний размер частиц и сужает распределение частиц по размеру. Расход металла в капле пополняется непрерывной подачей проволоки в зону нагрева. С помощью левитационно-струйного генератора удалось получить высокодисперсные порошки различных металлов и сплавов, в которых размер частиц составляет от 5–10 до 100–200 нм.

Газофазный синтез позволяет получать частицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров. Более мелкие частицы контролируемого размера получают с помощью разделения кластеров по массе во времяпролетном масс-спектрометре. Например, пары металла пропускают через ячейку с гелием под давлением $\sim$ 1000–1500 Па, затем выводят в вакуумную камеру ($\sim 10^{-5}$ Па), где масса кластера устанавливается по времени пролета определенного расстояния в масс-спектрометре. Таким способом получали кластеры сурьмы, висмута и свинца, содержащие 650, 270 и 400 атомов соответственно; температура газообразного гелия в случае паров Sb и Bi составляла 80 K, а в случае паров Pb — 280 K [18].

Особое место в газофазном синтезе занимают исследования по получению кластеров алмаза из газовой фазы (CO_2, метан, ацетилен, пропан, другие углеводороды) при давлении ниже атмосферного [19-21]. В СССР пионерские исследования в этом направлении были выполнены под руководством Д. В. Федосеева. Для синтеза алмаза создается газовая фаза, пересыщенная по содержанию углерода. В результате на границе раздела твёрдое тело–газ возникает избыточная поверхностная энергия, которая способствует конденсации углерода из газовой фазы и образованию зародышей алмаза. Синтез из газовой фазы ведут в метастабильных для алмаза условиях: при давлении от нескольких Па до нескольких сотен ГПа и температуре 870–1070 K. Благодаря малой скорости роста ($\sim$ 100 нм·час$^{-1}$) удается получать наноразмерные алмазные частицы. Осаждение алмазных наночастиц нашло наибольшее применение для создания алмазных и алмазоподобных плёнок и покрытий [22, 23]. Для получения алмазных покрытий обычно применяют плазмохимический метод [24, 25].

В последние годы газофазный синтез наночастиц получил заметное развитие благодаря использованию разнообразных методов нагрева испаряемого вещества.

Механизм образования высокодисперсных частиц методом испарения и конденсации, а также результаты использования этого метода обобщены авторами [26].

Высокодисперсные осадки серебра и меди на стекле были получены испарением металлов в инертной атмосфере при давлении 0.01–0,13 Па [27]. Этим же методом были получены кластеры Li_n, содержащие от пятнадцати до двух атомов лития [28]; при испарении лития в высоком вакууме наблюдаются только отдельные атомы лития, а образование кластеров происходит только в атмосфере разреженного инертного газа. Нанокристаллические порошки оксидов Al_2O_3, ZrO_2, Y_2O_3 получали испарением оксидных мишеней в атмосфере гелия [29], магнетронным распылением циркония в смеси аргона и кислорода [30], контролируемым окислением нанокристаллов иттрия [31]. Для получения высокодисперсных порошков нитридов переходных металлов использовали электронно-лучевой нагрев мишеней из соответствующих металлов, испарение проводили в атмосфере азота или аммиака при давлении 130 Па [32].

Для получения нанокристаллических порошков применяются также плазменный, лазерный и дуговой способы нагрева. Так, авторы [33, 34] получали наночастицы карбидов, оксидов и нитридов с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере метана (в случае карбидов), кислорода (в случае оксидов), азота или аммиака (в случае нитридов). Импульсное лазерное испарение металлов в атмосфере инертного газа (He или Ar) и газа-реагента (O_2, N_2, NH_3, CH_4) позволяет получать смеси нанокристаллических оксидов различных металлов, оксидно-нитридные или карбидно-нитридные смеси. Состав и размер наночастиц можно контролировать изменением давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), мощностью лазерного импульса, температурного градиента между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация.

Методом испарения и конденсации можно получать высокодисперсные частицы не только металлов и соединений, но также сплавов. В работах [35–37] испарение железа Fe и богатых железом сплавов Fe–Ni, Fe–Mn, Fe–Cr, Fe–Pt, Fe–Co проводили в аргоне при давлении 400 Па. Наночастицы из газовой фазы осаждали на стенки стеклянного сосуда. Осажденные частицы имели сферическую форму, средний размер частиц составлял 25 ± 5 нм. Исследования структуры показали, что наночастицы содержат две (ОЦК и ГЦК) фазы. Нужно отметить, что хотя двухфазное состояние является термодинамически равновесным, в обычных сплавах оно не реализуется при температуре ниже 300 К. В наночастицах сплавов это состояние достигается благодаря быстрому охлаждению частиц в процессе синтеза.

Метод конденсации паров в инертном газе наиболее часто используется в научных целях — для получения небольших количеств нанопорошков. Синтезированные этим методом порошки мало агломерируются и спекаются при сравнительно низкой температуре.

Авторы [38] модифицировали метод конденсации для получения керамических нанопорошков из металлоорганических прекурсоров. В используемой ими аппаратуре (рис. 1.2) испарителем является трубчатый реактор, в котором прекурсор смешивается с несущим инертным газом и разлагается. Образующийся непрерывный поток кластеров или наночастиц попадает из реактора в рабочую камеру и конденсируется на холодном вращающемся цилиндре. Успешное проведение процесса обеспечивается малой концентрацией прекурсора в инертном газе, быстрым расширением и охлаждением газового потока при выходе из реактора в рабочую камеру, низким давлением в рабочей камере. Полученные этим способом нанопорошки по своим характеристикам (дисперсный состав, агломерируемость, температура спекания) не отличаются от нанопорошков, синтезируемых стандартным методом испарения и конденсации.

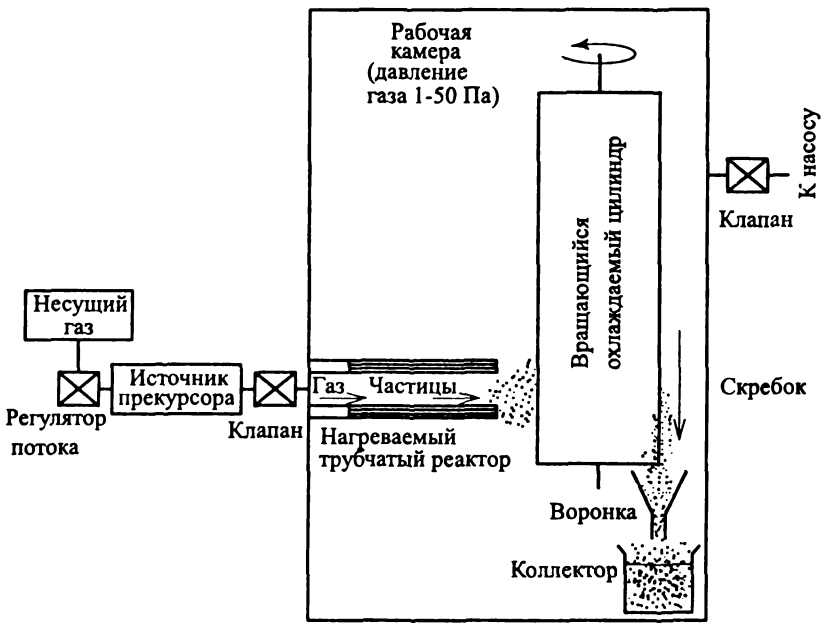


Рис. 1.2. Схема аппаратуры для получения нанокристаллических керамических порошков методом конденсации паров (CVC) с использованием металлоорганических прекурсоров как источника конденсируемого пара [38]

Свойства изолированных нанокристаллических частиц в большой мере определяются вкладом поверхностного слоя. Для сферической частицы, имеющей диаметр D и толщину поверхностного слоя δ, доля поверхностного слоя в общем объёме частицы равна $\Delta V/V = \left[\frac{\pi}{6}D^3 - \frac{\pi}{6}(D-2\delta)^3\right] \Big/ \frac{\pi}{6}D^3 \approx \frac{6\delta}{D}$.

При толщине поверхностного слоя δ, равной 3–4 атомным монослоям (0,5–1,5 нм), и среднем размере нанокристалла 10–20 нм на поверхностный слой приходится до 50% всего вещества. Однако высокоразвитая поверхность изолированных нанокристаллических частиц крайне увеличивает их реакционную способность и, в свою очередь, сильно затрудняет их изучение.

1.2. Плазмохимический синтез

Одним из самых распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез [39–45].

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 реактора. 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 [18, 27–34, 38–43, 46–51]. 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 [52, раздел 1.4].

Температура плазмы, доходящая 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 несколько этапов. На первом этапе происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазменных реакторах. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазменные реакторы, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные и СВЧ плазменные реакторы 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 субмикрокристаллические порошки, представляющие собой смеси карбида и нитрида, нитрида и борида, 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 [53] 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 уменьшение 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 [54–58]. Надежность и экономичность синтеза нанопорошков в стимулированных лазером газофазных реакциях делают этот метод вполне конкурентноспособным по сравнению с другими методами. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнения. Другие

преимущества лазерного нагрева — отсутствие поверхностей, вызывающих гетерогенное зародышеобразование, однородное и точное управление процессом. Использование лазера как источника энергии обеспечивает монохроматичность и высокую яркость излучения, благодаря чему достигается высокая степень преобразования света в тепло. Подробное описание лазерного синтеза нанокристаллических порошков Si, Si_3N_4 и SiC дано в работе [54]. Порошки кремния получали пиролизом газообразного силана SiH_4 с использованием CO_2-лазера. Зёрна порошка Si сферической формы имели диаметр 50 ± 20 нм и состояли из нескольких кристаллитов размером ~ 15 нм. Основной примесью в порошке Si был кислород в количестве 1–3 масс.%, причем загрязнение кислородом происходило не на стадии синтеза, а при последующей обработке порошка. Порошки нитрида кремния Si_3N_4 синтезировали из газовой смеси силана SiH_4 и аммиака NH_3. Полученный порошок был аморфным, зёрна порошка имели сферическую форму и средний размер 17 ± 4 нм, причем распределение зёрен по размеру более узкое, чем в порошке Si (для Si_3N_4 границы разброса по размерам зёрен от 10 до 25 нм). В отличие от нанопорошка кремния зёрна Si_3N_4 не имели внутренней структуры. Для синтеза карбида кремния SiC использовали газовые смеси силана с метаном или этиленом. Размер зёрен в полученном кристаллическом порошке SiC составлял от 18 до 26 нм, средний размер составлял 21 нм. Исследование [54] показало, что размер нанокристаллических частиц уменьшается с ростом интенсивности (мощности, отнесённой к единице площади) лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Зёрна нанопорошков, синтезированных с применением лазерного нагрева, отличаются узким распределением по размеру и сферической формой.

Плазмохимический метод используется и для получения порошков металлов. Например, субмикрокристаллические 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.

Газофазный синтез с использованием лазерного излучения для создания и поддержания плазмы, в которой происходит химическая реакция, оказался эффективным методом получения молекулярных кластеров. Молекулярные кластеры — новая структурная модификация вещества, поэтому обсудим более подробно достигнутые в области плазмохимического газофазного синтеза успехи и возможности создания ранее не известных полиморфных модификаций веществ с нанометровыми размерами структурных элементов.

Молекулярные кластеры занимают совершенно особое место среди веществ, имеющих наноструктуру. Наиболее известны среди них фуллерены [59–61] — новая аллотропная модификация углерода наряду с графитом и алмазом. За открытие фуллеренов Р. Карл, Х. Крото

и Р. Смалли в 1996 году получили Нобелевскую премию в области химии.

Еще в ноябре 1966 года британский журнал "New Scientist" опубликовал полушуточную заметку Д. Джонса (D. E. H. Jones) о возможности создания твёрдых материалов с малой плотностью (значительно меньше, чем плотность воды). Такой материал должен состоять из пустотелых шарообразных молекул, оболочка которых построена из графитовых листов, причем в сеть шестиугольных колец C_6 для устойчивости нужно включить еще 5-членные циклы. Однако тогда никто не заметил, что подобный дизайн уже был предложен в 1951 году известным американским архитектором Бакминстером Фуллером, который запатентовал структурную основу для строительства сферических конструкций — так называемый геодезический купол. Такая конструкция купола была применена, например, при строительстве павильона США на всемирной выставке Экспо-67 в Монреале.

Фуллерены получают электродуговым распылением графита в атмосфере He; давление газа составляет $1,33 \cdot 10^4$ Па. В результате горения дуги образуется сажа, которая конденсируется на холодной поверхности. Собранная сажа обрабатывается в кипящем толуоле или бензоле. После выпаривания раствора образуется черный конденсат, который примерно на 10–15% состоит из смеси фуллеренов C_{60} и C_{70}. Для получения фуллеренов вместо электрической дуги используют также электронно-лучевое испарение и лазерный нагрев.

Центральное место среди фуллеренов принадлежит молекуле C_{60}, имеющей наиболее высокую симметрию и, как следствие, наибольшую стабильность. По форме молекула фуллерена C_{60} напоминает покрышку футбольного мяча и имеет структуру правильного усечённого икосаэдра (рис. 1.3). В молекуле фуллерена C_{60} атомы углерода образуют замкнутую полую сферическую поверхность, состоящую из 5- и 6-членных колец, причем каждый атом имеет координационное число, равное трем, и находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника. Диаметр молекулы фуллерена C_{60} составляет 0,72–0,75 нм. При кристаллизации C_{60} из раствора или газовой фазы образуются молекулярные кристаллы с ГЦК решёткой; параметр решётки равен 1,417 нм. Фуллерен в твёрдом состоянии называют фуллеритом. Высокой стабильностью обладает также фуллерен C_{70}, имеющий форму замкнутого сфероида. Фуллерены можно рассматривать как сферическую форму графита, так как механизмы межатомного связывания в фуллерене и объёмном графите в очень большой степени подобны. Интересно, что повышенная стабильность фуллерена C_{60} была теоретически предсказана еще в начале 1970-х годов в расчетах потенциально возможных каркасных структур, построенных из атомов углерода [62, 63].

Очень необычны свойства фуллеренов. Так, кристаллические фуллерены представляют собой полупроводники и обладают фотопроводимостью, а кристаллы C_{60}, легированные атомами щелочных металлов,

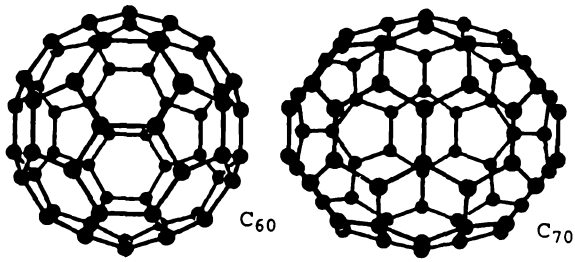


Рис. 1.3. Структура наиболее важных фуллеренов C_{60} and C_{70}. Молекула C_{60} построена как футбольный мяч и имеет диаметр около 0,7 нм. Все фуллерены содержат гексагональные шестичленные и пентагональные пятичленные кольца из атомов углерода

обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при 30 К и выше. Превращение кристаллического фуллерена в алмаз происходит даже при комнатной температуре при давлении 20 ГПа, а при нагреве фуллерена до 1500 К для перехода в алмаз достаточно давления 7 ГПа (для аналогичного превращения графита в алмаз требуются температура 900 К и давление 30–50 ГПа). Растворы фуллеренов имеют нелинейные оптические свойства, что проявляется в резком уменьшении прозрачности раствора при превышении некоторого критического значения интенсивности оптического излучения.

Недавно у полимеризованной формы фуллерена C_{60} при комнатной температуре обнаружены ферромагнитные свойства [64]. Исследование показало, что полимеризованный фуллерен Rh–C_{60} с ромбоэдрической структурой имеет температуру Кюри 500 К и обладает типичной для ферромагнетиков кривой гистерезиса. При нагреве и деполимеризации образец Rh–C_{60} теряет ферромагнитные свойства.

В начале 2001 года группа ученых [65] обнаружила новую фуллереноподобную форму $C_{48}N_{12}$, в которой по сравнению с обычным фуллереном C_{60} пятая часть атомов углерода замещена атомами азота (рис. 1.4). Если в кристаллах фуллерена молекулы C_{60} объединяются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, то наличие атомов азота приводит к появлению сильных ковалентных связей. По этой причине фуллереноподобный кристаллический материал $C_{48}N_{12}$ обладает уникальным сочетанием прочности и эластичности.

Открытие фуллеренов C_n ($n = 60–90$) и последующие исследования показали, что кластеры C_n, содержащие менее 60 атомов углерода, мало устойчивы. Как один из путей стабилизации углеродных фуллеренов C_{28} с малым числом атомов рассматривается получение эндоэдральных комплексов M@C_{28}, в которых атом допирующего элемента вводится внутрь углеродной сферы. Подобный эндоэдральный комплекс Ti@C_{28} синтезирован, в частности, с титаном [66].

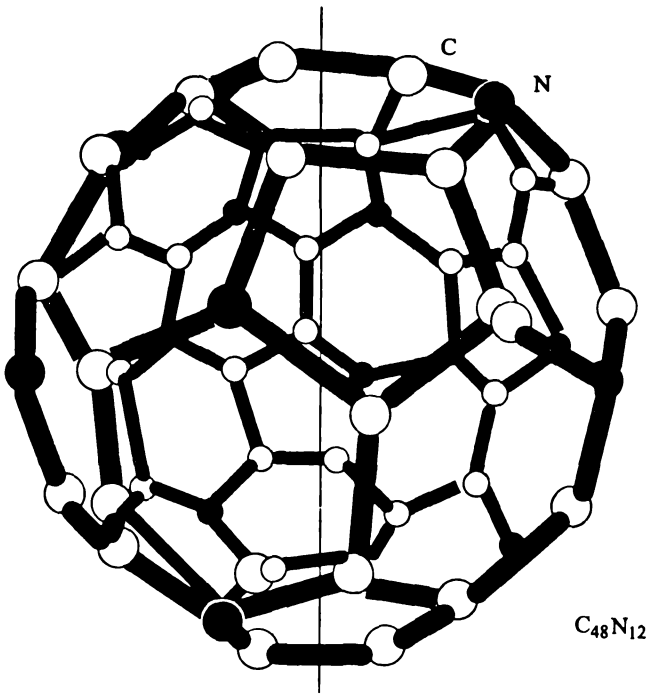


Рис. 1.4. Структура фуллерена $C_{48}N_{12}$ (сплошная линия показывает положение оси симметрии C_6) [65]

Стабилизация неустойчивого фуллерена C_{28} путем интеркалирования в его объём атомов неметаллических $2p$-элементов (B, C, N и O) и металлических $3d$-элементов (Sc, Ti, V, Cr, Fe и Cu) теоретически рассмотрена в [67]. При оценке возможности образования эндоэдральных комплексов $M@C_{28}$ с $3d$-металлами нужно учитывать геометрический, химический и кинетический факторы. Для фуллерена C_{28} предельное значение радиуса иона металла, который может разместиться во внутренней полости фуллерена, равно 0,09–0,10 нм [68], поэтому все $3d$-металлы удовлетворяют геометрическому критерию. Химический фактор является благоприятным, если в результате интеркаляции перенос электронной плотности приводит к усилению связывающего характера молекулярных орбиталей. Кинетический фактор учитывает механизм образования эндоэдральных комплексов. Их получают путем свёртки графенового монослоя вокруг атома металла, адсорбированного на поверхности графита. Такой процесс происходит, если взаимодействие металла с поверхностью графита упрочняет связи M–C и ослабляет связи C–C (особенно межслоевые). Из результатов [67] следует, что интеркалирование атомов металла M в объём фуллерена C_{28} сопровождается переносом электронного заряда с атома M

на атомы оболочки фуллерена, изменением заселенности перекрывающихся атомных орбиталей углерода, образованием химической связи атома M с атомами углерода и общим изменением электронного энергетического спектра. Анализ [67] показал, что с точки зрения химического и кинетического факторов наиболее стабильным является эндоэдральный комплекс $Ti@C_{28}$, в котором в центре полиэдра C_{28} расположен атом титана.

Согласно [69], эндоэдральный комплекс $Ti@C_{28}$ можно рассматривать как возможное соединение типа молекулярного кластера в системе Ti–C.

Фуллеренам как молекулярным кластерам посвящены тысячи статей, десятки обзоров и монографий, поэтому в данной книге они только упоминаются в связи с синтезом нового класса молекулярных кластеров, имеющих состав M_8C_{12}, где M — атом металла.

После открытия молекулярных кластеров углерода и первых наблюдений молекулы фуллерена C_{60} [59–61], после интенсивных и разнообразных исследований синтеза, строения и свойств фуллеренов (см., например, [70–72]) прилагались очень большие усилия для получения молекулярных кластеров других веществ. По аналогии с фуллеренами ожидалось, что эти молекулярные кластеры должны иметь уникальные физические и химические свойства, отличные от свойств известных полиморфных модификаций этого же вещества.

Поиски новых молекулярных кластеров увенчались открытием в 1992 году [73] нового необычного стабильного заряженного кластера $Ti_8C_{12}^+$, соответствующего молекуле стехиометрического состава Ti_8C_{12} в форме слегка искаженного пентагондодекаэдра (рис. 1.5). В додекаэдрической молекуле все атомы расположены на сфере, а ее поверхность, полученная соединением ближайших атомов, состоит из двенадцати пятиугольников, включающих два атома титана и три атома углерода. В этой молекуле все атомы титана и углерода имеют одинаковую (как в фуллерене C_{60}) координацию, равную трем, занимают одинаковые позиции и распределены по вершинам додекаэдра таким образом, что титан связан только с углеродом, а шесть димеров C_2 чередуются с восемью атомами Ti. Додекаэдрическую структуру Ti_8C_{12} можно представить как образованный восемью атомами Ti куб, с каждой гранью которого связан димер C_2. Расстояние между ближайшими атомами углерода равно 0,151 нм, расстояние Ti–C равно 0,196 нм и расстояние Ti–Ti равно 0,305 нм. Точечная группа симметрии T_h такой структуры включает 24 элемента симметрии (повороты и отражения). В силу высокой симметрии идеальная молекула металлокарбогедрена должна быть весьма стабильной.

Другая возможная структура кластера Ti_8C_{12} имеет точечную группу симметрии T_d [74] (см. рис.1.5). В этой конфигурации атомы титана занимают позиции двух типов, причем узлы, относящиеся к позициям каждого типа, образуют тетраэдр. Меньший тетраэдр повернут по отношению к большему на 90°. Разница в позициях атомов титана

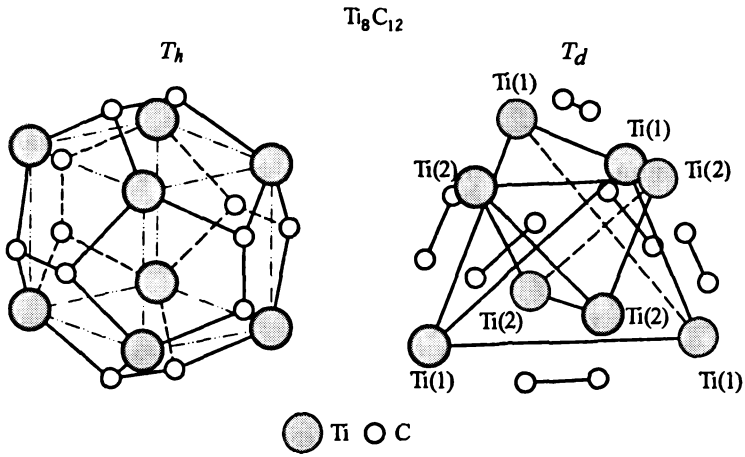


Рис. 1.5. Додекаэдрическая структура молекулярного кластера Ti_8C_{12} с симметрией T_h и T_d с учётом разной длины связей Ti–C и C–C

состоит в их различном положении относительно димеров C_2. Действительно, шесть димеров C_2 расположены параллельно ребрам большого тетрадра из атомов Ti(1) и перпендикулярно ребрам меньшего тетраэдра, образованного четырьмя атомами Ti(2). Атомы Ti(1) связаны с тремя ближайшими атомами углерода, а атомы Ti(2) — с шестью атомами углерода. Расстояние Ti(1)–C равно 0,193 нм, расстояние Ti(2)–C равно 0,219 нм, расстояние Ti(1)–Ti(2) равно 0,286 нм и расстояние Ti(2)–Ti(2) равно 0,290 нм [70]. Линейный размер кластера Ti_8C_{12} составляет около 0,5 нм.

Вопрос о том, какая из двух структур (с симметрией T_h или T_d) реализуется на самом деле, до сих пор не решен.

Кластеры Ti_8C_{12} были получены методом плазмохимического газофазного синтеза. В качестве инертного газа использовали гелий; реагентами являлись углеводороды (метан, этилен, ацетилен, пропилен и бензол) и пары титана; давление газовой смеси в реакторе составляло 93 Па (0,7 мм рт. ст.). Для испарения вращающегося металлического прутка титана и создания ионизированного пучка паров металла использовали сфокусированное излучение Nd-лазера с длиной волны 532 нм. Нейтральные и ионизированные кластеры выделяли из продуктов реакции и анализировали с помощью масс-спектрометра. В масс-спектрах продуктов реакции обнаруживался резкий пик, соответствующий молекуле Ti_8C_{12}. Наряду с нейтральными молекулами в смеси ионизированных газов образуются стабильные ионы $Ti_8C_{12}^+$.

Авторы [73] предположили, что кластер Ti_8C_{12} является членом нового класса молекулярных кластеров и назвали такой кластер metallocarbohedrene или Met-Car (металлокарбогедрен или меткар). В металлокарбогедренах атомы переходного металла и углерода образуют

структуру, подобную клетке. Действительно, вскоре были получены другие кластеры M_8C_{12} таких переходных металлов как Zr, Hf, V [75, 76], Cr, Mo и Fe [77]. Описание металлокарбогедренов и методов их получения можно найти в обзорах [78, 79].

По мнению [73] высокая стабильность кластера Ti_8C_{12} является следствием особой геометрической и электронной структуры, присущей таким кластерам, а химические связи в молекуле Ti_8C_{12} подобны тем, что существуют в углеродных фуллеренах. Однако, в отличие от фуллерена C_{60}, в ионизированной или нейтральной молекуле типа M_8C_{12} имеются только пятичленные кольца. По форме поверхности весьма стабильный кластер Ti_8C_{12} соответствует гипотетическому нестабильному (и поэтому нереализованному на практике) фуллерену C_{20}. Уже из этого сравнения видно, что полное подобие химических связей в кластерах M_8C_{12} и в углеродных фуллеренах мало вероятно.

Действительно, выполненные расчеты равновесной кристаллической и электронной структуры кластера Ti_8C_{12} [80] показали, что связи атомов титана с тремя соседними атомами углерода совсем не такие, как связи в графите или в фуллерене C_{60}; в частности, длины связей Ti–C и C–C в Ti_8C_{12} различаются почти в полтора раза и равны $3{,}76a_0$ и $2{,}63a_0$ (a_0 = 0,052918 нм — радиус первой боровской орбиты), соответственно; согласно [81] длина связи Ti–C примерно на 30% превышает длину связи C–C. В то же время атомы углерода и титана находятся на почти одинаковом расстоянии от центра кластера. Это означает, что реальный додекаэдр Ti_8C_{12} сильно деформирован и искажен. Согласно [80] связующие состояния кластера Ti_8C_{12} образованы комбинацией d-орбиталей Ti и молекулярных орбиталей C_2, а заполненный уровень с наибольшей энергией расположен между связующими и антисвязующими состояниями титана, что обеспечивает стабильность кластера. Аналогичные выводы о том, что кластеры M_8C_{12} имеют форму не идеального, а искаженного пентагондодекаэдра, были получены в других теоретических расчетах.

Несколько иные результаты получены [82] при сравнительном изучении электронной структуры меткара Ti_8C_{12} с симметрией T_h и T_d. Согласно [82] в структурах обоих типов заполненный уровень с наибольшей энергией приходится на резкий пик плотности состояний, образованный в основном C2p- и Ti3d-атомными орбиталями. Высокая химическая стабильность соединения Ti_8C_{12} обусловлена сочетанием сильных Ti3d–C2p-взаимодействий между атомами титана и димерами C_2, с одной стороны, и C–C-взаимодействий в димерах углерода, с другой стороны. В структурах обоих типов Ti_8C_{12} имеет открытую электронную оболочку, что позволяет выступать ему как в роли донора, так и в роли акцептора электронной плотности. В расчетах [82] параметры структуры и межатомные расстояния для симметрии T_h были взяты из [81], а для симметрии T_d — из [74].

Атомы в молекулах металлокарбогедренов образуют сильные связи. Например, энергия связи, приходящаяся на один атом молекулы Ti_8C_{12},

составляет 6,1–6,7 эВ/атом [80, 81, 83]. Для сравнения, эта величина в молекуле фуллерена C_{60} равна 7,4–7,6 эВ/атом [84, 85], а в карбиде титана TiC с кубической структурой $B1$ —7,2 эВ/атом [80].

Предложенные в [80, 82] представления о геометрии и электронной структуре молекулярных кластеров Ti_8C_{12} хорошо объясняют особенности реакционного поведения этих кластеров по отношению к полярным и неполярным веществам.

Исследования взаимодействия между кластерами $Ti_8C_{12}^+$ и полярными молекулами метанола CH_3OH, воды H_2O и аммиака ND_3 показали [86], что при комнатной температуре реакция между ними,

$$Ti_8C_{12}^+(P)_{n-1} + P \rightarrow Ti_8C_{12}^+(P)_n, \qquad (1.2)$$

протекает через восемь последовательных шагов по присоединению полярной молекулы P. Это означает, что первая сольватационная оболочка иона $Ti_8C_{12}^+$ образована восемью полярными молекулами. В реакциях с бензолом и этиленом образующаяся первая сольватационная оболочка включает только четыре углеводородные молекулы с двойными π-связями. Наконец кластер $Ti_8C_{12}^+$ при комнатной температуре полностью инертен по отношению к неполярным молекулам кислорода и метана. Как полагают авторы [86], если кластеры Ti_8C_{12} могут удерживаться вместе силами Ван-дер-Ваальса и образовывать крупные кристаллы, как фуллерен C_{60}, то объёмный материал Ti_8C_{12} будет очень устойчив на воздухе. Заметим также, что несмотря на реакционную активность $Ti_8C_{12}^+$ по отношению к многим веществам, взаимодействие между ними протекает только как ассоциация лигандов, без разрыва каких-либо химических связей в кластере. Это подтверждает высокую стабильность металлокарбогедренов.

Очень интересно, что при плазмохимическом газофазном синтезе [73, 75, 76] наблюдалось преимущественное образование кластерных частиц M_8C_{12} и M_mC_n (M — это Ti, Zr, Hf, V) с соотношением M:C $\approx$ 1,5–2,0, а не наночастиц карбидов TiC, ZrC, HfC, VC с кубической кристаллической структурой типа $B1$. При аналогичном синтезе в системах Ta–C и Nb–C наряду с кластерами Ta_mC_n и Nb_mC_n, по составу близкими к M_8C_{12}, образовывались в небольшом количестве нанокристаллические частицы M_mC_n с $m \approx n$, имеющие кубическую структуру. Между тем обычный плазмохимический синтез (без применения лазерного нагрева плазмы) позволяет получать только карбидные наночастицы. Таким образом, при газофазном синтезе в системах "переходный металл–углерод" возможно образование двух структур — кубической и типа металлокарбогедренов. Поскольку первоначально в каждой системе M–C обычно обнаруживали кластеры (или частицы) только одного структурного типа, то можно было предположить, что избирательное образование той или иной структуры обусловлено их термодинамической стабильностью.

Однако авторы [87] сообщили, что в результате синтеза при их экспериментальных условиях в системах Ti–C и V–C одновременно

образуются кубическая МС ($M_{14}C_{13}$) и додекаэдрическая M_8C_{12} структуры. Большее образование кубических наночастиц по сравнению с M_8C_{12} происходило при малой мощности лазерного излучения. В [87] предполагается, что образование металлокарбогедренов может происходить путем фотодиссоциации кубических наночастиц, что свидетельствует о высокой устойчивости кластеров M_8C_{12}.

С учётом результатов [73, 75–77, 87] естественно предположить, что возможные причины преимущественного образования карбидных ГЦК наночастиц или молекулярных кластеров M_8C_{12} могут иметь и кинетическую природу. Правильный ответ на вопрос о причинах преимущественного образования той или иной структуры практически важен, так как позволяет сознательно получать именно ту кристаллическую модификацию наноструктурного материала, которая необходима, т. е. реально осуществлять направленный синтез наноматериала.

Для разрешения этого вопроса было исследовано образование кластеров Nb_mC_n в системе Nb–C [88] в зависимости от условий синтеза (концентрации углеродсодержащего реагента в газовой атмосфере, мощности излучения лазера). Для испарения прутка металлического ниобия, разогрева и поддержания плазмы использовали излучение Nd-лазера с длиной волны 532 нм. В качестве буферного газа применяли гелий, общее давление газовой смеси составляло от 0,4 до 0,65 МПа. Масс-спектры ионизированных кластеров $Nb_mC_n^+$ снимали непосредственно с плазмы с помощью квадрупольного масс-спектрометра.

Анализ полученных масс-спектров показал, что наночастицы с кубической структурой и с соотношением Nb:C $\approx$ 1 : 1 ($Nb_{14}C_{13}$) образуются при относительно низкой (4 %) концентрации метана CH_4 в гелии и мощности излучения 10–15 мДж·имп$^{-1}$. При концентрации метана от 8 до 20 % и мощности излучения не менее 15 мДж·имп$^{-1}$ преимущественно образуются додекаэдрические частицы с соотношением Nb:C, близким к 1:2 (например, $Nb_{11}C_{21}$, $Nb_{13}C_{22}$ и т. д.). Интересно, что увеличение концентрации углеводородов сопровождается ростом кластеров — так, при концентрации метана 8 % самыми крупными являются кластеры Nb_8C_{12}, а при концентрации, равной 20 %, появляются кластеры $Nb_{11}C_{21}$, $Nb_{12}C_{22}$, $Nb_{13}C_{22}$ и $Nb_{14}C_{25}$. Аналогичный рост кластеров наблюдался при лазерном газофазном синтезе в системе Zr–C, где появлялись кластеры $Zr_{13}C_{22}$, $Zr_{14}C_{21}$ и $Zr_{14}C_{23}$ [89], что указывало на образование структур, представляющих собой сдвоенные додекаэдры.

На основе полученных результатов авторы [88] пришли к выводу, что металлокарбогедрены (в особенности крупные кластеры, состоящие из двух или более соединенных между собой додекаэдров) образуются в условиях высокой концентрации углеводорода и большой мощности лазерного излучения, способствующего дегидрогенизации углеводорода, т. е. в условиях повышенного содержания углерода в плазме. Уменьшение концентрации углеводорода или уменьшение мощности излучения снижают содержание углерода в плазме, вследствие чего при

относительном дефиците углерода образуются карбидные наночастицы MC с кубической структурой $B1$, в которых содержание углерода меньше, чем в молекулярных кластерах M_mC_n. Из этого ясно, что в условиях газофазного синтеза образование в системах M–C кубических или додекаэдрических структур в большей степени определяется кинетическими, а не термодинамическими факторами.

В целом плазмохимический синтез с разными способами создания плазмы — один из наиболее перспективных методов получения разнообразных наноструктурных материалов.

1.3. Осаждение из коллоидных растворов

Осаждение из коллоидных растворов было, по-видимому, первым методом получения дисперсных наночастиц. Если вы посетите в Лондоне музей Королевского института Великобритании (The Royal Institution's Faraday Museum), открытый в 1973 году королевой Елизаветой II, то сможете увидеть там две склянки с коллоидными растворами золота (рис. 1.6), полученными М. Фарадеем еще в первой половине XIX в. Эти растворы уже почти двести лет сохраняют свою стабильность. Получение и оптические свойства коллоидных растворов золота описаны Фарадеем в 1857 г. [90].

Обычный способ получения наночастиц из коллоидных растворов заключается в химической реакции между компонентами раствора и прерывании реакции в определенный момент времени [91–95], после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твёрдое. Так, нанокристаллические порошки сульфидов получают с помощью реакции сероводородной кислоты H_2S или сульфида Na_2S с водорастворимой солью металла. Например, нанокристаллический сульфид кадмия CdS получают осаждением из смеси растворов перхлората кадмия $Cd(ClO_4)_2$ и сульфида натрия Na_2S:

$$Cd(ClO_4)_2 + Na_2S = CdS\downarrow + 2NaClO_4. \qquad (1.3)$$

Рост наночастиц CdS прерывают скачкообразным увеличением pH раствора.

Коллоидные частицы оксидов металлов получают гидролизом солей [96–98]. Например наночастицы TiO_2 легко образуются при гидролизе тетрахлорида титана:

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2\downarrow + 4HCl. \qquad (1.4)$$

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 K. Для стабилизации коллоидных растворов

Рис. 1.6. Коллоидные растворы золота, полученные М. Фарадеем (музей Королевского института Великобритании, Лондон)

во избежание коагуляции наночастиц используют полифосфаты, амины, гидроксильные ионы.

Образование металлических или полупроводниковых кластеров с очень малой дисперсией размеров (и даже монодисперсных) возможно внутри пор молекулярного сита (цеолита). Изоляция кластеров внутри пор сохраняется при нагреве до весьма высоких температур. Например, полупроводниковые кластеры $(CdS)_4$ были синтезированы внутри полостей цеолитов [99]. Анализу свойств кластеров, полученных в ультратонких каналах и, в частности, в порах цеолитов, посвящён обзор [100]. Более крупные полупроводниковые наночастицы синтезируют присоединением дополнительных молекул к исходному малому кластеру, который предварительно стабилизирован в коллоидном растворе органическими лигандами. Такой синтез крупных наночастиц можно рассматривать как полимеризацию неорганических соединений.

Наночастицы можно получать также с помощью ультразвуковой обработки коллоидных растворов, содержащих крупные частицы.

Осаждение из коллоидных растворов позволяет синтезировать наночастицы смешанного состава, т. е. нанокристаллические гетероструктуры. В этом случае ядро и оболочку смешанной наночастицы создают из полупроводниковых веществ с разным строением электронных уровней. Образование гетероструктур, например, CdSe/ZnS или ZnS/CdSe, HgS/CdS, ZnS/ZnO, TiO_2/SnO_2 происходит в результате контролируемого осаждения молекул полупроводника одного типа на предварительно синтезированные наночастицы полупроводника другого типа [101–104]. Эти гетеронаночастицы можно покрыть слоем еще одного полупроводника. Нанокристаллические гетероструктуры используют в фотокатализе.

Среди всех методов получения нанопорошков и изолированных наночастиц 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 коалесценции полученных наночастиц.

Химический синтез больших металлических кластеров с использованием коллоидных растворов подробно рассмотрен в [105]. Методы получения металлических наночастиц рассмотрены также в обзоре [106]. 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 лиганда. В качестве лигандов используют различные полимеры. Схематическая реакция получения стабилизированного лигандом металлического кластера M_n имеет следующий вид:

$$nM^+ + ne^- \rightarrow M_n \xrightarrow{mL} M_nL_m, \qquad (1.5)$$

где L — молекула лиганда. Полученные таким способом металлические кластеры золота, платины, палладия могут содержать от 300 до 2000 атомов. Металлические кластеры имеют кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру. В этих кластерах центральный атом окружен несколькими оболочками, число атомов в которых равно $10k^2 + 2$ (k — номер оболочки), т. е. первая оболочка содержит 12, вторая — 42, третья — 92 атома и т. д. Общее число атомов в кластере равно $n = (2N + 1) + 10 \sum_{k=1}^{N} k^2$, где N — число атомных оболочек (слоев). В кластерах, стабилизированных лигандами, можно выделить металлическое ядро, где ближайшими соседями атома металла являются только металлические атомы, и внешнюю оболочку из металлических атомов, частично связанных с молекулами лиганда. Защита кластеров с помощью внешней оболочки показана на рис. 1.7: поверхность тёмной

коллоидной наночастицы золота Au размером около 12 нм покрыта более светлой оболочкой молекул лиганда $P(m\text{-}C_6H_4SO_3Na)_3$. Металлические кластеры, состоящие из 55 атомов, размещённых в двух оболочках, являются, видимо, наименьшими по размеру частицами, ещё сохраняющими часть свойств металла, однако сканирующая туннельная спектроскопия уже свидетельствует о расщеплении электронных уровней в таких частицах при комнатной температуре.

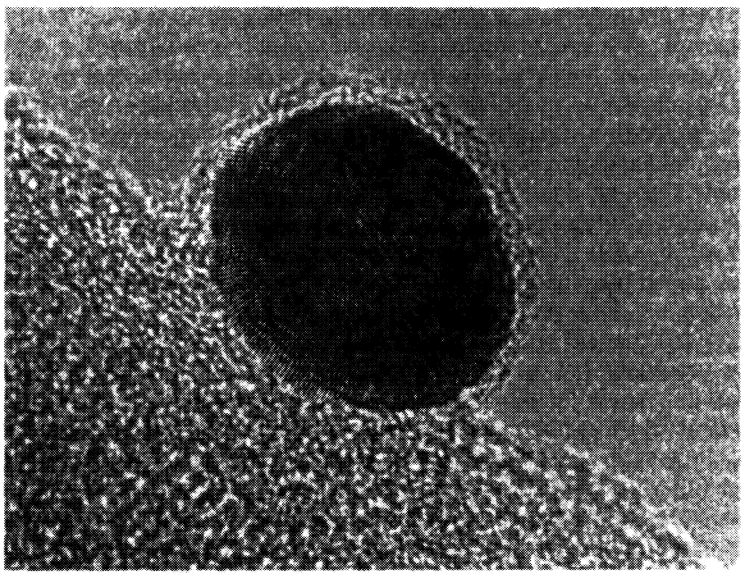


Рис. 1.7. Коллоидная частица золота размером около 11 × 13 нм, покрытая оболочкой лиганда $P(m\text{-}C_6H_4SO_3Na)_3$ (микрофотография получена методом электронной микроскопии высокого разрешения Дж.-О. Бовином и А. Карлсоном, Университет Лунда) [105]

В последнее время для получения металлических наночастиц восстановлением из солей используют микроэмульсии типа "вода–масло" (обратные мицеллы). В этом случае капли воды (раствора) нанометрововых размеров, диспергированные в масляной (органической) фазе и стабилизированные поверхностно-активными веществами, выполняют роль микрореакторов для синтеза наночастиц, а размер капель является естественным ограничителем размера наночастиц. Микроэмульсии применяют для синтеза наночастиц серебра, золота, платины, кобальта, железа; в качестве восстановителя используют борогидрид натрия или гидразин. Авторы [107] восстановлением $Pd(OAc)_2$ водородом в присутствии фенантролина получили икосаэдрический кластер палладия, содержащий 561 атом Pd в пяти заполненных оболочках. Молекулы лиганда располагаются на вершинах и ребрах икосаэдра.

Среди других методов синтеза металлических наночастиц довольно часто используется импульсный радиолиз растворов. Под действием рентгеновского или ультрафиолетового излучения происходит последовательное образование кластеров M_2^+, M_3^+,... M_n^+, причем наиболее устойчивые из них накапливаются в растворе. Использование в радиолизном методе стабилизаторов позволяет повысить уровень монодисперсности получаемых наночастиц при их меньшем размере [106]. В качестве стабилизаторов используют полимеры.

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 [108]. 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 распыляется в камеру с криогенной средой и вследствие этого замерзает в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды уменьшают 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.

Метод осаждения из растворов лежит в начале предложенного авторами [109, 110] способа получения нанокристаллических композиций из карбида вольфрама и кобальта, предназначенных для изготовления твёрдых 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 зёрен и уменьшения растворимости карбида вольфрама в кобальте в смесь добавляли нестехиометрический карбид ванадия в количестве до 1 масс.%. Полученный из этой нанокристаллической композиции твёрдый сплав отличается оптимальной комбинацией высокой твёрдости и большой прочности [109–111].

В работе [112] показано, что каждая нанокомпозитная частица WC–Co, имеющая размер ~ 75 мкм, состоит из нескольких миллионов нанокристаллических зёрен WC с размером менее 50 нм, распределенных в матрице кобальта. Спеканием нанокомпозитной смеси карбида вольфрама с 6,8 масс.% Co и 1 масс.% VC были получены сплавы, в которых 60% зёрен WC имели размер менее 250 нм и 20% — менее 170 нм. Еще более тонкозернистую структуру имел сплав, со-

держащий помимо карбида вольфрама 9,4 масс.% Co, 0,8 масс.% Cr_3C_2 и 0,4 масс.% VC. После спекания при 1670 K в этом сплаве 60% зёрен карбида вольфрама имели размер менее 140 нм и 20% — менее 80 нм. Сравнение наносплава и обычного поликристаллического сплава, имеющих одинаковую твёрдость, показывает, что трещиностойкость наносплава в 1,2–1,4 раза больше, чем трещиностойкость обычного крупнозернистого сплава [112]. Согласно [113], твёрдый сплав WC–Co, изготовленный из нанопорошка карбида вольфрама с размером частиц 30–50 нм, имеет более однородную мелкозернистую структуру и более высокие твёрдость и прочность, чем обычный твёрдый сплав того же состава. В [113] также отмечено, что введение в шихту стандартного сплава WC–Co наряду с крупнозернистым (1–4 мкм) карбидом WC от 3 до 5 масс.% нанопорошка карбида вольфрама приводит к уменьшению разброса значений твёрдости и прочности, т.е. стабилизирует свойства твёрдого сплава.

В последнее время нанопорошки системы WC–Co применяют для получения нанокомпозитов, содержащих алмазную фазу [114, 115]. В работе [114] нанопорошок WC–Co с 15 вес.% кобальта и со средним размером частиц карбида вольфрама WC 100 нм был спрессован в образцы диаметром 8 мм под давлением 100 и 300 МПа. Эти образцы сначала нагревали до 1170 K в атмосфере H_2 для удаления окисной плёнки, а затем спекали в вакууме при температуре 1270–1470 K с 30-минутной выдержкой при максимальной температуре спекания. Изменяя продолжительность спекания при наименьшей используемой температуре, авторы [114] могли регулировать размер и расположение пор в образце. Затем образцы при температуре 1170 K в течение 3 час выдерживали в потоке газовой смеси H_2+CH_4 для инфильтрации газа в поры образца. После этого образцы подвергали одновременному воздействию высоких температуры и давления для восстановления метана до углерода и превращения углерода (графита) в алмазную фазу. В результате удалось получить сверхтвёрдый нанокомпозитный материал, содержащий, как сообщено в [114], около 45 об.% алмазной фазы. По-видимому, содержание алмазной фазы в полученном нанокомпозите сильно завышено.

Авторы [115] предложили несколько измененный способ получения нанокомпозитов WC–Co–алмаз. В качестве исходной использовали порошковую смесь WC с 15 вес.% Co; средний размер частиц WC составлял 100 нм. Спрессованные под давлением 200 МПа образцы нагревали до 870 K в атмосфере водорода для удаления окисной плёнки и затем спекали в вакууме при температуре 1370 K в течение 30 минут. Полученные пористые образцы с относительной плотностью 70% подвергали электрохимическому травлению в водном растворе тартрата натрия $NaC_4H_5O_6$. После травления образцы промывали водой, сушили и затем насыщали газовой смесью $H_2 + CH_4$, содержащей 15% метана. Инфильтрацию газа в поры проводили при температуре 1170 K в течение 4 час. Далее образцы подвергли всестороннему давлению

8 ГПа при температуре 1770 К для каталитического разложения метана по реакции $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$, осаждения углерода на стенки пор и перехода углерода из графитной в алмазную фазу, а также для уплотнения образцов. Твёрдость образцов вблизи их краев достигала 3200 ± 300 кг·мм$^{-2}$, тогда как твёрдость внутренних областей была в пять раз меньше.

1.4. Термическое разложение и восстановление

При термическом разложении используют обычно сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды и имиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Получение высокодисперсных металлических порошков методом термического разложения различных солей подробно описано в [116]. Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при температуре 470–530 К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 100–300 нм.

Вариантом пиролиза является разложение металлоорганических соединений в ударной трубе, после чего свободные атомы металла конденсируются из пересыщенного пара [14]. Закрытая с обеих сторон длинная стальная труба перегораживается на две неравные части тонкой диафрагмой из майларовой плёнки или алюминиевой фольги. Более длинную часть трубы заполняют аргоном под давлением 1000–2500 Па с примесью 0,1–2,0 мол.% металлорганического соединения. Другая часть трубы заполняется гелием или смесью гелия с азотом до тех пор, пока мембрана не прорвется. При разрыве мембраны возникает ударная волна, на фронте которой температура может достигать 1000–2000 К. Ударный нагрев газа приводит к разложению металлоорганического соединения за несколько микросекунд после прохождения фронта волны, и свободные атомы металла образуют сильно пересыщенный пар, способный быстро конденсироваться. Этим способом получали тонкодисперсные порошки железа, висмута и свинца.

Комбинацией термического разложения и конденсации является сверхзвуковое истечение газов из камеры, в которой поддерживаются повышенные постоянные давление и температура, через сопло в вакуум [14]. В этом случае тепловая энергия молекул газа трансформируется в кинетическую энергию сверхзвукового потока, а газ при расширении охлаждается и превращается в пересыщенный пар, в котором могут образовываться кластеры, содержащие от двух до миллиона атомов. Повышение первоначального давления в камере при неизменной температуре приводит к возрастанию пересыщения. В работе [117] описано получение субмикрокристаллического порошка ($Si_3N_4 + SiC$) пиролизом жидкого полисилазана $[CH_3SiHNH]_n$, истекающего через ультра-

звуковое сопло в виде аэрозоля. Для нагрева аэрозоля использовалось излучение cw-CO_2-лазера.

Высокодисперсные порошки карбида и нитрида кремния получают пиролизом поликарбосиланов, поликарбосилоксанов и полисилазанов [118–120]. Первоначальный нагрев осуществляют с помощью низкотемпературной плазмы или лазерного излучения, затем продукты пиролиза дополнительно отжигают при температуре $\sim$ 1600 К для стабилизации структуры и состава.

Поливинилпентаборан используется для получения нанокристаллического карбида бора, борсодержащие полимеры типа полиборазина, полиборазола и поливинилборазина предлагается использовать для получения высокодисперсных порошков нитрида бора, а также применять в качестве добавок к порошку титана для синтеза нанокристаллических композиций $TiN + TiB_2$ [120]. Нанокристаллический порошок нитрида AlN со средним размером частиц 8 нм получали разложением в аммиаке при 900 К полиамидимида алюминия $[Al(NH_2)_3NH]_n$ [121], субмикрокристаллический порошок нитрида титана со средним размером частиц от 100 до 300 нм — разложением полититанимида $Ti[N(CH_3)_2]_4$ [118].

Бориды переходных металлов можно получать пиролизом борогидридов при 600–700 К, т. е. при температуре, которая гораздо ниже обычных температур твёрдофазного синтеза. Например, высокодисперсные порошки борида циркония с удельной поверхностью 40–125 $м^3 \cdot г^{-1}$ получали термическим разложением тетраборогидрида циркония $Zr(BH_4)_4$ под действием импульсного лазерного излучения [122].

Порошки, полученные термическим разложением мономерных и полимерных соединений, нужно дополнительно отжигать для стабилизации состава и структуры; температура отжига нитридов и боридов составляет от 900 до 1300 К, оксидов и карбидов — от 1200 до 1800 К.

В разделе 1.1 описан метод получения нанокристаллических порошков, в котором термическое разложение металлоорганического прекурсора совмещено с конденсацией наночастиц на холодной поверхности в атмосфере разреженного инертного газа.

Основным недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, так как продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений.

Разложение соединений для получения наночастиц может происходить не только в результате нагрева. Например, в [123] для синтеза наночастиц кобальта Co использовали разложение раствора $Co_2(CO)_8$ в толуоле под действием ультразвука. Для сохранения монодисперсности и предотвращения агломерации образующихся наночастиц в раствор добавляли натриевую соль сульфоянтарной кислоты.

Распространённым методом получения высокодисперсных металлических порошков является восстановление соединений металлов (гидрооксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода

при температуре < 500 К. Достоинствами этого метода являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц порошков по размерам; типичные распределения частиц по размерам в некоторых металлических нанопорошках, полученных восстановлением в токе водорода, показаны на рис. 1.8.

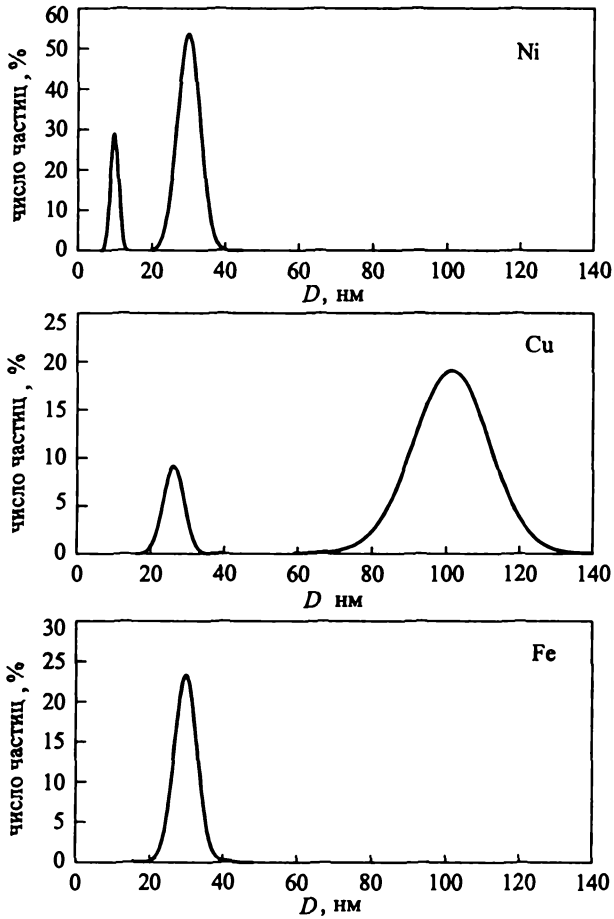


Рис. 1.8. Типичные распределения металлических наночастиц по размеру. Частицы получены восстановлением металлов из их соединений в токе водорода

Широко применяемые в промышленности металлические катализаторы обычно получают пропиткой пористого материала (силикагеля, цеолита и т. д.) раствором гидрооксида или другого соединения требуемого металла. Пропитанный пористый носитель сушат, а затем прокаливают в токе водорода для восстановления металла. В резуль-

тате в порах носителя образуются каталитически активные мелкие металлические частицы.

1.5. Механосинтез

Основой механосинтеза является механическая обработка твёрдых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твёрдых реагентов [124–131]. Особенности низкотемпературного перемешивания твёрдых реагентов, обусловленные образованием промежуточных состояний, и широкие возможности механохимического синтеза различных соединений подробно обсуждены в работе [130]. Согласно [130], механический размол может приводить к уменьшению размера микрокристаллических блоков до 10 нм и менее, что эквивалентно сокращению диффузионных путей и ускоряет взаимодействие нанокристаллических частиц. Это особенно важно для многокомпонентных систем, где в зоне контакта частиц разных веществ действуют не только механические, но и химические силы [132].

Механосинтез как метод высокоэнергетического механического воздействия на твёрдое тело с целью получения нанопорошков можно разделить на две основные категории: механический размол (mechanical milling, ball milling) и механическое сплавление (mechanical alloying). Механический размол используется как для измельчения исходного материала, так и для его аморфизации: например, аморфное состояние кристаллических интерметаллических соединений получают механическим размолом. Механическое сплавление обеспечивает измельчение, перемешивание, массоперенос и химическое взаимодействие порошков нескольких чистых элементов, соединений или сплавов. С помощью механического сплавления можно получать вещества как кристаллическом, так и в аморфном состояниях.

В результате механического воздействия в приконтактных областях твёрдого вещества создается поле напряжений. Релаксация поля напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, образования различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твёрдой 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 et al.

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 твёрдого 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 твёрдом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала [133, 134].

При механическом истирании порошков деформация первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций с высокой плотностью. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют и рекомбинируют в малоугловые границы, разделяющие отдельные зёрна. На этом этапе истирания уже образуются зёрна диаметром 20–30 нм и их количество растёт по мере истирания. На следующем этапе истирания ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения границ зёрен. Такое поведение при истирании типично для ОЦК металлов и интерметаллидов [134].

Для размола и механохимического синтеза применяют высокоэнергетичные планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, средний размер получаемых порошков может составлять от 200 до 5–10 нм. Так, при помоле в шаровой мельнице борида β-FeB удалось получить порошок α-FeB со средним размером кристаллитов ~ 8 нм [135]. Механическая обработка титаната бария $BaTiO_3$ в планетарной мельнице позволила получить нанокристаллический порошок со средним размером частиц 5–25 нм [125].

Механохимический синтез порошков боридов, карбидов, силицидов, оксидов, сульфидов переходных металлов был осуществлен "взрывным" методом в вибромельницах [136, 137]; 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 механохими-

ческим синтезом в мельницах, показало, что средний размер частиц составляет 6–20 нм [138].

Порошки нитридов переходных металлов с размером частиц несколько нанометров были синтезированы размолом металлических порошков в вибромельнице в атмосфере N_2 [139].

Механохимический синтез нанокристаллических карбидов TiC, ZrC, VC и NbC из смеси порошков металла и углерода описан в [140]. Смесь подвергали размолу в шаровой мельнице. Образование карбидов происходило после 4–12 часов размола; размер порошков после 48 часов размола составлял 7 ± 1 нм. Среди полученных карбидных нанопорошков наиболее устойчивым к нагреву оказался карбид ниобия — при росте температуры от 300 до 1300 К размер зёрен 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 зёрен до 90 нм.

Нанокристаллические ОЦК сплавы Fe–Ni и Fe–Al с размером зёрен 5–15 нм синтезировали размолом порошков металлов в шаровой вибромельнице в течение 300 часов [141].

Авторы [142] детально изучили получение аморфных нанокристаллических порошков Ni_3Al с помощью механического размола упорядоченного интерметаллического сплава Ni_3Al. Исходный интерметаллид Ni_3Al был получен дуговой плавкой никеля и алюминия в атмосфере Ar с использованием титана в качестве геттера. Для достижения гомогенности полученный сплав дополнительно переплавляли по меньшей мере пять раз. Затем слитки размалывали в порошок с размером частиц 45 мкм и меньше. Порошок в течение 2 час отжигали в вакууме при температуре 1073 К для снятия напряжений. Крупнозернистый интерметаллический порошок имел упорядоченную кубическую структуру типа Cu_3Au ($L1_2$) с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Параметр дальнего порядка был равен 0,96. Высокоэнергетический механический размол порошка проводился в шаровой мельнице, соотношение между массами шаров и порошка было 10:1. Механический размол порошка в течение 5 час привел к исчезновению сверхструктурных отражений на его рентгенограмме, т.е. к полному разупорядочению порошка. Наряду с этим произошло уширение структурных отражений гранецентрированной кубической решётки. Используя метод Вильямсона–Холла [143–145], авторы [142] по величине уширения структурных отражений оценили средний размер кристаллитов и решёточные напряжения в порошке Ni_3Al. После 5 часов размола средний размер кристаллитов составлял 19 нм, а напряжение было равно $8 \cdot 10^{-4}\%$. Увеличение продолжительности размола до 50 час привело к дальнейшему уширению структурных отражений (111) и (200) и исчезновению других структурных отражений. Согласно [142], размер областей когерентного рассеяния уменьшился до 8–10 нм. Изучение размолотого порошка с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показало, что размер наночастиц составляет 2–3 нм, а электронная

дифракция на наночастицах характерна для аморфного состояния. Таким образом, механический размол крупнозернистого порошка упорядоченного интерметаллида Ni_3Al (структура типа Cu_3Au ($L1_2$)) привел сначала к его разупорядочению (образованию неупорядоченного ГЦК сплава со структурой типа $A1$), затем к образованию нанокристаллического ГЦК сплава и, на последней стадии размола, к получению аморфного порошка Ni_3Al со средним размером наночастиц 2 нм.

Идеальный и практически осуществленный вариант механохимического синтеза, совмещённого с получением нанокомпозитной смеси, описан в [146]. В заполненной аргоном шаровой мельнице в течение 100 часов размалывали смесь крупнозернистых (~ 75 мкм) порошков вольфрама, графита и кобальта; в результате была получена нанокомпозитная смесь WC–Co из зёрен кобальта и карбида вольфрама со средним размером 11–12 нм.

В твёрдом сплаве, полученном холодным прессованием и последующим спеканием этой смеси при 1310 К, большинство зёрен карбида WC имело размер менее 200 нм, т. е. в несколько раз меньше, чем в обычных сплавах того же состава. Спечённые образцы твёрдого сплава имели твёрдость ~ 18 ГПа и относительную плотность, равную 80 % от теоретической плотности. Возможность спекания нанокомпозитной порошковой смеси WC–Co при более низкой температуре, чем аналогичной крупнозернистой смеси, была следствием меньшей температуры плавления нанокристаллического Co по сравнению с крупнозернистым кобальтом.

Подробное описание механосинтеза нанокристаллического порошка кубического карбида титана дано в работе [147]. Порошки металлического титана и графита, взятые в соотношении, обеспечивающем получение состава $Ti_{44}C_{56}$, были размолоты в сапфировой шаровой мельнице. Соотношение массы шаров к массе порошка составляло 10:1. Размол проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона.

После 2000 с размола на рентгенограмме реагирующей смеси (рис. 1.9) наблюдались только широкие отражения, соответствующие элементарным Ti и C. После $11 \cdot 10^3$ с размола отражения, соответствующие графиту, почти исчезли, а после $15 \cdot 10^3$ с размола появились отражения, соответствующие новой кубической фазе со структурой $B1$ — карбиду титана. Период решётки полученного карбида титана составляет 0,4326 нм. Увеличение времени размола до $4 \cdot 10^4$ с привело к полному исчезновению сохранявшихся дифракционных отражений металлического титана и к увеличению интенсивности отражений карбида титана. Увеличение продолжительности размола до $8 \cdot 10^4$ с сопровождается увеличением механической деформации частиц порошка и резким уменьшением размера зёрен, о чем можно судить по заметному уширению дифракционных отражений. Размол в течение $72 \cdot 10^4$ с привел к формированию нанокристаллического карбида титана. Дальнейшее увеличение времени размола до 10^6 с не привело к каким-либо наблюдаемым изменениям полученного карбида.

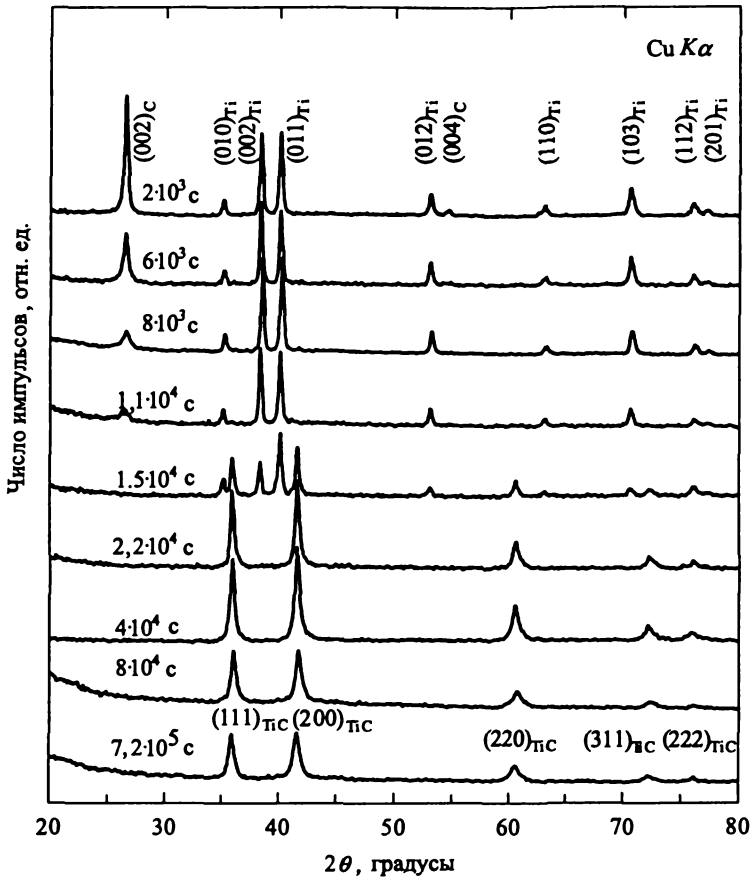


Рис. 1.9. Изменение рентгенограмм в зависимости от продолжительности размола порошковой смеси $Ti_{44}C_{56}$ при механосинтезе карбида титана [147]

На рис. 1.10 показано изменение размера зёрен порошка в процессе размола по данным рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Судя по рис. 1.10, в процессе образования нанокристаллического карбида титана можно выделить четыре стадии. На рис. 1.11 показаны полученные методом сканирующей электронной микроскопии фотографии частиц порошка на разных стадиях размола. Исходный порошок (рис. 1.11а) представляет собой случайно распределенные частицы разного размера и формы. На первой стадии (время размола до $11 \cdot 10^3$ с) происходит образование очень крупных композитных частиц Ti/C со средним размером около 1 мм (рис. 1.11б). Металлографическое исследование показало, что эти частицы состоят из множества слоев титана и углерода. Вторая стадия размола продолжительностью от $11 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^4$ с представляет собой механическую твёрдофазную реакцию,

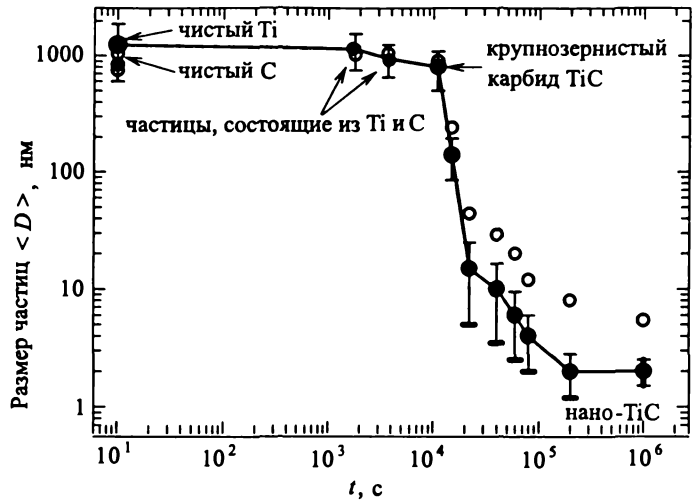


Рис. 1.10. Зависимость размера частиц D размолотого порошка $Ti_{44}C_{56}$ от продолжительности размола t в процессе механосинтеза карбида титана [147]: (•) размер частиц, определенный электронно-микроскопическим методом, (о) размер частиц, определенный по уширению рентгеновских дифракционных отражений

во время которой титан и углерод почти полностью реагируют между собой и образуются крупные зёрна карбида титана размером от 800 до 1000 нм.

На третьей стадии продолжительностью от $2 \cdot 10^4$ до $8 \cdot 10^4$ с происходит интенсивное измельчение зёрен карбида титана и образуется тонкодисперсный порошок с достаточно широким распределением зёрен по размеру — от 5 до 100 нм диаметром; зёрна карбида титана объединены в частицы размером 5–10 мкм (рис. 1.11в). Последняя стадия продолжительностью от $8 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$ с является стадией гомогенизации нанокристаллического порошка по размеру зёрен — полученный порошок карбида титана отличается узким распределением зёрен по размеру и состоит из частиц размером около 2 ± 1 нм; зёрна агломерированы в частицы сферической формы размером не более 300 нм (рис. 1.11г.)

Порошок карбида титана, полученный авторами [147] в результате размола с разной продолжительностью ($2{,}2 \cdot 10^4$, $4 \cdot 10^4$, $8 \cdot 10^4$ и $7{,}2 \times \times 10^5$ с), был спечён в активированной плазме. Такое спекание представляет собой вариант горячего прессования с одноосным приложением давления, но отличается от последнего использованием пульсирующего напряжения для активации плазмы. Продолжительность спекания составляла менее 8 минут. В результате спекания удалось получить компактные образцы карбида титана с высокой плотностью (до 5,2 г·см$^{-3}$) при сохранении среднего размера зёрен менее 70 нм. Зависимость твёрдости образцов карбида титана, спечённых из порошков

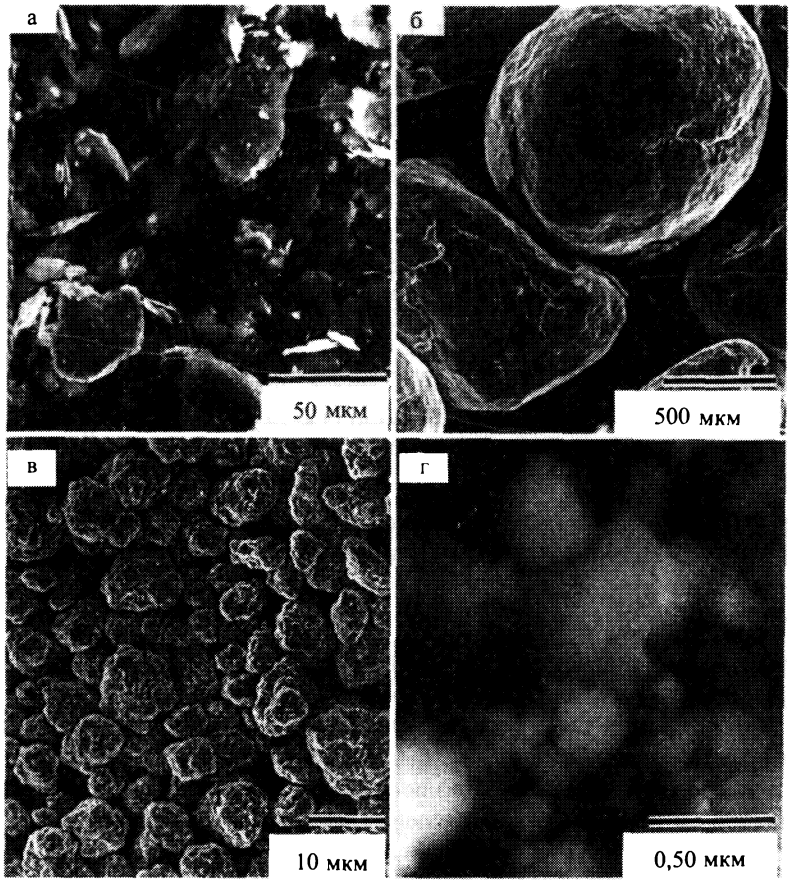


Рис. 1.11. Микрофотографии частиц исходной порошковой смеси $Ti_{44}C_{56}$ — (а) и частиц порошка после размола в шаровой мельнице в течение $1{,}1 \cdot 10^4$ с — (б), $4 \cdot 10^4$ с — (в) и $7{,}2 \cdot 10^5$ с — (г) [147]

с разным средним размером зёрен, показана на рис. 1.12. Измерения твёрдости проводили при нагрузке 50 кг.

Результаты работы [147] демонстрируют высокую эффективность механосинтеза нанокристаллического карбида титана. Вместе с тем работа [147] содержит несколько очень существенных недостатков. Прежде всего, в ней полностью отсутствуют какие-либо данные о химическом составе полученного карбида титана. Неявное предположение авторов [147] о совпадении состава шихты $Ti_{44}C_{56}$ с составом синтезированного карбида титана вызывает недоумение. Сообщаемый период решётки карбида титана несколько меньше, а измеренная плотность больше, чем период (0,4328 нм) и плотность (4,91 г·см$^{-3}$) стехиометрического карбида $TiC_{1.0}$, соответственно. Особенно непонятна

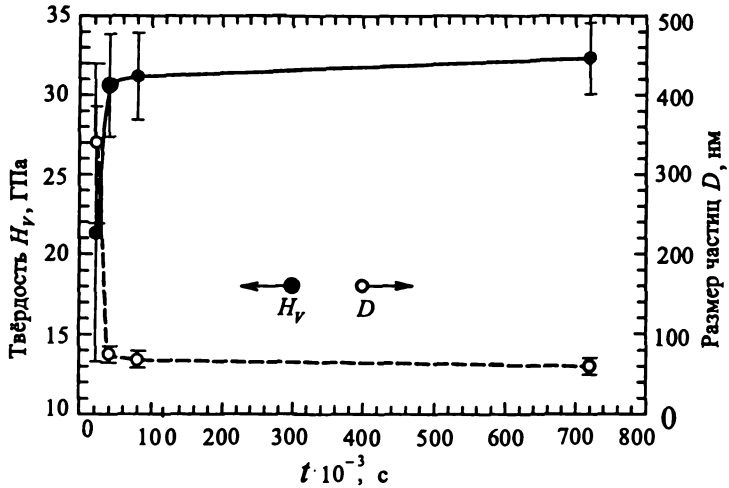


Рис. 1.12. Взаимосвязь продолжительности t механосинтеза и размера зёрен D (o) карбида титана с твёрдостью H_V (•) спечённого компактного карбида титана $Ti_{44}C_{56}$ [147]

столь высокая плотность полученного карбида титана. Если даже предположить, что синтезированный карбид со структурой $B1$ имеет тот же состав, что шихта, т. е. $Ti_{0,44}C_{0,56}$ (или $TiC_{1,27}$!?), то металлическая подрешётка такого карбида должна быть дефектна, поскольку в структуре типа $B1$ число позиций неметаллической и металлической подрешёток одинаково и позиции для размещения избыточного количества атомов любого сорта отсутствуют. Относительный избыток атомов какого-либо сорта означает, что подрешётка атомов другого сорта содержит структурные вакансии. В рассматриваемом случае возможный состав карбида титана с дефектной металлической подрешёткой — $Ti_{0,79}C_{1,00}$, но карбид титана такого состава должен иметь плотность на 20% меньше теоретической плотности. Заметим, что до настоящего времени, несмотря на специальные поиски, не удалось обнаружить вакансии в металлической подрешётке карбидов и потому полагается, что в карбидах переходных металлов металлическая подрешётка не содержит вакансий. С учётом отмеченного результаты [147] требуют тщательной проверки. В первую очередь необходимо определить химический состав синтезированного карбида титана по содержанию титана, связанного и свободного углерода, а также металлических примесей. Нужно определить период решётки и состав спечённого карбида титана, так как он, по-видимому, содержит значительное количество металлической примеси, вследствие чего наблюдается плотность, превышающая теоретическую.

1.6. Детонационный синтез и электровзрыв

Существует еще один вид механического воздействия, который одновременно создает условия как для синтеза конечного продукта, так и для его диспергирования. Это ударная волна. С помощью ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа получают нанокристаллические алмазные порошки со средним размером частиц 4 нм. Более технологично получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода.

Детонация взрывчатых веществ, т. е. энергия взрыва, достаточно широко используется для осуществления фазовых переходов в веществах и детонационного синтеза. Детонационный синтез как быстро протекающий процесс позволяет получать тонкодисперсные порошки в динамических условиях, когда важную роль играют кинетические процессы.

Впервые детонационный синтез алмаза осуществлен авторами [148] путем ударно-волнового нагружения ромбоэдрического графита до 30 ГПа. В [148] не удалось установить размер алмазных частиц, из которых состояли наблюдаемые в оптический микроскоп зёрна взрывного алмаза, являющиеся агломератами отдельных частиц. В работе [149] алмазные порошки были получены ударно-волновой обработкой смесей графита с металлами; длительность ударной волны была 10–20 мксек, а создаваемое ею давление — 20–40 ГПа. Позднее было показано, что полученный в этих условиях алмазный порошок содержит одиночные кристаллы размером не более 50 нм, а также скопления и плотно спаянные агломераты размером до 5 мкм и более, состоящие из отдельных кристаллов с размерами 1–4 и 10–160 нм.

После 1983 года в литературе появились работы (например, [150, 151]), где обсуждался вопрос о возможном образовании мелкодисперсных алмазных частиц при детонации конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом, т. е. разлагающихся с выделением свободного углерода, из которого и образуется алмазная фаза. Такой процесс получения алмазных частиц с их последующим охлаждением в газовой фазе (так называемый "сухой синтез") был реализован авторами [152, 153] при детонационном разложении углеродсодержащих взрывчатых веществ с последующим расширением продуктов взрыва в инертную атмосферу. В настоящее время такой процесс применяется для промышленного получения субмикрокристаллических (ультрадисперсных) алмазных порошков различного технического назначения. Объём взрывных камер составляет не менее 2–3 м^3. В другом варианте детонационного синтеза алмазных порошков из конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом, называемом "водным синтезом", используется водяной охладитель полученных алмазных частиц.

Синтезированный алмазный порошок образуется в зоне химического разложения за время не более 0,4 мксек и состоит из компактных кубических частиц со средним размером около 4 нм. Использование более мощных взрывчатых веществ позволяет получить более крупные — до 1 мкм — частицы алмаза [154].

Давление в сотни тысяч атмосфер и температура до нескольких тысяч градусов, характеризующие детонационный процесс, соответствуют области термодинамической устойчивости алмазной фазы на p–T-диаграмме возможных состояний углерода (рис. 1.13), поэтому применение детонационного метода для синтеза алмаза в динамических условиях вполне естественно. Вместе с тем надо учитывать, что в детонационном синтезе при малом времени существования высоких давлений и температур, необходимых для образования алмаза, важная роль принадлежит кинетике образования и роста зародышей алмазной фазы.

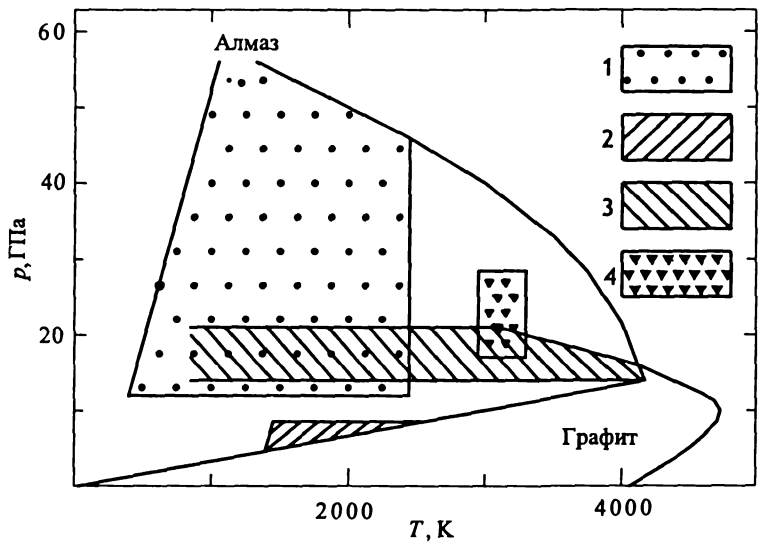


Рис. 1.13. Фазовая p–T-диаграмма состояния углерода с указанием областей синтеза алмаза различными методами [152]: 1 — детонационный (ударно-волновой) синтез с использованием графита, 2 — статическое превращение с использованием катализатора, 3 — статическое превращение без катализатора, 4 — детонационный синтез с применением смеси тринитротолуола и гексогена в соотношении ~1:1

Подтверждением этого является, например, взрывное разложение тринитротолуола, в котором выделяется максимальное количество свободного углерода, и параметры детонационной волны в плоскости Чепмена–Жуге ($p \approx 18$ ГПа, $T = 3500$ К), когда химическая реакция уже практически закончилась, соответствуют области устойчивости

алмазной фазы (см. рис. 1.13). Однако детонация тринитротолуола не дает заметного выхода алмазной фазы [153].

Для достижения заметного выхода алмазного порошка при детонации взрывчатых веществ потребовались более мощные составы, благодаря чему удалось повысить создаваемые ударной волной давление и температуру. Обычно для получения субмикрокристаллических алмазных порошков используют смеси тринитротолуола и гексогена в весовом соотношении 50:50 или 60:40 [151, 153]. Для этих смесей давление и температура в детонационной волне составляют $p \geqslant 15$ ГПа и $T \geqslant 3000$ К. При "сухом" детонационном синтезе процесс проводят в специальных взрывных камерах, заполненных инертным или углекислым газом, который предотвращает окисление образовавшихся алмазных частиц и их превращение в графит. Образование наночастиц алмаза происходит до достижения плоскости Чепмена–Жуге и заканчивается за 0,2–0,5 мксек, что соответствует продолжительности химической реакции для смесей тринитротолуол–гексоген. В зоне химической реакции давление и температура могут быть значительно выше, чем в плоскости Чепмена–Жуге, поэтому расчеты образования алмазной фазы, базирующиеся на параметрах детонационной волны Чепмена–Жуге, следует рассматривать как грубую оценку. Заметим также, что в детонационном синтезе, при весьма малом времени образования алмазных частиц, скорость их роста на несколько порядков выше таковой для статических условий. После взрыва конденсированные продукты синтеза собирают и обрабатывают в горячих хлорной $HClO_4$ и минеральных кислотах под давлением для удаления сажи и других примесей, затем их многократно промывают в воде и сушат. Выход алмазного порошка составляет 8–9% от исходной массы взрывчатых веществ, которая в различных устройствах может меняться от десятков грамм до нескольких килограмм [153].

В российской промышленности освоен конверсионный метод получения алмазного нанопорошка путем взрыва боеприпасов в специальных камерах; в результате развивающихся при взрыве высоких давления и температуры происходит синтез алмаза из углеродсодержащих взрывчатых веществ, катализируемый частицами и парами металла из оболочек боеприпасов.

Характерной особенностью алмазных нанопорошков, получаемых детонационным синтезом, является чрезвычайно малая дисперсия размеров наночастиц — основная доля частиц имеет размер 4–5 нм [152–157]. Действительно, определение размера наночастиц методом комбинационного рассеяния света и по уширению рентгеновских дифракционных отражений показало, что частицы алмаза независимо от метода и кинетики охлаждения представляют собой нанокристаллы с характерным размером 4,3 нм [155]. Согласно [155] наблюдаемый в разных исследованиях узкий диапазон размеров нанокристаллов алмаза — следствие того, что при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не

графит является термодинамически стабильной формой углерода. Это предположение подтверждают численные расчёты [158].

Подробное описание образования ультрадисперсных алмазов в детонационной волне, способов их выделения из продуктов взрыва можно найти в монографии [159].

Другой детонационный способ синтеза различных морфологических форм углерода и нанопорошков оксидов Al, Mg, Ti, Zr, Zn описан авторами [160, 161]. Слой исходного вещества (высокопористая металлическая среда, химическое соединение, золь или гель гидрооксида металла) подвергается ударно-волновому воздействию от контактного заряда взрывчатого вещества. В ударной волне происходит сжатие и прогрев высокопористого металла или же протекают реакции разложения исходного соединения до оксида с последующей стабилизацией оксидных фаз. После выхода ударной волны на свободную поверхность исходного вещества материал разлетается в газовую атмосферу взрывной камеры.

Если в качестве исходного вещества используются металлы, то применяется активная кислородсодержащая среда (например, $O_2 + N_2$). В этом случае на стадии разлета происходит горение металла с образованием ультрадисперсного оксида. При использовании углеродсодержащей атмосферы CO_2 удаётся синтезировать нанотрубки и сферические частицы углерода (рис. 1.14), а также нитевидные кристаллы MgO. Средний диаметр нитевидных кристаллов MgO составляет 60 нм, а отношение длины к диаметру достигает 100.

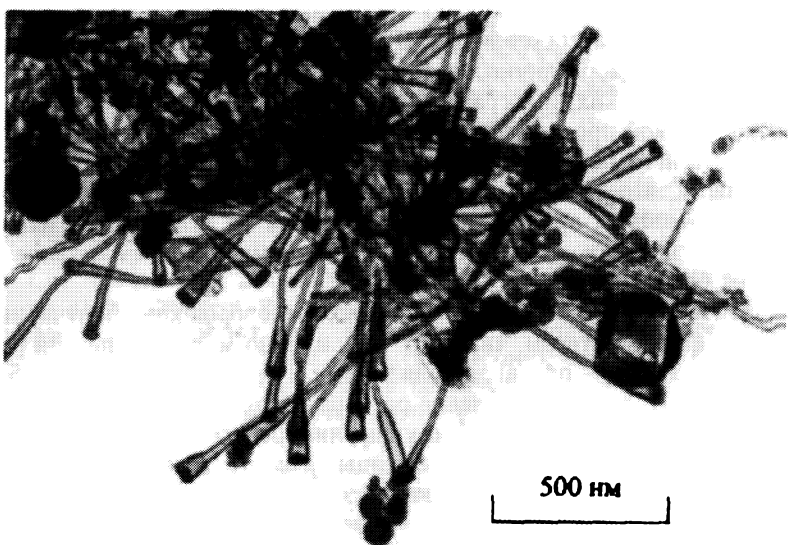


Рис. 1.14. Углеродные нанотрубки, полученные детонационным методом [160, 161]

При использовании в качестве исходных материалов химических соединений применяется химически нейтральная по отношению к получаемому материалу газовая или жидкая среда. Благодаря этому происходит быстрое охлаждение вещества и стабилизируются высокотемпературные и метастабильные кристаллические модификации. Например, авторы [161] получили детонационным методом нанокристаллический порошок кубической модификации ZrO_2, стабилизированной оксидом иттрия. Средний размер частиц порошка составлял 30 нм.

Быстро развивающимся методом получения тонкодисперсных порошков является электрический взрыв проводника при прохождении по нему мощного импульса тока длительностью 10^{-5}–10^{-7} с и плотностью 10^4–10^6 А·мм$^{-2}$ [162, 163]. Для этой цели используется проволока диаметром 0,1–1,0 мм. Электровзрыв проводника представляет собой резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения энергии в нем при пропускании импульсного тока большой плотности [164]. Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металлов со скоростью более $1 \cdot 10^7$ К·с$^{-1}$ до высоких температур $T > 10^4$ К. Способность электрически взрываемых проводников резко изменять свои свойства и эффективно преобразовывать первичную электрическую или магнитную энергию накопителей в другие виды энергии (тепловую энергию, энергию излучения образующейся плазмы, энергию ударных волн et al.) нашла, в частности, применение для получения тонкодисперсных порошков.

На начальной стадии электровзрыва джоулев нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью 1–3 м·с$^{-1}$. На стадии собственно взрыва в результате прохождения импульса тока металл перегревается выше температуры плавления, расширение вещества взрываемого проводника происходит со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м·с$^{-1}$ и перегретый металл взрывообразно диспергируется [165]. Давление и температура на фронте возникающей ударной волны достигают нескольких сотен МПа (тысяч атмосфер) и $\sim$ $\sim 10^4$ К, соответственно. В результате конденсации в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 100 мкм до 50 нм. Средний размер частиц монотонно убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса. Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать порошки металлов и сплавов, а с помощью введения в реактор дополнительных реагентов (воздух, смесь кислорода и инертного газа, азот, дистиллированная вода, декан $C_{10}H_{22}$, парафин, техническое масло) можно получать тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов или их смесей (табл. 1.1). В [163] описаны полученные электровзрывом в инертном газе при давлении 200 Па порошки меди с максимумом распределения по размерам, соответствующим $\sim$20 нм, и порошки алюминия со средним размером частиц около 50 нм.

Таблица 1.1

Некоторые нанопорошки, получаемые методом электровзрыва в вакууме и в различных средах

Металл	Вакуум*	Воздух**	Азот N_2	Вода H_2O	Декан $C_{10}P_{22}$	Парафин
Al	n-Al	n-Al,	n-AlN	n-$Al(OH)_3$ или γ-Al_2O_3	n-Al_4C_3	Карбиды
Fe	n-Fe	n-Fe		n-FeO	n-FeO	Смесь карбидов
Ti	n-Ti	n-Ti	n-TiN_y	n-Ti_2O_3	n-TiC_y	Смесь карбидов
W	n-W	n-W		n-WO_2	n-WC_y	n-WC
Cu	n-Cu	n-Cu		n-Cu_2O		

* — $< 1,3 \cdot 10^{-6}$ (Па)

** — n-M, покрытые оксидом

Согласно экспериментальным данным [166] субмикрокристаллические порошки, получаемые методом электрического взрыва проволоки, имеют очень большую избыточную энергию. Так, порошки алюминия со средним размером частиц 500–800 нм обладают избыточной энергией 100–200 кДж моль$^{-1}$, а порошки серебра со средним размером частиц $\sim$ 120 нм имеют избыточную энергию 40–80 кДж моль$^{-1}$, что в несколько раз больше теплоты плавления массивного вещества. Такой избыток энергии не может быть обусловлен вкладом только поверхностной энергии. Обнаруженное в [166] запасание большой избыточной энергии тонкодисперсными порошками, полученными электровзрывом, полного объяснения пока не получило. В [167] высказано мнение, что избыточная энергия запасается в виде энергии поверхности, внутренних дефектов и зарядовых состояний.

Распределение частиц порошков по размеру является логарифмически нормальным, максимум распределения лежит в области 10–500 нм, $\sigma_g = 1,3-1,8$. Частицы порошков металлов и сплавов, полученных электровзрывом, являются сферическими, а частицы нитридных порошков имеют огранку.

В последние годы стал развиваться электроэрозионный способ получения субмикрокристаллических и нанокристаллических порошков металлов и сплавов.

1.7. Упорядочение нестехиометрических соединений

Нанокристаллические керамические материалы интенсивно исследуются в последнее время в связи с необходимостью создания твёрдых и одновременно нехрупких, устойчивых к растрескиванию материалов. В этом отношении перспективны нестехиометрические карбиды

переходных металлов IV и V групп, уступающие по твёрдости только алмазу и кубическому нитриду бора [168].

Монокарбиды переходных металлов MC_y входят в группу сильно нестехиометрических соединений [169–171]. Результаты обширных, всесторонних и детальных исследований эффектов нестехиометрии и превращений беспорядок–порядок в сильно нестехиометрических соединениях можно найти в многочисленных отечественных и зарубежных публикациях научной школы во главе с А.И. Гусевым и А.А. Ремпелем. В неупорядоченном состоянии монокарбиды MC_y имеют кубическую структуру $B1$ и могут содержать до 50% структурных вакансий в неметаллической подрешётке [52, 169–176]. При температуре ниже 1300 К структура $B1$ становится неустойчивой, и в нестехиометрических карбидах происходят фазовые переходы беспорядок–порядок, приводящие к образованию упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами [169–176]. Превращения порядок–беспорядок и беспорядок–порядок в карбидах являются фазовыми переходами первого рода [52, 169–175] со скачкообразным изменением объёма при температуре превращения беспорядок-порядок T_{tr} [169, 170, 175, 177, 178]. Однако процесс упорядочения является диффузионным и поэтому превращение происходит не мгновенно, а в течение нескольких десятков минут. Карбиды синтезируют при температурах 1400–1800 К, которые выше, чем температуры фазовых превращений беспорядок–порядок T_{tr}. При охлаждении от температуры синтеза до комнатной температуры нестехиометрический карбид переходит через температуру упорядочения и стремится в упорядоченное состояние. Если охлаждение осуществляется быстро, то процесс упорядочения не успевает закончиться и нестехиометрический карбид остается в метастабильном неупорядоченном состоянии. Из-за различия параметров решёток неупорядоченной и упорядоченной фаз в образце возникают напряжения, которые с течением времени приводят к растрескиванию кристаллитов по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Регулируя размеры доменов упорядоченной фазы, можно получить наноструктурированные порошки нестехиометрических карбидов.

Идея формирования наноструктуры с помощью атомно-вакансионного упорядочения нестехиометрических соединений впервые была реализована Ремпелем А.А. и Гусевым А.И. [179] на примере нестехиометрического карбида ванадия. Ранее явление упорядочения для создания наноструктурированного состояния не использовалось. Выбор карбида ванадия в качестве объекта исследования обусловлен тем, что в нем упорядочение проявляется наиболее отчетливо [178, 180–182]. В нанокристаллических твёрдых телах и нанопорошках важную роль играют не только объёмные (связанные с размерами частиц), но и поверхностные (связанные с состоянием и структурой границ раздела) эффекты [183–185], поэтому авторы [179] и последующих исследований [186–189]

при изучении свойств карбида ванадия особое внимание уделяли состоянию поверхности изучаемого вещества.

Исходный порошкообразный карбид ванадия $VC_{0,875}$ с размером частиц 1–2 мкм получен карботермическим восстановлением оксида V_2O_5 и затем подвергнут длительному старению при температуре окружающей среды в закрытом сосуде, предохраняющем от проникновения паров воды из воздуха.

Состаренный порошок карбида ванадия оказался очень гигроскопичным — анализ показал, что сразу после извлечения из сосуда порошок содержал не более 0,2 масс.% физически адсорбированной воды, а после хранения в атмосфере окружающей среды в течение нескольких месяцев содержание воды достигло 2,0 масс.% и вышло на насыщение. Высокая гигроскопичность является косвенным свидетельством каталитической активности состаренного порошка карбида ванадия. Заметим, что обычный крупнозернистый порошок карбида ванадия такой гигроскопичностью не обладает.

По данным химического анализа состаренный карбид ванадия имеет состав $VC_{0,875}$, соответствующий верхней границе области гомогенности кубической фазы *B*1. Примеси Ti, Nb, Ta и W, в сумме составляющие около 1 масс.%, обнаружены методом EDX только в поверхностном слое спечённого образца; в объёме образца их содержание менее 0,1 масс.%.

Химический состав состаренного порошка карбида ванадия (масс.%)

Компонент	V	$C_{связ}$	$C_{своб}$	H_2O	$O_{хемосорб}$	$O_{решет}$	N
Концентрация (масс. %)	77,5±0,1	16,0±0,1	0,9±0,1	2,0±0,2	3,1±0,1	0,1	0,2±0,02

Общее содержание кислорода (5,0 масс.%) в порошке настолько велико, что могло бы означать полное заполнение свободных неметаллических узлов (структурных вакансий) атомами кислорода и образование оксикарбида ванадия. В связи с этим был проведен детальный анализ для определения того, в каком виде содержится кислород в образце. Оказалось, что 1,8 масс.% кислорода приходится на долю адсорбированной воды (содержание воды в количестве 2 масс.% было определено прокаливанием в вакууме до 500 К, а также методами газовой хроматографии и термогравиметрического анализа). Кислород в количестве 0,1 масс.% растворен в решётке карбида ванадия, что приводит к заполнению лишь малой доли структурных узлов углеродной подрешётки — около 0,4 %. По данным количественной газовой хроматографии основная часть кислорода в количестве 3,1 масс. % находится в хемосорбированном виде. Очень малое количество кислорода образует поверхностную оксидную плёнку толщиной 2–3 атомных монослоя; плёнка содержит оксид V_2O_3 и гомологические оксиды V_nO_{2n-1}, расположенные между V_2O_3 и VO_2. Содержание азота, определенное без предварительного прогрева порошка, составляет всего лишь 0,2 масс.% и не может оказывать существенного влияния на свойства порошка.

Для анализа оксидной плёнки порошок карбида ванадия был нагрет в разбавленном растворе HCl (концентрация 0,36 масс.%, pH = 1) при 330 K в течение нескольких минут. По светло-синей окраске раствора можно судить о наличии в нём ионов, содержащих трёх- и четырехвалентный ванадий. Это подтверждает наличие на поверхности порошка карбида ванадия оксидной плёнки.

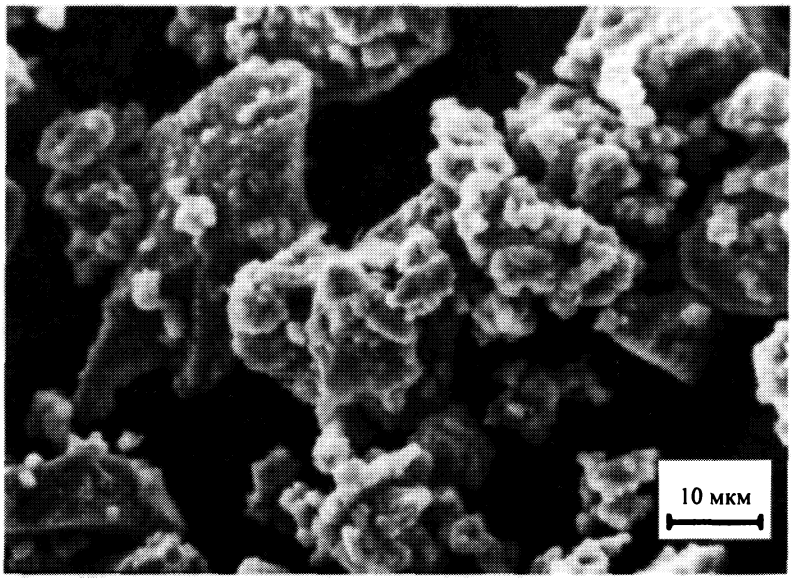


Рис. 1.15. Агломерированные частицы состаренного порошка карбида ванадия $VC_{0.875}$: агломераты имеют размер от 5 до 50 мкм и состоят из мелких частиц размером около 1 мкм и менее [169, 170, 188]

Под микроскопом при увеличении порошка карбида ванадия примерно в 100 раз (рис. 1.15) видны отдельные агломераты неправильной формы, имеющие размер 5–50 мкм и состоящие из частиц размером около 1 мкм. Однако при большем увеличении становится ясно, что эти частицы имеют сложную структуру и в действительности являются совокупностью большого числа очень малых частиц нанометрового размера (далее будем называть их наночастицами или нанокристаллитами). На рис. 1.16 показана микрофотография, полученная при увеличении в 10000 раз на растровом электронном микроскопе высокого разрешения DSM 982 Gemini. Хорошо видно, что каждый из объектов с размером ~1 мкм представляет собой как бы раскрывшийся бутон розы или очень неплотный кочан капусты и состоит из нанокристаллитов. При увеличении в 50000 раз видно, что наблюдаемые нанокристаллиты имеют форму искривлённых лепестков; объединяясь между собой, нанокристаллиты образуют структуру, напоминающую

кораллы (рис. 1.17). Полученная наноструктура карбида ванадия совершенно уникальна и ранее не наблюдалась ни на одном веществе. Нанокристаллиты в первом приближении можно моделировать диском с диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 15–20 нм. Несмотря на то, что по объёму такой диск соответствует довольно крупной сферической частице диаметром 150–220 нм, из-за малой толщины диска отношение площади его поверхности S к объёму V составляет $S/V = 0,107-0,143\,\text{нм}^{-1}$, что соответствует удельной поверхности порошка от 19 до $26\,\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Электронная микроскопия свидетельствует также о малой дисперсии размеров нанокристаллитов в порошке.

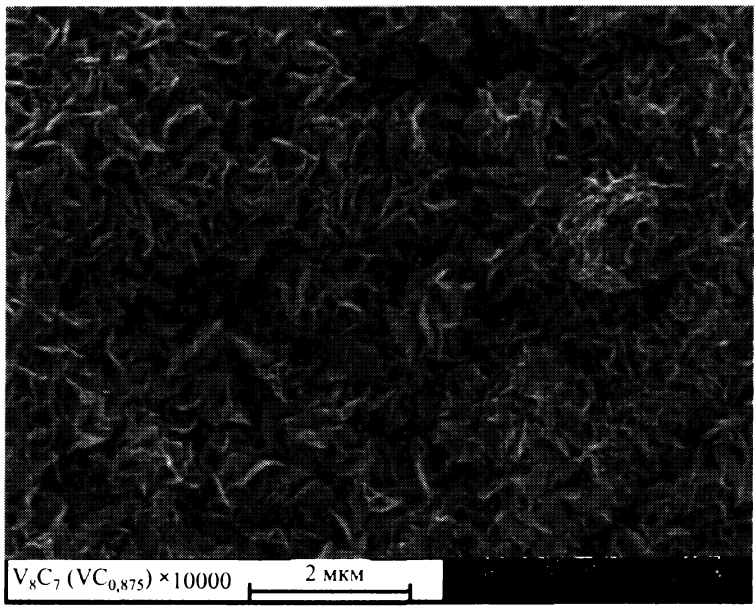


Рис. 1.16. Микроструктура порошка карбида ванадия $VC_{0,875}$, подвергнутого длительному старению при температуре и в атмосфере окружающей среды (увеличение 10000 раз) [169, 170, 179]

Кристаллическую структуру карбида ванадия изучали методом рентгеновской дифракции с использованием Cu $K\alpha_{1,2}$ излучения [175, 184]. На рис. 1.18 показаны рентгеновские дифракционные спектры неупорядоченного карбида $VC_{0,875}$, отожжённого крупнозернистого упорядоченного карбида $VC_{0,875}$ (V_8C_7) и наноструктурированного карбида $VC_{0,875}$. На рентгенограмме нанопорошка $VC_{0,875}$ (рис. 1.18в) наряду со структурными отражениями базисной фазы $B1$ наблюдаются только сверхструктурные рефлексы, соответствующие кубической упорядоченной фазе V_8C_7 с пространственной группой $P4_332$. Период решётки упорядоченной фазы составляет 0,8337 ± 0,0001 нм.

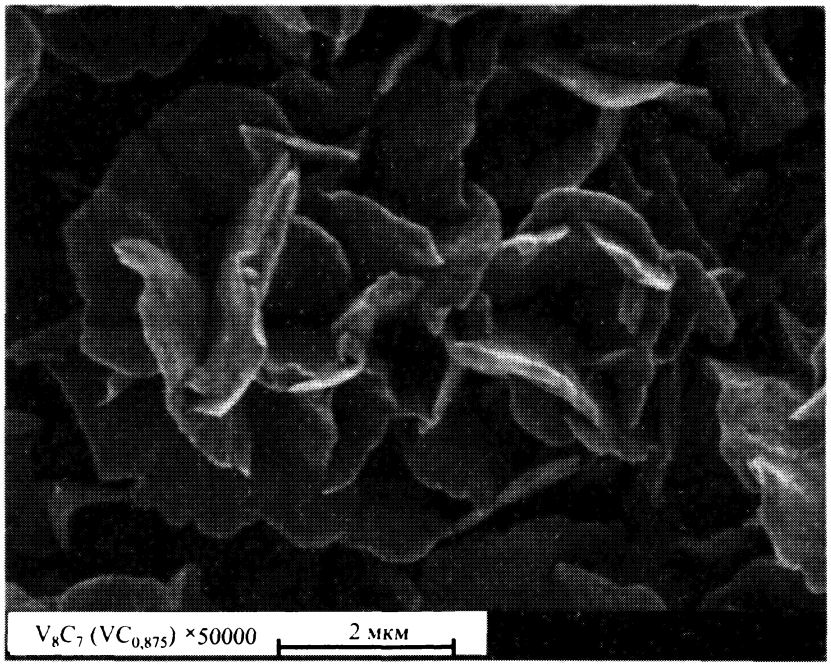


Рис. 1.17. Морфология частиц состаренного порошка карбида $VC_{0,875}$ при увеличении в 50000 раз [169, 170, 179, 186–189]: частицы размером около 1 мкм представляют собой совокупность нанокристаллитов в форме искривлённых лепестков-дисков диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 15–20 нм

Идеальная кубическая сверхструктура типа M_8C_7 с пространственной группой $P4_332$ (рис. 1.19) имеет удвоенный (по сравнению с неупорядоченной базисной фазой $B1$) период решётки [175, 176, 182], поэтому для изучаемого карбида ванадия период базисной фазы a_{B1} = 0,41685 нм. Это значительно (на 0,00047 нм) больше, чем период неупорядоченного карбида $VC_{0,875}$. Согласно [175, 176, 183, 187], такая большая разность периодов упорядоченного и неупорядоченного карбидов $VC_{0,875}$ может наблюдаться только при максимальной или близкой к ней степени упорядочения.

Соотношение интенсивностей структурных и сверхструктурных отражений подтверждает близость степени дальнего порядка в карбиде ванадия к максимальной. Кроме того, из этого соотношения следует, что упорядоченная фаза занимает весь объём вещества, т. е. порошок является однофазным. Из анализа соотношения интенсивностей вытекает ещё один важный вывод о практическом отсутствии кислорода в решётке карбида; это совпадает с химико-аналитическими данными о том, что в решётке содержится всего 0,1 масс. % кислорода.

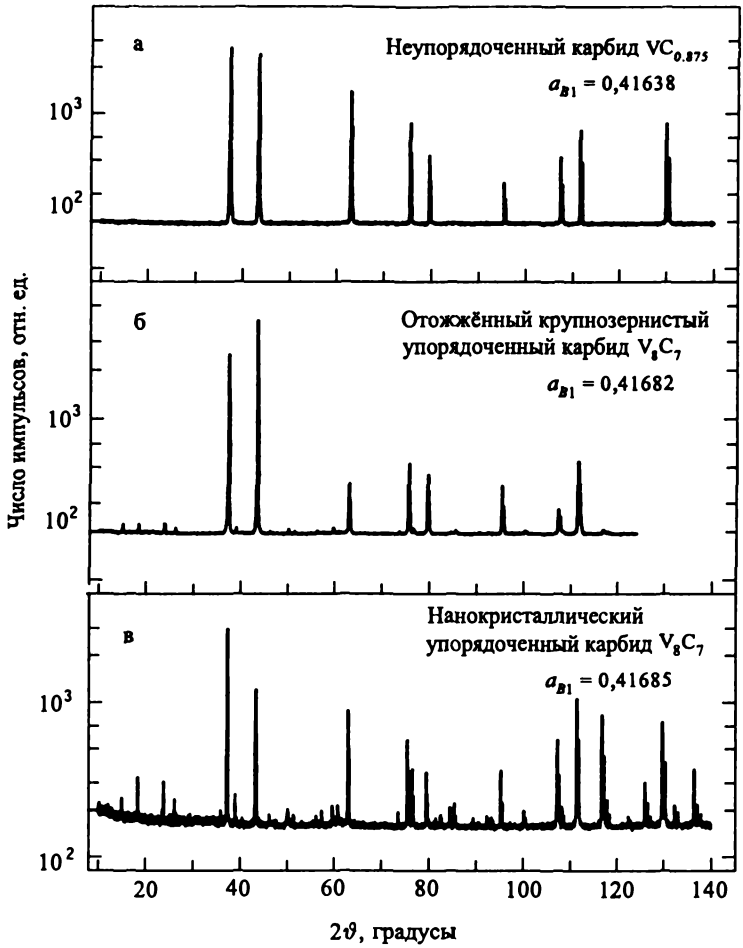


Рис. 1.18. Рентгенограммы порошков а — неупорядоченного карбида $VC_{0.875}$, б — упорядоченного крупнозернистого карбида $VC_{0.875}$ (V_8C_7) и в — наноструктурированного карбида $VC_{0.875}$ (излучение $CuK\alpha_{1,2}$, интенсивность показана в логарифмической шкале) [179, 188]. Сверхструктурные рефлексы, наблюдаемые на рентгенограммах (б) и (в), соответствуют кубической (пространственная группа $P4_332$) упорядоченной фазе V_8C_7. Большая интенсивность I_{super} сверхструктурных рефлексов, наблюдаемых на нанопорошке $VC_{0.875}$, и аномальный рост I_{super} нанопорошка в области $2\vartheta > 100°$ могут быть результатом больших статических смещений атомов ванадия

Обращает на себя внимание, что интенсивность сверхструктурных отражений I_{super} крупнокристаллического упорядоченного карбида $VC_{0.875}$ с увеличением угла дифракции 2ϑ уменьшается (рис. 1.18б), тогда как интенсивность сверхструктурных отражений нанопорошка

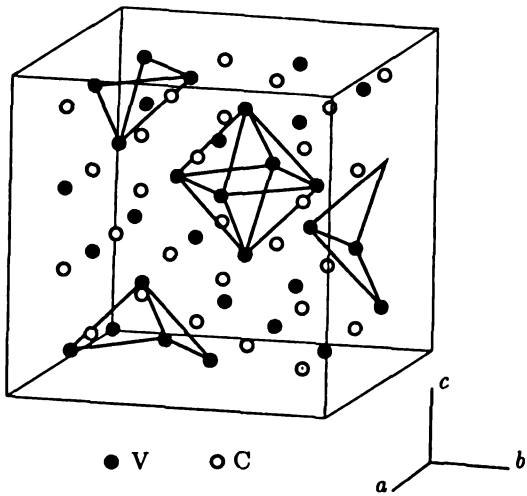


Рис. 1.19. Положение атомов ванадия V и углерода C в элементарной ячейке упорядоченной кубической (пространственная группа $P4_332$) фазы V_8C_7: выделены вакантные (незаполненные атомами углерода) октаэдрические междоузлия металлической подрешётки

карбида ванадия в области $2\vartheta > 100°$ не только не уменьшается, но даже растёт (рис. 1.18в). Возможная причина этого — наличие больших релаксационных статических смещений атомов ванадия вблизи углеродных вакансий. Ранее такие смещения действительно были обнаружены в упорядоченном карбиде V_8C_7 [182].

Несмотря на нанометровую толщину нанокристаллитов, анализ ширины дифракционных отражений не обнаружил существенных отклонений от аппаратурной ширины. Поскольку все атомы внутри кристаллита рассеивают когерентно, отсутствие уширения дифракционных линий согласуется с наличием довольно большого количества атомов в нанокристаллитах из-за их большого размера в двух других измерениях.

Пикнометрическая плотность наноструктурированного порошка $VC_{0,875}$ была значительно меньше теоретической рентгенографической плотности и составила 5,15 г·см$^{-3}$. Причиной могло быть наличие в образце компонента с малой плотностью (например, физически адсорбированной воды) или же высокая дефектность металлической подрешётки, обусловленная наличием вакантных металлических узлов (металлических структурных вакансий). Для выяснения этого пикнометрическую плотность измерили после прокаливания карбида в вакууме. Удаление воды при температуре 470 К привело к пикнометрической плотности 5,48 г·см$^{-3}$, что также несколько меньше теоретического значения и связано с наличием в образце хемосорбированного кислорода. Только после отжига при 900 К

в вакууме удалось получить пикнометрическую плотность, равную 5,62 г·см$^{-3}$ и совпадающую с теоретической плотностью. Достижение теоретической плотности в результате отжига означает, что металлическая подрешётка не содержала структурных вакансий и уменьшенная первоначальная плотность была обусловлена адсорбированными примесями воды и кислорода. Хотя после отжига при 900 К на поверхности нанокристаллитов еще остается один–два атомных слоя оксидов, разницу между теоретической и пикнометрической плотностью обнаружить не удается, так как содержание поверхностной оксидной фазы менее 0,1 масс.%, а плотности оксидов и карбида ванадия близки по величине.

Метод магнитной восприимчивости весьма чувствителен к превращениям в нестехиометрических карбидах [169, 170, 173–175] и с успехом применялся для анализа наноструктурного состояния слабых магнетиков [190, 191], поэтому он был использован при изучении нанокарбида ванадия. Магнитную восприимчивость χ порошка карбида ванадия $VC_{0,875}$ в работах [186, 188] измеряли в интервале температур от комнатной до 1200 К в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па после обработки в соляной кислоте для удаления оксида ванадия.

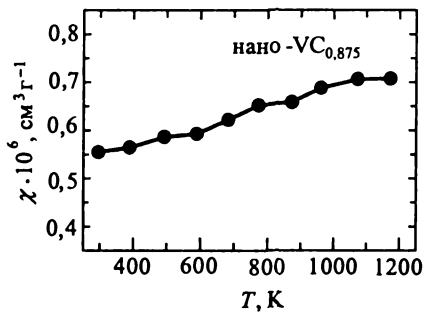


Рис. 1.20. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ нанопорошка $VC_{0,875}$ [186, 187]

Температурная зависимость магнитной восприимчивости карбида ванадия (рис. 1.20) хорошо согласуется с литературными данными [192, 193] для крупнокристаллических образцов. Это означает слабое влияние наноструктуры карбида ванадия на его электронные свойства.

Наиболее эффективным и чувствительным методом изучения дефектов на границах раздела и поверхностях наночастиц является электронно-позитронная аннигиляция. Захват позитронов такими дефектами как вакансии или нанопоры приводит к росту времени жизни позитронов по сравнению с этой величиной для бездефектного материала [194]. По значению времени жизни можно судить о типе дефекта.

В работах [179, 186–188] время жизни позитронов измеряли на порошке $VC_{0,875}$, предварительно прокалённом при 400 К для удаления воды. Для сравнения измеряли время жизни позитронов в крупнокристаллическом спечённом образце карбида ванадия того же состава $VC_{0,875}$. Полученные спектры времени жизни позитронов показаны на рис. 1.21. Из спектров видно, что среднее время жизни позитронов в нанопорошке существенно превышает таковое в поликри-

сталле. В спектре крупнокристаллического образца карбида ванадия присутствует только короткая компонента 157 ± 2 пс, которая соответствует аннигиляции позитронов в структурной вакансии углеродной подрешётки [195–197]. Количественный анализ спектра порошкового образца показал, что в нем наряду с короткой компонентой, равной 157 ± 2 пс, присутствует длинная компонента 500 пс с относительной интенсивностью $I_2 = 7\,\%$. Согласно [194] длинная компонента обусловлена аннигиляцией позитронов в дефектах на поверхности частиц. Захват позитронов структурной вакансией означает отсутствие диффузии позитрона на большие расстояния; в этом случае интенсивности компонент пропорциональны объёмным долям фаз, содержащих дефекты разного типа. Таким образом, величина относительной интенсивности длинной компоненты I_2 совпадает с объёмной долей поверхности $\Delta V_{\mathrm{surf}} = \delta S/V$ в нанопорошке карбида ванадия. Оценка показывает, что поверхностный слой имеет толщину $\delta = 0,5 - 0,7$ нм и соответствует 3–4 атомным монослоям.

В целом из результатов измерения времени жизни позитронов следует, что внутренняя часть нанокристаллитов содержит только неметаллические структурные вакансии, а в поверхностном слое нанокристаллитов карбида ванадия имеются дефекты типа вакансионных агломератов.

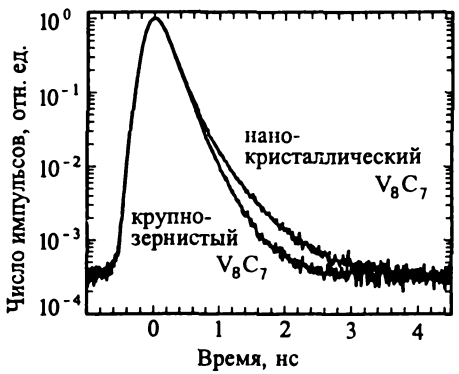


Рис. 1.21. Спектры времени жизни позитронов наноструктурированного и крупнокристаллического порошков упорядоченного карбида ванадия V_8C_7 ($VC_{0,875}$) [179, 188, 189]

По результатам физико-химического исследования порошка карбида ванадия авторы [179, 186–189] предложили следующую модель строения его нанокристаллов. Нанокристаллиты представляют собой сильно изогнутые пластинки-диски диаметром от 400 до 600 нм и толщиной 15–20 нм. Внутренняя часть нанокристаллита представляет собой упорядоченный карбид V_8C_7 с высокой степенью дальнего порядка и пренебрежимо малым содержанием растворённого в ней кислорода. В поверхностном слое нанокристаллитов в количестве 3.1 масс. % находится хемосорбированный кислород и содержится значительное число вакансионных агломератов, что свидетельствует о его рыхлой структуре. Толщина поверхностной фазы не превышает 0,7 нм или четыре атомных монослоя.

Наблюдаемая морфология нанокристаллического порошка нестехиометрического карбида ванадия может быть следствием растрескивания

зёрен по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Действительно, высокотемпературные рентгеновские измерения [178] обнаружили, что при температуре 1413 ± 20 К, как результат фазового перехода беспорядок-порядок, $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$, наблюдается скачкообразное увеличение периода кристаллической ГЦК подрешётки на 0,0004 нм (рис. 1.22а); размер доменов упорядоченной фазы составляет ~ 20 нм. Согласно работам [180, 181], упорядочение $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$ происходит по механизму фазового перехода первого рода при температуре 1368 ± 12 К; при 300 К параметр a_{B1} базисной кристаллической решётки закалённого неупорядоченного карбида $VC_{0,875}$ на 0,0002 нм меньше, чем упорядоченного карбида с тем же содержанием углерода (рис. 1.22б). Разница в объёмах неупорядоченной и упорядоченной фаз приводит к возникновению напряжений и последующему растрескиванию по границам раздела фаз.

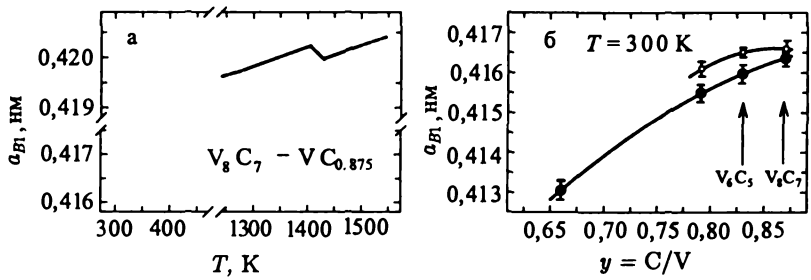


Рис. 1.22. Изменение периода a_{B1} базисной (кубическая структура $B1$, пространственная група $Fm\bar{3}m$) решётки нестехиометрического монокарбида ванадия в результате упорядочения: а — скачкообразное изменение периода базисной кубической решётки a_{B1} при переходе порядок → беспорядок, $V_8C_7 \rightarrow VC_{0,875}$, при температуре T_{tr} = 1413±10 К [178]; б — зависимость периода базисной решётки a_{B1} от состава монокарбида VC_y в неупорядоченном (•) и упорядоченном (○) состояниях при температуре 300 К [180, 181]

Возможен и другой механизм формирования наноструктуры. Первый род фазового превращения беспорядок-порядок приводит к образованию доменов упорядоченной фазы, между которыми вследствие несостыковки атомной структуры антифазных доменов возникают напряжения. Напряжения со временем приводят к растрескиванию зёрен исходной неупорядоченной фазы по границам антифазных доменов упорядоченной фазы.

Для надежного выяснения механизма измельчения зёрен при упорядочении нужны специальные исследования.

Таким образом, формирование наноструктуры порошка нестехиометрического карбида $VC_{0,875}$ обусловлено происходящим в этом материале фазовым переходом беспорядок-порядок $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$. Нанокристаллиты упорядоченного нестехиометрического карбида ванадия в форме искривленных дисков диаметром не более 600 нм и толщиной

15–20 нм образуются в результате растрескивания частиц размером до 1 мкм. Поверхностный слой нанокристаллитов имеет толщину 0,5–0,7 нм, содержит хемосорбированный кислород и большое число вакансионных агломератов, что свидетельствует о его рыхлой структуре.

Можно полагать, что превращения беспорядок-порядок, происходящие с изменением объёма, могут применяться для формирования наноструктурного состояния других материалов, в том числе сильно нестехиометрических соединений.

1.8. Синтез высокодисперсных оксидов в жидких металлах

Этот новый метод синтеза высокодисперсных оксидов предложен авторами [198, 199]. В качестве рабочей среды используют расплавы галлия при температуре 323–423 К, свинца при температуре 653–873 К или сплава свинец-висмут при температуре 453–873 К.

Синтез проводится в два этапа. На первом этапе в расплаве растворяют металл M, химическое сродство которого к кислороду больше, чем металла, образующего расплав. Растворимость металла M в расплаве должна быть не меньше 0,1 масс.%. На втором этапе растворённый металл M окисляют путем барботирования расплава водяным паром или газовой смесью (H_2O + Ar). Содержание водяных паров в окислительной газовой смеси составляет от 15 до 30 об.%. Ниже в качестве примера приведены реакции, происходящие в процессе окисления металла M в расплаве галлия:

$$2Ga_{(liq)} + 3H_2O_{(gas)} = Ga_2O_{3(solid)} + 3H_2\uparrow, \quad (1.6)$$

$$Ga_2O_{3(solid)} \Rightarrow Ga_2O_{3(diss)}, \quad (1.7)$$

$$xM_{(diss)} + yGa_2O_{3(diss)} = M_xO_{3y(amorph)} + 2yGa_{(liq)}. \quad (1.8)$$

В результате селективного окисления образуются аморфные высокодисперсные оксиды металлов. В частности, селективное окисление алюминия, растворённого в галлии в количестве 1 мас.%, приводит к образованию аэрогеля, т. е. вещества с объёмной макроструктурой. Аэрогель представляет собой хлопья аморфного высокопористого вещества, имеющего химический состав $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Образование аэрогеля как единственного продукта селективного окисления происходит в реакционной зоне при температуре 343–348 К. Исследование микроструктуры показало, что вещество состоит из ориентированных в одном направлении волокон диаметром от 5 до 100 нм. Расстояние между отдельными волокнами составляет от 5 до 400 нм. Полученный наноматериал имеет пористость 96,5–99,5 об.% и удельную поверхность от 30 до 800 $м^2 \cdot г^{-1}$ и может использоваться для теплоизоляции. Стабильность состава, структуры и свойств наноматериала сохраняется при длительном отжиге в интервале температур до 1000 К.

Селективное окисление индия In, растворённого в свинце, позволило получить оксид индия In_2O_3 в чешуйчатом виде с размером макрочастиц до 5 мм. Сканирующая электронная микроскопия показала, что чешуйки In_2O_3 состоят из иголок диаметром 50–100 нм с расстоянием между ними 80–200 нм.

Число металлов, растворимость которых в расплавах галлия, свинца или сплава свинец–висмут составляет 0,1 мас.% и более, достаточно велико. Это дает возможность с помощью селективного окисления системы $Ga_{(liq)}$–$M_{(dis)}$ при температуре до 423 K получать высокодисперсные оксиды Na_2O, Al_2O_3, MgO и CaO. Селективное окисление в системах $Pb_{(liq)}$–$M_{(diss)}$ и $Pb/Bi_{(liq)}$–$M_{(diss)}$ при температуре до 873 K позволяет синтезировать наноразмерные оксиды SbO_2, TeO, NiO, GeO_2, SnO_2, In_2O_3, K_2O, ZnO, Ga_2O_3, Na_2O, MnO, Li_2O, Al_2O_3, BaO, SrO, MgO и CaO. По мнению авторов [199], разработанный ими метод применим для получения в расплавах высокодисперсных нитридов, сульфидов и галогенидов. В этом случае на расплав с растворённым металлом нужно воздействовать смесью инертного газа с азотом N_2, сероводородом H_2S или газообразными хлоридами галлия или свинца.

1.9. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой быстро распространяющийся процесс твёрдого горения реагентов: металла и углерода (бора, кремния) в случае карбидов (боридов, силицидов) или металла в среде азота в случае нитридов при температуре от 2500 до 3000 K [200, 201]. СВС основан на экзотермичности реакций взаимодействия большинства металлов с бором, углеродом, кремнием и азотом. Реакция горения протекает в узкой зоне, которая перемещается по спрессованному образцу за счет теплопроводности. Синтез карбидов обычно проводят в вакууме или инертной среде (аргон). Средний размер зёрен в получаемых методом СВС карбидах составляет 10–20 мкм, размер зёрен нитридов обычно меньше и равен 5–10 мкм. Синтезированные методом СВС карбиды и нитриды переходных металлов IV и V групп, как правило, неоднородны по составу, и для их гомогенизации требуются дополнительный размол и отжиг. Для уменьшения размера зёрен полученного карбида или нитрида исходную смесь разбавляют конечным продуктом (например, в смесь Ti + C добавляют карбид TiC в количестве до 20 масс.%). С этой же целью при синтезе карбидов часть углерода в смеси заменяют органическими полимерами (полистирол, поливинилхлорид). В результате удается получать карбиды и нитриды со средним размером зёрен 1–5 мкм.

В работе [202] предложено осуществлять синтез наноразмерных порошков карбида титана методом СВС с использованием инертного

разбавителя. В качестве инертного разбавителя был выбран хлорид NaCl, являющийся химически инертным к исходным порошкам металлического титана Ti и углерода C и к получаемому карбиду титана TiC. В процессе горения титана и углерода NaCl, имеющий температуру плавления $T_{melt} = 1074$ K, образует расплав, который предотвращает рост синтезируемых карбидных частиц. Кроме того, NaCl хорошо растворяется в воде и легко отделяется от синтезированного карбида.

Для синтеза карбида титана использовали смесь Ti + C + mNaCl, где m составляло от 0,2 до 0,7 моль хлорида натрия на один атом Ti или C. Размер частиц исходных порошков Ti, C и NaCl не превышал 50, 0,1 и 150 мкм, соответственно. Из порошковой смеси прессовали образцы диаметром 30 и высотой 40 мм. Синтез проводили в стандартном реакторе в атмосфере аргона под давлением 0,5 МПа. Процесс горения инициировали импульсом тока (напряжение $U = 15-20$ В, продолжительность импульса 1,0–1,5 с), который подводился к образцу с помощью вольфрамовой проволоки. При увеличении количества добавленного хлорида натрия (m составляло от 0,2 до 0,7) температура горения уменьшалась от 2500 до 1950 K.

В процессе горения происходила спонтанная гомогенизация исходной смеси вследствие плавления Ti и NaCl. Микроскопическое исследование показало, что образующиеся частицы карбида титана распределены в расплаве NaCl и изолированы одна от другой тонким слоем этого расплава, что предотвращает их дальнейший рост. Образования каких-либо промежуточных фаз не обнаружено. Размер частиц карбида титана уменьшается с ростом количества NaCl в исходной смеси. После отмывания NaCl полученный порошок карбида титана был изучен методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Синтезированный карбид титана имеет кубическую структуру $B1$ с периодом 0,433 нм, порошок состоит из частиц неправильной формы размером от 20 до 300 нм, средний размер частиц около 100 нм. Согласно [202], оптимальное содержание NaCl для синтеза наночастиц карбида титана равно $m = 0,4$ или около 30 масс.%. Химический состав синтезированного карбида титана в [202] не определен. Если в синтезированном карбиде титана отсутствуют примеси, то сравнение измеренного в [202] периода решётки с точной экспериментальной зависимостью $a_{B1}(y)$ для TiC_y [69, 169, 170, 177, 203] указывает, что состав карбида близок к стехиометрическому $TiC_{1,0}$.

Литература к главе 1

1. *Kohlschutter V., Ehlers C.* Versuche über Kondensation von Metalldämpfen. // Ztschr. Electrochem. 1912. Bd. 18. № 16. P. 373–380.

2. *Kohlschutter V., Noll N.* Über feine Metallzerteilungen. // Ztschr. Electrochem. 1912. Bd. 18. № 18. P. 419–428.

3. *Harris L., Jeffries D., Siegel B. M.* An electron microscopy study of gold smoke deposits. // Appl. Phys. 1948. V. 19. № 8. P. 791–794.

4. *Ген М. Я., Зискин М. С., Петров Ю. И.* Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. № 2. С. 366–368.

5. *Ген М. Я., Величенкова Е. А., Еремина И. В., Зискин М. С.* Об условиях образования и свойствах сплава Ag–Cu в мелкодисперсном состоянии. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 6. С. 1622–1626.

6. *Ген М. Я., Еремина И. В., Федорова Е. А.* Получение сплавов Fe-Co в высокодисперсном состоянии и исследование их кристаллической структуры. // ФММ. 1966. Т. 22. № 5. С. 721–724.

7. *Тихомиров В., Лидов А.* Заметки по электролизу. // Журнал Русского физико-химического общества. 1883. Т. 15. С. 421–423.

8. *Bredig G.* Einige Anwendnungen des elektrischen Lichtbogens. // Ztschr. Electrochem. 1898. Bd. 4. № 22. S. 514.

9. *Svedberg T.* Colloid Chemistry: Wiskonsin Lectures. New York: Chemical Catalog Comp., 1924. 265 p.

10. *Gen M. J., Zelmanoff J. L., Schalnikoff A. J.* Über Herstellung kolloider Lösungen der Alkalimetalle. // Kolloid-Ztschr. 1933. Bd. 63. № 3. P. 263.

11. *Ген М. Я., Петров Ю. И.* Дисперсные конденсаты металлического пара. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 12. С. 2249–2278.

12. *Смирнов Б. М.* Кластеры с плотной упаковкой. // УФН. 1992. Т. 162. № 1. С. 119–138.

13. *Владимиров В. И., Романов А. Е.* Дисклинации в кристаллах. – Ленинград: Наука, 1986. 223 с.

14. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. 368 с.

15. *Булах Б. М.* Кристаллизация сульфида кадмия из газовой фазы. // Рост кристаллов. Т. 10. – М.: Наука, 1974. С. 98–114.

16. *Булах Б. М., Шефталь Н. Н.* Механизм роста кристаллов сульфида кадмия из газовой фазы. // Рост кристаллов. Т. 10. – М.: Наука, 1974. С. 115–134.

17. *Ген М. Я., Миллер А. В.* Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов. // Поверхность. 1983. № 2. С. 150–154.

18. *Muhlbuch J., Recknagel E., Sattler K.* Inert gas condensation of Sb, Bi and Pb clusters. // Surface Sci. 1981. V. 106. № 1–3. P. 188–194.

19. *Дерягин Б. В., Федосеев Д. В.* Рост алмаза и графита из газовой фазы. – М.: Наука, 1977. 116 с.

20. *Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варшавская И. Г., Семенова-Тяньшаньская А. С.* Кристаллизация алмазов. – М.: Наука, 1984. 115 с.

21. *Badzian A. R., de Vries R. C.* Crystallization of diamond from the gas phase. Part I.// Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. № 3. P. 385–400.

22. *Федосеев Д. В.* Алмазные и алмазоподобные плёнки. // Алмаз в электронной технике. – М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 171–185.

23. *Федосеев Д. В., Толмачев Ю. Н., Варшавская И. Г.* Осаждение алмазоподобных плёнок из смесей циклогексана с аргоном в низкотемпературной плазме. // Докл. РАН. 1996. Т. 349. №2. С. 212–214.

24. *Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N.* Diamond synthesis from gad phase in microwave plasma. // J. Cryst. Growth. 1983. V. 62. №3. P. 642–644.

25. *Matsumoto S.* Chemical vapor deposition of diamond in rf glow discharge. // J. Mater. Sci. Lett. 1985. V. 4. №5. P. 600–602.

26. *Петров Ю. И., Шафрановский Э. А.* О некоторых особенностях приготовления ультрамалых частиц неорганических соединений методом газового испарения. // Изв. РАН. Сер. физич. 2000. Т. 64. №8. С. 1548–1557.

27. *Петров Ю. И.* Поглощение света малыми частицами Ag, Cu, Al и Se. // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 27. №4. С. 665–673.

28. *Kimoto K., Nishida I.* A study of lithium clusters by means of a mass analyzer. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42. №6. P. 2071-2072.

29. *Gunther B., Kampmann A.* Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. №1. P. 27–30.

30. *Hahn H., Averback R. S.* The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering. // Appl. Phys. 1990. V. 67. №2. P. 1113-1115.

31. *Skandan G., Hahn H., Parker J. C.* Nanostructured yttria: synthesis and relation to microstructure and properties. // Scripta Metal. Mater. 1991. V. 25. №10. P. 2389–2393.

32. *Iwama S., Hayakawa K., Arizumi T.* Ultrafine powders of titanium nitride and aluminium nitride produced by a reactive gas evaporation technique with electron beam heating. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 56. №2. P. 265–269;

Growth of ultrafine particles of transition metal nitrides produced by the reactive gas evaporation technique with electron beam heating. 1984. V. 66. №1. P. 189–194.

33. *El-Shall M. S., Slack W., Vann W., Kane D., Hanley D.* Synthesis of nanoscale metal oxide particles using laser vaporization/condensation in a diffusion cloud chamber. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. №12. P. 3067–3070.

34. *El-Shall M. S., Gravier D., Pernisz U., Baraton M. I.* Synthesis and characterization of nano-scale zinc oxide particles: I. Laser vaporization/condensation technique. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1–4. P. 297–300.

35. *Petrov Yu. I., Shafranovsky E. A., Baldokhin Yu. V., Kochetov G. A.* On ferro- and antiferromagnetic ordering in ultrafine particles of Fe-rich Fe-Ni and Fe-Mn allous. // Appl. Phys. 1999. V. 86. №12. P. 7001–7005.

36. *Petrov Yu. I., Shafranovsky E. A.* Exhibition of high- and low-spin states of the high-temperature fcc phase in nanoparticles of Fe, Fe-rich and Co-rich alloys. // J. Nanoparticle Research. 2001. V. 3. №5–6. P. 417–430.

37. *Petrov Yu. I., Shafranovsky E. A., Krupyanskii Yu. F., Essine S. V.* Structure and Mössbauer spectra for the Fe-Cr system: From bulk alloy to nanoparticles. // Appl. Phys. 2002. V. 91. №1. P. 352–361.

38. *Kear B. H., Strutt P. R. Chemical processing and applications for nanostructured materials.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1–4. P. 227–236.

39. *Троицкий В Н., Гуров С. В., Берестенко В. И.* Особенности получения высокодисперс-ных порошков нитридов металлов IV группы при восстановлении хлоридов в низкотем-пературной плазме. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. №3. С. 267--272.

40. *Миллер Т. Н.* Плазмохимический синтез и свойства порошков тугоплавких соединений. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. №4. С. 557–562.

41. *Косолапова Т. Я., Макаренко Г. Н., Зяткевич Д. П.* Плазмохимический синтез тугоплавких соединений. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. №3. С. 228–233.

42. *Миллер Т. Н., Грабис Я. П.* Плазмохимический синтез тугоплавких нитридов. // Методы получения, свойства и области применения нитридов. – Рига: Зинатне, 1980. С. 5–6.

43. *Миллер Т. Н.* Некоторые свойства высокодисперсных порошков тугоплавких нитридов. // Нитриды — методы получения, свойства и области применения. В 2-х т. – Рига: Зинатне, 1984. Т. 1. С. 8–9.

44. *Chorley R. W., Lednor P. W.* Synthetic routes to high-surface area nonoxide materials. // Advanced Mater. 1991. V. 3. №10. P. 474–485.

45. *Uyeda R.* Studies of ultrafine particle in Japan: crystallography. Methods of preparation and technological applications. // Progr. Mater. Sci. 1991. V. 35. №1. P. 1–96.

46. *Петрунин В. Ф., Погонин В. А., Трусов Л. И., Иванов А. С., Троицкий В. Н.* Структура ультрадисперсных частиц нитрида титана. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. №1. С. 59–63.

47. *Петрунин В. Ф., Андреев Ю. Г., Миллер Т. Н., Грабис Я. П.* Нейтронография ультрадисперсных порошков нитрида циркония. // Порошковая металлургия. 1987. №9. С. 90–97.

48. *Петрунин В. Ф., Андреев Ю. Г., Троицкий В. Н., Гребцова О. М.* Нейтронографическое исследование нитридов ниобия в ультрадисперсном состоянии. // Поверхность. 1982. №11. С. 143–148.

49. *Блинков И. В., Иванов А. В., Орехов И. Е.* Синтез ультрадисперсных порошков карбидов в импульсной плазме. // Физика и химия обработки материалов. 1992. №2. С. 73–76.

50. *Kijima K., Nogushi H., Konishi M.* Sintering of ultrafine silicon carbide powders prepared by plasma CVD.
J. Mater. Sci. 1989. V. 24. №8. P. 2929–2933.

51. *Thevenot F.* Laboratory methods for the preparation of boron carbides. // The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides. / Ed. *R. Freer.* – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1990. – P. 87–96;

Boron carbide — a comprehensive review. // J. Eur. Ceram. Soc. 1990 . V. 6. №4. P. 205–225.

52. *Гусев А. И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. – М.: Наука, 1991. – 286 с.

53. *Алексеев Н. В., Самохин А. В., Куркин Е. Н., Агафонов К. Н., Цветков Ю. В.* Синтез наночастиц оксида алюминия при окислении металла в потоках термической плазмы. // Физика и химия обработки материалов. 1997. №3. С. 33–38.

54. *Хаггерти Дж., Кеннон У.* Получение порошков для спекания в реакциях, стимулированных лазером. // Индуцируемые лазером химические процессы. / Под ред. *Дж. Стейнфелда.* – М.: Мир, 1984. – С. 183–268.

55. *Casey L. D., Haggerty J. S.* Laser-induced vapor-phase synthesis of boron and titanium diboride powders. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. №2. P. 737–744;

Laser-induced vapor-phase synthesis of titanium dioxide. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. №12. P. 4307–4312

56. *Bauer R. A., Becht J. G. M., Kruis F. E. et al.* Laser synthesis of low-agglomerated submicrometer silicon nitride powders from chlorinated silanes. // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74. № 11. P. 2759–2768.

57. *Suzuki M., Maniette Y., Nakata Y., Okutani T.* Synthesis of silicon carbide-silicon nitride composite ultrafine particles using a carbon dioxide laser. // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 5. P. 1195–1200.

58. *Карлов Н. В., Кириченко М. А., Лукьянчук Б. С.* Макроскопическая кинетика термохимических процессов при лазерном нагреве: состояние и перспективы. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 3. С.223–248.

59. *Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A.* Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 7. P. 3320–3322.

60. *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.* C_{60}: buckminsterfullerene. // Nature 1985. V. 318. № 6042. P. 162–163.

61. *Curl R. F., Smalley R. E.* Probing C_{60}. // Science. 1988. V. 241. № 4881. P. 1017–1022.

62. *Osawa E.* Superaromaticity. // Kagaku (Kyoto). 1970. V. 25. № 9. P. 854–863.

63. *Бочвар Д. А., Гальперн Е. Г.* О гипотетических системах: карбододекаэдре, *s*-икосаэдре и карбо-*s*-икосаэдре. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 610–612.

64. *Makarova T. L., Sundqvist B., Höhne R., et al.* Magnetic carbon. // Nature 2001. V. 413. № 6857. P. 716–718.

65. *Hultman L., Stafström S., Czigány Z. et al.* Cross-linked nano-onions of carbon nitride in the solid phase: Existence of a novel $C_{48}N_{12}$ aza-fullerene. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 22. P. 225503-1 – 225503-4.

66. *Guo T., Diener M. D., Chai Y. et al.* Uranium stabilization of C_{28}: a tetravalent fullerene. // Science. 1992. V. 257. № 5077. P. 1661–1664.

67. *Makurin Yu. N., Sofronov V. V., Gusev A. I., Ivanovsky A. L.* Electronic structure and chemical stabilization of C_{28} fullerene. // Chem. Physics. 2001. V. 270. P. 293–308.

68. *Guo T., Smalley R. E., Scuseria G. E.* Ab initio theoretical predictions of C_{28}, $C_{28}H_4$, $C_{28}F_4$, (Ti-C_{28})H_4 and M-C_{28} (M = Mg, Al, Si, S, Ca, Sc, Ti, Ge, Zr, and Sn). // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 1. P. 352–359.

69. *Гусев А. И.* Фазовые равновесия, фазы и соединения системы Ti-C. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 507–532.

70. *Kroto H. W., Allaf A. W., Balm S. P.* C_{60}: buckminsterfullerene. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 6. P. 1213–1235.

71. *Елецкий А. В., Смирнов Б. М.* Фуллерены и структуры углерода. // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.

72. Fullerenes. Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters. / Eds. *G. S. Hammond and V. J. Kuck.* ACS Symposium Series. V. 481. – Washington: Amer. Chem. Soc. Publ., 1992. 195 p.

73. *Guo B. C., Kerns K. P., Castleman A. W.* $Ti_8C_{12}^+$ -metallo-carbohedrenes: a new class of molecular clusters? // Science. 1992. V. 255. № 5050. P. 1411–1413.

74. *Lin Z., Hall M. B.* Theoretical studies of stability of M_8C_{12} clusters. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 24. P. 11165–11168.

75. *Guo B. C. Wei S., Purnell J. et al.* Metallo-carbohedrenes [M_8C_{12} (M = V, Zr, Hf, and Ti)]: a class of stable molecular cluster ions. // Science. 1992. V. 256. № 5056. P. 515–516.

76. *Wei S., Guo B. C., Purnell J. et al.* Metallocarbohedrenes as a class of stuble neutral clusters: formation mechanism of M_8C_{12} (M = Ti and V). // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 11. P. 4166–4168.

77. *Pilgrim J. S., Duncan M. A.* Photodissociation of metallo-carbohedrene ("Met-Cars") cluster cations. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 10. P. 4395–4396.

78. *Guo B. C., Castleman A. W.* Metallo-carbohedrenes: a new class of molecular clusters. // Adv. Met. Semicond. Clusters. 1994. V. 2. P. 137–164.

79. *Castleman A. W.* Cluster reactions. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1994. V. 45. P. 685–719.

80. *Methfessel M., van Schilfgaarde M., Scheffler S.* Electronic structure and bonding in the metallocarbohedrene Ti_8C_{12}. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. № 1. P. 29–32.

81. *Reddy B. V., Khanna S. N., Jena P.* Electronic, magnetic and geometric structure of metallo-carbohedrenes. // Science. 1992. V.258. № 5088. P. 1640–1643.

82. *Софронов А. А., Макурин Ю. Н., Рыжков М. В., Ивановский А. Л.* Исследование электронной структуры и химических связей в соединении Ti_8C_{12}. // Журн. коорд. химии. 1999. Т. 25. № 8. С. 597–603.

83. *Khanna S. N., Reddy B. V.* Geometry, stability and properties of metallo-carbohedrenes. // Comput. Mater. Sci. 1994. V. 2. № 3–4. P. 638–642.

84. *Weaver J. H., Martins J. L., Komeda T. et al.* Electronic structure of solid sixty-atom carbon (C_{60}): experiment and theory. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 13. P. 1741–1744.

85. *Saito S., Oshiyama A.* Cohesive mechanism and energy bands of a solid of carbon sixty-atom molecules. // Phys. Rev. Lett. 1991. V.66. № 20. P. 2637–2640.

86. *Guo B. C., Kerns K. P., Castleman A. W.* Reactivities of $Ti_8C_{12}^+$ at thermal energies. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 16. P. 7415–7418.

87. *Pilgrim J. S., Duncan M. A.* Metallo-carbohedrenes: chromium, iron, and molybdenum analogues. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 15. P. 6958–6961.

88. *Wei S., Guo B. C., Deng H. T., Kerns K., Purnell J., Buzza S., Castleman A. W.* Formation of metcars and face-centered cubic structures: thermodynamically or kinetically controlled? // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 10. P. 4475–4476.

89. *Wei S., Guo B. C., Purnell J. et al.* Metallo-carbohedrenes: formation of multicage structures. // Science. 1992. V. 256. № 5058. P. 818–820.

90. *Faraday M.* Experimental relations of gold (and other metals) to light. // Philosoph. Trans. Roy. Soc. (London). 1857. V. 147. P. 145–181.

91. *Rossetti R., Ellison J. L., Gibson J. M., Brus L. E.* Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 9. P. 4464–4469.

92. *Herron N., Calabrese J. C., Forneth W. E., Wang Y.* Crystal structure and optical properties of $Cd_{32}S_{14}(SC_6H_5)_{36}DMF_4$, a cluster with a 15 angstrom cadmium sulfide core. // Science. 1993. V. 259. № 5100. P. 1426–1428.

93. *Kuczynski J., Thomas J. K.* Surface effects in the photochemistry of colloidal calcium sulfide. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 26. P. 5498–5503.

94. *Wang Y., Suna A., Mchugh J. et al.* Optical transient bleaching of quantum-confined CdS clusters: the effects of surface-trapped electron–hole pairs. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 11. P. 6927–6939.

95. *Herron N., Wang Y., Eddy M. M. et al.* Structure and optical properties admium sulfide superclusters in zeolite hosts. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. 11. №2. P. 530–540.
96. *Bleier A., Cannon R.* Nucleation and growth of uniform monoclinic onium dioxide. Better Ceramics Through Chemistry – (MRS Symp. Proc. **73** Eds. *C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich.* – Pittsburg: MRS, 1986. – 1–78.
97. *Franz G., Schwier G.* Starting materials for advanced ceramics — produc- and properties. – Raw Materials for New Technologies. / Ed. *M. Kursten.* – :tgart: Nagele and Obermuller, 1990. P. 139–158.
98. *Чернов В. М., Литвин В. И., Миронюк И. Ф., Цырина В. В.* Синтез ɜкстура ксерогелей на основе ультрадисперсных порошков оксида и моно- ɔоксида алюминия. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. №7. С. 1019–1020.
99. *Wang Y., Herron N.* Optical properties of cadmium sulfide and lead (II) ide clusters encapsulated in zeolites. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. №2. 57–260;
Photoluminescence and relaxation dynamics of cadmium sulfide superclusters eolites. 1988. V. 92. №17. P. 4988–4994.
100. *Богомолов В. Н.* Жидкости в ультрадисперсных каналах. // УФН. 3. Т. 124. №2. С. 171–182.
101. *Kortan A. R., Hull R., Opila R. L., Bawendi M. G., Steigerwald M. L., ·ol P. J., Brus L. E.* Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide ıtum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media. // J. Amer. m. Soc. 1990. V. 112. №4. P. 1327–1332.
102. *Haesselbarth A., Eychmüller A., Eichberger R. et al.* Chemistry and ·ophysics of mixed cadmium sulfide/mercury sulfide colloids. // J. Phys. Chem. 3. V. 97. №20. P. 5333–5340.
103. *Kamat P. V., Patrick B.* Photophysics and photochemistry of quantized oxide colloids. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. №16. P. 6829–6834.
104. *Bedja I., Kamat P. V.* Capped semiconductor colloids. Synthesis and oelectrochemical behavior of TiO_2 capped SnO_2 nanocrystallites. // J. Phys. m. 1995. V. 99. №22. P. 9182–9188.
105. *Schmid G.* Chemical synthesis of large metal clusters and their properties. lanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1–4. P. 15–24.
106. *Ролдугин В. И.* Квантоворазмерные металлические коллоидные систе- // Успехи химии. 2000. Т. 69. №10. 899–923.
107. *Варгафтик М. Н., Загородников В. П., Столяров И. П. и др.* Строение :тера палладия — катализатора окислительного ацетоксилирования олефи- // Доклады АН СССР. 1985. Т. 284. №4. С. 896–899.
108. *Hatakeyama F., Kanzaki Sh.* Synthesis of monodispersed spherical β- ɔn carbide powder by a sol-gel process. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 2107–2110.
109. *McCandlish L. E., Kear B. H., Kim B. K.* Processing and properties of ›structured WC-Co. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. №1. P. 119- -124.
110. *Wu L., Lin J., Kim B. K. et al.* Grain growth inhibition of nanostructured ·Co alloys. // Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar. / Eds. *H. Bildstein R. Eck.* – Reutte: Metallwerk Plansee, 1993. V. 3. P. 667–675.
111. *Fang Z., Eason J. W.* Study of nanostructured WC-Co composites. roc. of the 13th Intern. Plansee Seminar. / Eds. *H. Bildstein and R. Eck.* – .te: Metallwerk Plansee, 1993. V. 3. P. 625–638.

112. *Seegopaul P., McCandlish L. E., Shinneman F. M.* Production capability and powder processing methods for nanostructured WC-Co powder. // Intern. J. Refr. Met. and Hard Mater. 1997. V. 15. №1-3. P. 133-138.

113. *Борисенко Н. И., Молдавер В. А., Лебедев А. В., Кобзарев Н. В.* Опыт применения наноразмерных порошков в технологии твёрдых сплавов. // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Сб. научн. трудов VI Всерос. конф.. - М.: МИФИ, 2003. С. 505-509.

114. *Sadangi R. K., Voronov O. A., Kear B. H.* WC-Co-diamond nanocomposites. // Nanostruct. Mater. 1999. V. 12. №5-8. P. 1031-1034.

115. *Jain M., Sadangi R. K., Cannon W. R., Kear B. H.* Processing of functional graded WC/Co/diamond nanocomposites. // Scripta Mater. 2001. V. 44. №8-9. P. 2099-2103.

116. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П.* Ультрадисперсные металлические среды. - М.: Атомиздат, 1977. - 264 С.

117. *Gonsalves K. E., Strutt P. R., Xiao T. D., Klemens P. G.* Synthesis of silicon (carbide, nitride) nanoparticles by rapid laser polycondensation/crosslinking reactions of an organosilazane precurcor. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. №12. P. 3231-3238.

118. *Gonsalves K. E., Kembaiyan K. T.* Synthesis of advanced ceramics and intermetallics from organometallic/polymeric precursors. // Solid State Ionics. 1989. V. 32/33. №2. P. 661-668.

119. *Peuckert M., Vaahs T., Brück M.* Ceramics from organometallic polymers. // Advanc. Mater. 1990. V. 2. №9. P. 398-404.

120. *Mirabelli M. G., Lynch A. T., Sheddon L. G.* Molecular polymeric precursors to boron-based ceramics. // Solid State Ionics. 1989. V. 32/33. №2. P. 655-660.

121. *Wade T., Park J., Garza E. G. et al.* Electrochemical synthesis of ceramic materials. 2. Synthesis of aluminum nitride (AlN) and an AlN polymer precursor: chemistry and materials characterization. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. №24. P. 9457-9464.

122. *Rice G. W., Woodin R. L.* Zirconium boronitride as a zirconium boride precursor. // J. Amer. Ceram. Soc. 1988. V. 71. №4. P. C181-C183.

123. *Yin J. S., Wang Z. L.* Preparation of self-assembled cobalt nanocrystal arrays. // Nanostruct. Mater. 1999. V. 10. №7. P. 845-852.

124. *Аввакумов Е. Г.* Механические методы активации химических процессов. - Новосибирск: Наука, 1988. - 305 с.

125. Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. *Е. Г. Аввакумова.* - Новосибирск: Наука, 1991. - 264 С.

126. Mechanical Alloying // Proc. Intern. Symp. On Mechanical Allouing, (Kyoto, Japan, May 7-10, 1991). Ed. *H. Shingu* Materials Science Forum. 1991. V. 89-90 - Switzerland: Trans Tech Publications, 1992. - 816 p.

127. *Бутягин П. Ю.* Разупорядочение структуры и механохимические реакции. // Успехи химии. 1984. Т. 53. №11. С. 1769-1789.

128. *Бутягин П. Ю.* О динамике механохимического синтеза. // ДАН СССР.1991. Т. 319. №2. С. 384-388.

129. *Бутягин П. Ю.* О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях. // Докл. РАН. 1993. Т. 331. №3. С. 311-314.

130. *Бутягин П. Ю.* Проблемы и перспективы развития механохимии. // Успехи химии. 1994. Т. 63. №12. С. 1031-1043.

131. *Бутягин П. Ю.* Принудительные реакции в неорганической и органической химии. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 581–589.

132. *Бутягин П. Ю.* Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твёрдых телах. Механохимические реакции в двухкомпонентных системах. // Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. *Е. Г. Аввакумова.* – Новосибирск, Наука, 1991. С. 32–52.

133. *Yavari A. R., Desre P. J., Benameur T.* Mechanically driven alloying of immiscible elements. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 14. P. 2235–2238.

134. *Fecht H.-J.* Nanostructure formation by mechanical attrition. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 33–42.

135. *Balogh J., Bujdosó L., Faigel G. et al.* Nucleation controlled transformation in ball milled FeB. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. № 1. P. 11–18.

136. *Попович А. А., Василенко В. Н.* Механохимический синтез тугоплавких соединений. // Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. *Е. Г. Аввакумова.* – Новосибирск: Наука, 1991. С. 168–176.

137. *Попович А. А., Рева В. П., Василенко В. Н.* Кинетика механохимического синтеза и структурообразование тугоплавких соединений. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 12. С. 1871–1876;

Попович А. А., Рева В. П., Василенко В. Н. и др. Механохимический метод получения порошков тугоплавких соединений. // Порошковая металлургия. 1993. № 2. С. 37–43.

138. *Давыдкин В. Ю., Трусов Л. И., Бутягин П. Ю. и др.* Структура тугоплавких карбидов, синтезированных механохимическим методом. // Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. *Е. Г. Аввакумова.* – Новосибирск: Наука, 1991. С. 183–185.

139. *Atsumi N., Yoshioka K., Yamasaki T., Ogino Y.* Nitriding of transition metals by mechanical alloying in nitrogen gas. // Funtai oyobi Funmatsu Yakin (J. Japan. Soc. Powd. and Powd. Metall.). 1993. V. 40. № 3. P. 261–264.

140. *Teresiak A., Kubsch H.* X-ray investigations of high energy ball milled transition metal carbides. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 671–674.

141. *Oleszak D., Matyja H.* Nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 425–428.

142. *Jang J. S. C., Koch C. C.* Amorphization and disordering of the Ni_3Al ordered intermetallic by mechanical milling. // J. Mater. Res. 1990. V. 5. № 3. P. 498–510.

143. *Hall W. H.* X-ray line broadening in metals. // Proc. Phys. Soc. London. 1949. Sect. A. V. 62, part 11. № 359A. P. 741-743.

144. *Hall W. H., Williamson G. K.* The diffraction pattern of cold worked metals: I. The nature of extinction. // Proc. Phys. Soc. London. 1951. Sect. B. V. 64, part 11. № 383 B. P. 937–946.

145. *Williamson G. K., Hall W. H.* X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. // Act. Metal. 1953. Vol. 1. No. 1. P. 22–31.

146. *Xueming M. A., Gang J. I.* Nanostructured WC-Co ally prepared by mechanical alloying. // J. Alloys and Comp. 1996. V. 245. P. L30–L32.

147. *El-Eskandarany M. S., Omori M., Kamiyama T., et al.* Mechanically induced carbonization for formation of nanocrystalline TiC alloy. // Sci. Reports of Res. Inst. – Tohoku Univ. (Sendai, Japan). 1997. V. 43. № 2. P. 181–193.

148. *De Carli P. S., Jamieson J. C.* Formation of diamond by explosive shock. // Science. 1961. V. 133. № 3467. P. 1821–1822.

149. *Trueb L. F.* Microstructural study of diamonds synthesized under conditions of high temperature and moderate explosive shock pressure. // Appl. Phys. 1971. V. 42. №2. P. 503–510.

150. *Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И.* Диаграмма фазовых состояний углерода и её учёт в расчётах параметров детонации. // Хим. физика. 1986. Т. 5. №1. С. 111–120.

151. *Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И.* Термодинамический расчёт идеальной и неидеальной детонации. // Физ. горения и взрыва. 1987. Т. 23. №4. С. 75–84.

152. *Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И., Петров Е. А.* Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва. // Физ. горения и взрыва. 1984. Т. 20. №5. С. 100–103.

153. *Лямкин А. И., Петров Е. А., Ершов А. П. и др.* Получение алмазов из взрывчатых веществ. // ДАН СССР. 1988. Т. 302. №3. С. 611–613.

154. *Мальков И. Ю., Филатов Л. И., Титов В. М.* Образование алмаза из жидкой фазы углерода. // Физ. горения и взрыва. 1993. Т. 29. №4. С. 131–134.

155. *Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я. и др.* Фазовый переход алмаз–графит в кластерах ультрадисперсного алмаза. // ФТТ. 1997. Т. 39. №6. С. 1125–1134.

156. *Kuznetsov V. L., Aleksandrov M. N., Zagoruiko I. V. et al.* Study of ultradispersed diamond powders obtained using explosive energy. // Carbon. 1991. V. 29. №4–5. P. 665–668.

157. *Yoshikawa M., Mori Y., Obata H. et al.* Raman scattering from nanometer-sized diamond. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. №5. P. 694–696.

158. *Gamarnik M.* Energetical preference of diamond nanoparticles. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. №3. P. 2150–2156.

159. *Верещагин А. Л.* Детонационные наноалмазы. – Барнаул: Бийский технологический институт Алтайского гос. технического университета, 2001. – 177 с.

160. *Белошапко А. Г., Букаемский А. А., Ставер А. М.* Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия. Исследование полученных частиц. // Физ. горения и взрыва. 1990. Т. 26. №4. С. 93–98.

161. *Белошапко А. Г., Букаемский А. А., Кузьмин И. Г., Ставер А. М.* Ультрадисперсный порошок стабилизированного диоксида циркония, синтезированный динамическим методом. // Физ. горения и взрыва. 1993. Т. 29. №6. С. 111–112.

162. *Мартынюк М. М.* Роль испарения и кипения жидкого металла в процессе электричес-кого взрыва проводников. // ЖТФ. 1974. Т. 44. №6. С. 1262–1276.

163. *Котов Ю. А., Яворский Н. А.* Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников. // Физика и химия обработки материалов. 1978. №4. С. 24–29.

164. *Бурцев В. А., Калинин Н. В., Лучинский А. В.* Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.

165. *Ильин А. П., Назаренко О. Б., Тихонов Д. В.* Физические основы диспергирования металлов с помощью импульсов электрического тока. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. Труды второй межрегио-

нальной конференции (Красноярск, 5–7 октября 1999 г.). – Красноярск: КГТУ, 1999. С. 31–33.

166. *Ильин А. П.* Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволок. // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 3. С. 94–97.

167. *Ильин А. П.* Особенности энергонасыщения малых металлических частиц, сформированных в сильно неравновесных условиях. // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 4. С. 93–97.

168. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: // Справочник. / Под ред. *Т. Я. Косолаповой.* – М.: Металлургия, 1986. – 928 С.

169. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твёрдом теле. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 580 С.

170. *Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J.* Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. – Berlin–Heidelberg–New York: Springer, 2001. – 607 p.

171. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Phase diagrams of metal–carbon and metal–nitrogen systems and ordering in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 163. № 2. P. 273–304.

172. *Гусев А. И.* Превращения беспорядок–порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. // УФН. 2000. Т. 170. № 1. С. 3–40.

173. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. – М.: Наука, 1988. – 308 с.

174. *Ремпель А. А.* Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. – Екатеринбург: Наука, 1992. – 232 с.

175. *Ремпель А. А.* Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах. // УФН. 1996. Т. 166. № 1. С. 33–62.

176. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Superstructures of non-stoichiometric interstitial compounds and the distribution functions of interstitial atoms. // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. V. 135. № 1. P. 15–58.

177. *Липатников В. Н., Гусев А. И.* Упорядочение в карбидах титана и ванадия. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 265 с.

178. *Athanassiadis T, Lorenzelli N, de Novion C. H.* Diffraction studies of the order-disorder transformation in V_8C_7. // Ann. Chim. France. 1987. V. 12. № 2. P. 129–142.

179. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 6. С. 436–442.

180. *Lipatnikov V. N., Lengauer W., Ettmayer P. et al.* Effects of vacancy ordering on structure and properties of vanadium carbide. //J. Alloys and Comp. 1997. V. 261. № 1. P. 192–197.

181. *Lipatnikov V. N., Gusev A. I., Ettmayer P., Lengauer W.* Phase transformations in non-stoichiometric vanadium carbide. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. № 1. P. 163–184.

182. *Rafaja D., Lengauer W., Ettmayer P., Lipatnikov V. N.* Rietveld analysis of the ordering in V_8C_7. // J. Alloys and Comp. 1998. V. 269. P. 60–62.

183. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.

184. *Гусев А. И.* Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55–83.

185. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.

186. *Ремпель А. А., Макарова О. В., Назарова С. З., Гусев А. И.* Нанокристаллический нестехиометрический карбид ванадия с повышенной микротвёрдостью. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. Труды второй межрегиональной конф. (Красноярск, 5–7 октября 1999 г.). – Красноярск: КГТУ, 1999. С. 168–174.

187. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Макарова О. В., Назарова С. З.* Физико-химические свойства наноструктурированного карбида ванадия. // Перспективные материалы. 1999. №6. С. 9–15.

188. *Гусев А. И., Тулин А. А., Липатников В. Н., Ремпель А. А.* Наноструктура дисперсного и компактного нестехиометрического карбида ванадия. // Журнал общей химии. 2002. Т. 72. №7. С. 1067–1076.

189. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Atomic ordering as a new method of producing a nanostructure. // Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications / Eds. *T. Tsakalakos, I. A. Ovid'ko, A. K. Vasudevan.* (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. V. 128). – Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 2003. – P. 313–327.

190. *Rempel A. A., Gusev A. I., Mulyukov R. R., Amirkhanov N. M.* Microstructure, microhardness and magnetic susceptibility of submicrocrystalline palladium. – // Nanostruct. Mater. 1996, V. 7. №6. P. 667–674.

191. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З. Мулюков Р. Р.* Примесный суперпарамагнетизм в пластически деформированной меди. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. №6. С. 750–754.

192. *Caudron R., Castaing J., Costa P.* Electronic structure of face centered cubic titanium and vanadium carbide alloys. // Solid State Commun. 1970. V. 8. №8. P. 621–625.

193. *Борухович А. С., Волкова Н. М.* О полосе проводимости нестехиометрического монокарбида ванадия. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. №9. С. 1529–1532.

194. *Wurschum R., Schaefer H. E.* Interfacial free volumes and atomic diffusion in nanostructured solids. // Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. / Eds. *A. S. Edelstein and R. C. Cammarata.* – Bristol: Institute of Physics Publishing, 1996. P. 277–301.

195. *Ремпель А. А., Фостер М., Шэфер Г. Э.* Время жизни позитронов в карбидах со структурой *B*1. // Докл. РАН. 1992. Т. 326. №1. С. 91–97.

196. *Rempel A. A., Forster M., Schaefer H. E.* Positron lifetime in nonstoichiometric carbides with a *B*1 (NaCl) structure. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. №2. P. 261–266.

197. *Rempel A. A., Zueva L. V., Lipatnikov V. N., Schaefer H. E.* Positron lifetime in the atomic vacancies of nonstoichiometric titanium and vanadium carbides. // Phys. Stat. Sol. (a). 1998. V. 169. №2. P. R9–R10.

198. *Асхадуллин Р. Ш., Мартынов П. Н.* Получение ультрадисперсных материалов (на примере оксидов) в нещелочных жидкометаллических средах. // Физикохимия ультрадисперсных систем (сборник научных трудов V Всерос. конф.) – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. Т. 1. С. 120–124.

199. *Асхадуллин Р. Ш., Мартынов П. Н.* Синтез ультрадисперсных оксидов в расплавах нещелочных металлов (Ga, Pb, Pb-Bi). Свойства и перспективные области применения полученных веществ. // Физикохимия ультрадисперсных

(нано-) систем (сб. научных трудов VI Всерос. конф). – МИФИ, Москва, 2003. С. 451–455.

200. *Merzhanov A. G., Sharivker S. Yu.* Self-propagating high-temperature sysnthesis of carbides, nitrides and borides. // Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides. / Eds. *Y. G. Gogotsi, R. A. Andrievski.* – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 205–222.

201. *Мержанов А. Г.* Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 4. С. 323–345.

202. *Nersisyan H. H., Lee // J. H., Won C. W.* Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder. // J. Mater. Res. 2002. V. 17. № 11. P. 2859–2864.

203. *Зуева Л. В., Гусев А. И.* Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 7. С. 1134–1141.

Глава 2
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Несмотря на большое разнообразие и развитость методов получения нанокристаллических частиц (в особенности это относится к наиболее известным методам газофазного испарения и 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. В связи с этим большой фундаментальный и прикладной интерес представляют компактные нанокристаллические материалы, во многих случаях более удобные для изучения и применения. Описание основных методов получения компактных наноматериалов можно найти в обзорах [1–3]. Ни один из этих методов не является универсальным, поскольку применим к ограниченному кругу объектов.

Наиболее распространенными являются традиционные методы порошковой технологии [4], т. е. различные виды прессования и спекания, модифицированные применительно к нанопорошкам. Модификация сводится к выбору оптимальных параметров компактирования и спекания нанопорошков. Такими параметрами являются давление прессования и способы его приложения, температурный режим спекания, среда и скорость проведения процесса. Компактирование нанопорошков можно проводить холодным статическим прессованием с односторонним или двухсторонним приложением давления; горячим аксиальным прессованием; холодным или горячим изостатическим прессованием в гидро- или газостатах; формованием литьем из коллоидных гелей с последующим спеканием; магнитно-импульсным, ударным и взрывным прессованием; ультразвуковым прессованием. К порошковой технологии можно отнести также предложенный немецким профессором Х. Гляйтером (H. Gleiter) [5–8] метод вакуумного компактирования наночастиц, полученных конденсацией из газовой фазы. Основная трудность, возникающая при использовании порошковых технологий для получении беспористых (или с минимальной пористостью) изделий из нанопорошков, связана с интенсивной рекристаллизацией и остаточной пористостью. Сокращая продолжительность воздействия высокой температуры, можно уменьшить рекристаллизацию и рост зёрен при спекании. Использование высокого статического или динамического давления для прессовании нанопорошков при комнатной или высокой

температуре позволяет уменьшить остаточную пористость и увеличить относительную плотность получаемых материалов. Порошковая технология применима к химическим элементам, соединениям и сплавам.

Нанесение плёнок и покрытий позволяет получать беспористые материалы толщиной не более нескольких микрометров. Пленки как наноструктурные материалы универсальны по составу, а размер кристаллитов в них может меняться в широком интервале, включая аморфное состояние и многослойные структуры (сверхрешётки). Это обеспечивает большие возможности для применения плёнок в инструментальной промышленности и электронной технике. Действительно, несмотря на малую толщину, покрытия существенно повышают механические свойства изделий. Например, покрытия из нитрида TiN или карбонитрида TiC_xN_y титана существенно повышают износостойкость и режущие свойства металлообрабатывающего инструмента, коррозионную стойкость металлов и сплавов. Пленки различного состава широко применяются в электронных микросхемах. Пленки и покрытия получают химическим (CVD) и физическим (PVD) осаждением из газовой фазы, электроосаждением (electrodeposition), с помощью золь-гель технологии (sol-gel technology).

Беспористые наноструктурированные материалы можно получить также кристаллизацией из аморфного состояния, но этот метод пригоден только для сплавов, которые можно закалить из расплава в аморфное состояние. Кристаллизацию аморфных сплавов проводят при обычном и высоком давлении, совмещают с деформационной обработкой.

Интенсивная пластическая деформация позволяет получать беспористые металлы и сплавы с размером зерна около 100 нм и применима в основном к пластически деформируемым материалам.

Формирование наноструктуры в нестехиометрических соединениях типа карбидов, нитридов и оксидов MX_y переходных металлов (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; X = C, N, O) и в твёрдых растворах замещения A_xB_{1-x} возможно с помощью атомного упорядочения. Этот метод применим, если превращение беспорядок–порядок является фазовым переходом первого рода и сопровождается скачкообразным изменением объёма.

2.1. Компактирование нанопорошков

Широкую известность и популярность приобрел метод получения компактных нанокристаллических материалов, предложенный авторами [5–9] в период 1981–1986 годов. 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. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением $\sim$ 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка (рис. 2.1).

Внешний вид установки для получения компактных нанокристаллических веществ по методу Гляйтера [5, 8] показан на рис. 2.2. На таких установках получают пластинки диаметром 5–15 мм и толщиной 0,2–3,0 мм с плотностью, равной 70–90 % от теоретической плотности соответствующего материала. В частности, для нанокристаллических металлов плотность доходит до 97 %, а для нанокерамики — до 85 % [10]. 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.

Одно из первых исследований, посвященных получению компактных наноматериалов, было выполнено в 1983 году группой российских авторов на порошке нанокристаллического никеля Ni [11]. Порошок Ni со средним размером частиц 60 нм был получен методом испарения и конденсации. Для получения компактных образцов порошок в течение 30 с был подвергнут прессованию при температуре от 673 до 1173 К и давлении до 5 ГПа. Благодаря кратковременному нагреву в полученных компактных образцах удалось сохранить наноструктуру. В работе [11] отмечено, что твёрдость компактных наноструктурированных образцов никеля заметно выше твёрдости образцов, полученных из крупнозернистого никеля.

Исключение контакта с окружающей средой при получении нанопорошка и его прессовании позволяет избежать загрязнения компактных нанокристаллических образцов, что весьма важно при изучении наносостояния металлов и сплавов. Описанную в [5–9] аппаратуру можно применять для получения компактных нанокристаллических оксидов и нитридов; в этом случае металл испаряется в кислород- или азотсодержащую атмосферу. Как пример на рис. 2.3 показан компактный образец нанокристаллического оксида ZrO_2, полученный описанным методом. Средний размер зёрен в образце равен 20 нм. Диаметр образца равен 5 мм, толщина составляет около 1 мм.

Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, в первую очередь обусловлена порами, расположенными в тройных стыках кристаллитов и на границах зёрен. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным уменьшением их уплотняемости при прессовании с использованием одинаковой величины давления [12]. Понижение и более равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации. Так, обычное спекание

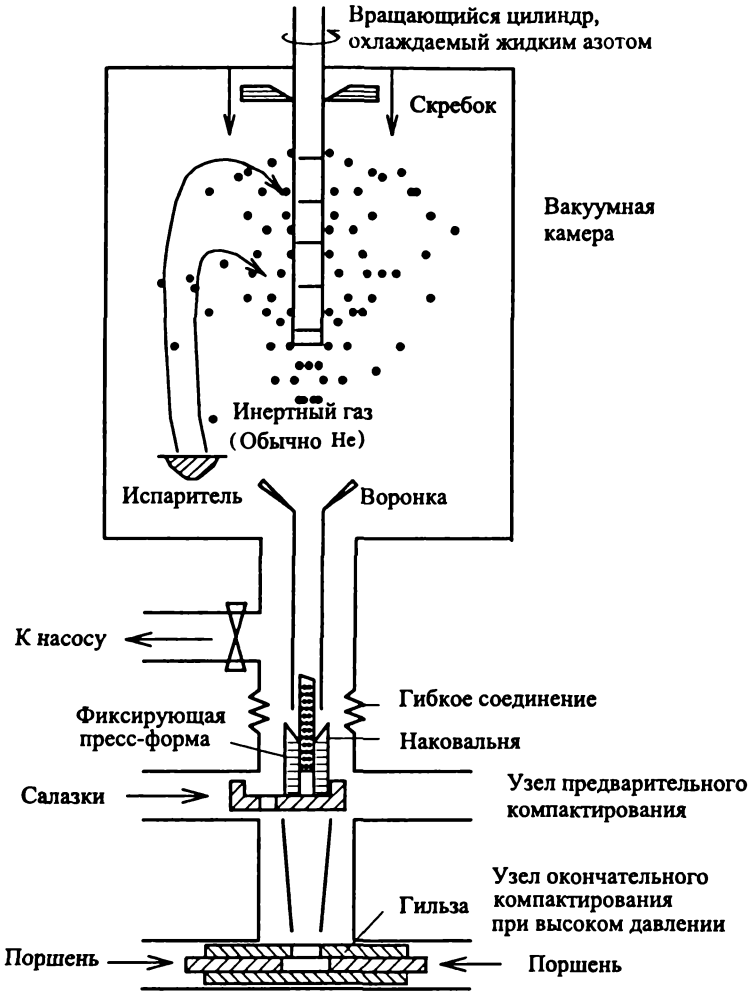


Рис. 2.1. Схема аппаратуры для получения компактных нанокристаллических материалов методом испарения, конденсации и компактирования [8]: вещество, испарённое или распылённое из одного или нескольких источников, конденсируется в виде наночастиц в атмосфере разреженного инертного газа и с помощью конвекции переносится на поверхность вращающегося и охлаждаемого жидким азотом цилиндра; нанопорошок скребком удаляется с поверхности цилиндра, собирается в пресс-форму и последовательно компактируется *in situ* сначала при низком, а затем при высоком давлении прессования

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 спечённом образце 120 нм;

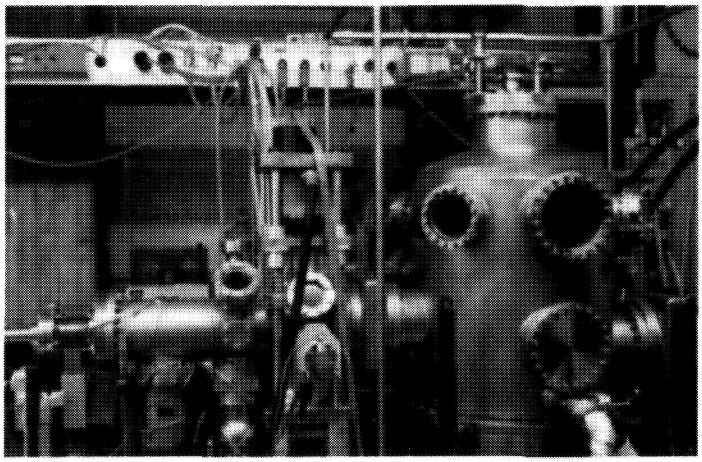


Рис. 2.2. Внешний вид установки для получения нанокристаллических веществ методом испарения, конденсации и компактирования (Институт теоретической и прикладной физики Штутгартского университета, Штутгарт, Германия)

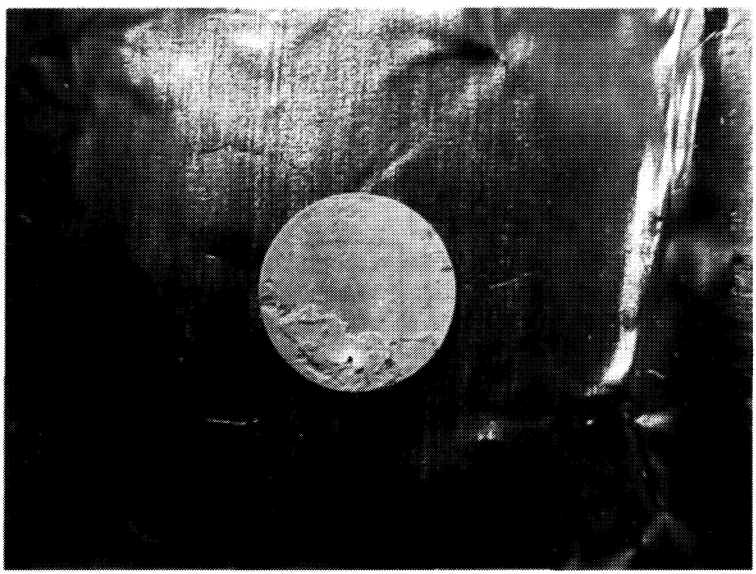


Рис. 2.3. Компактный образец нанокристаллического оксида ZrO_2, приготовленный методом испарения, конденсации и компактирования, предложенным Г. Гляйтером [5, 8]. Диаметр образца 5 мм, толщина около 1 мм, средний размер зёрен в образце 20 нм (Институт теоретической и прикладной физики Штутгартского университета, Штутгарт, Германия)

горячее прессование при этой же температуре и давлении 1.6 ГПа позволяет получить спечённый материал с относительной плотностью 87% и средним размером зерна 130 нм [13]. 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 [14]. Авторы [15] горячим прессованием порошка нитрида титана ($D \sim 80$ 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 [16] показало, что самые плотные (с относительной плотностью 98%) образцы нитрида титана получаются спеканием образцов, спрессованных из наиболее мелких нанопорошков ($D \sim 8-25$ нм) с минимальной дисперсией размеров зёрен.

Перспективным методом получения высокоплотных компактных тонкозернистых материалов является спекание при высоком (до 10 ГПа и более) давлении [17, 18]. Например, порошок TiN со средним размером частиц 40 нм спекали при давлении 3 и 4 ГПа и температуре от 1000 до 1800 К. Максимальная плотность спечённого образца достигалась при температуре спекания 1670 К. Повышение давления сопровождалось увеличением плотности до 94% от теоретической. Размер кристаллитов составлял 200–300 нм. Заметим, что в образцах, спечённых при температуре 1400–1500 К, размер кристаллитов не превышал 60 нм, а относительная плотность образца достигала 92–93%.

В целом для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зёрен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 от рентгеновской плотности), когда процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре $T \leqslant 0,5T_{\text{melt}}$ (T_{melt} — температура плавления). Получение таких плотных прессовок является серъезной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

Применение динамических методов сжатия нанопорошков позволяет преодолеть силы адгезионного сцепления частиц и при одинаковом давлении достичь большей плотности компактных образцов, чем в условиях стационарного прессования.

Для компактирования нанокристаллических порошков достаточно эффективным оказался магнитно-импульсный метод, предложенный авторами [19–22]. Этот метод представляет собой сухое интенсивное

прессование порошков. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества.

Принципиальная схема одноосного магнитно-импульсного прессования показана на рис. 2.4 [22]. Индуктор 1 создает импульсное магнитное поле **B**. Механический импульс силы **F**, сжимающей порошок, генерируется в результате взаимодействия импульсного магнитного поля с проводящей поверхностью концентратора 2. Концентратор приводит в действие верхний пуансон 3, которым сжимается порошок. Перемещение концентратора основано на использовании диамагнитного эффекта выталкивания проводника из области импульсного магнитного поля. Матрица с образцом помещается в вакуумную камеру, и все операции с порошком осуществляются в вакууме.

В отличие от стационарных методов прессования, импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц достаточно мал ($D \leqslant 0,3$ мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1–10 мкс). При определенных условиях, подбором параметров волны сжатия, можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счет высокой поверхностной энергии последнего. При одинаковой величине давления прессования магнитно-импульсный метод позволяет получать более плотные компактные образцы, чем стационарное прессование (рис. 2.5).

На рис. 2.6 в качестве примера показано изменение давления прессования, скорости усадки и плотности нанокристаллического оксида n-Al_2O_3 за время прохождения импульсной волны сжатия [21]. Полученные с помощью электровзрыва порошки нитрида алюминия Al N прессуются магнитно-импульсным методом под давлением 2 ГПа до плотности 95 % от теоретической, а Al_2O_3 — до относительной плотности, равной 86 %. Магнитно-импульсный метод прессования использован для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки. В частности, при работе со сверхпроводящими оксидными керамиками [20] были получены изделия с плотностью более 95 % от теоретической. В общем случае применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности образцов по сравнению со статическим прессованием благодаря эффективному преодолению сил межчастичного взаимодействия при быстром движении порошковой среды. Краткость разогрева нанопорошка позволяет уменьшить его

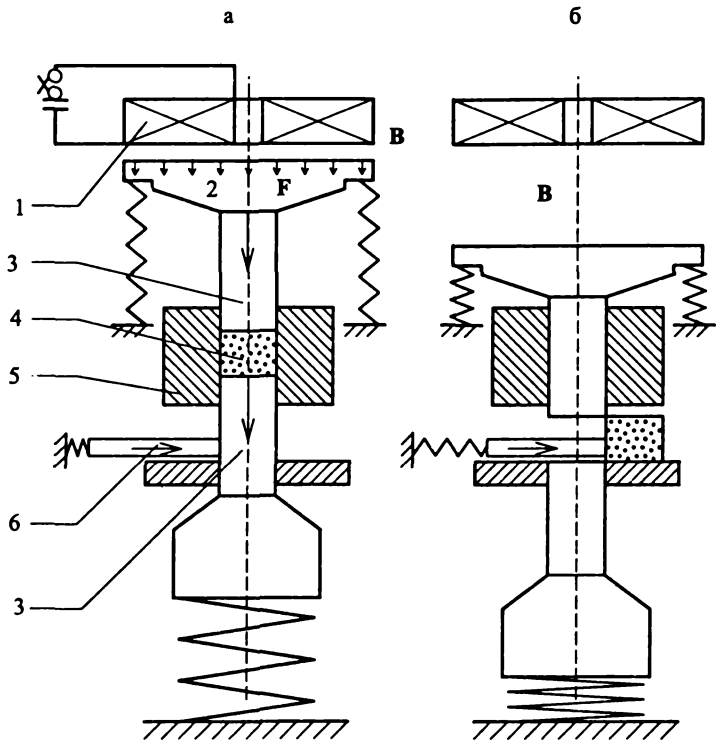


Рис. 2.4. Схема одноосного магнитно-импульсного прессования [22]: а — стадия сжатия, б — стадия выемки готового образца, 1 — индуктор, 2 — концентратор, 3 — верхний и нижний пуансоны, 4 — порошок, 5 — матрица, 6 — устройство выемки образца

рекристаллизацию при высокой температуре и сохранить малый размер частиц.

Магнитно-импульсный метод применялся для прессования нанокристаллических порошков Al_2O_3 [23, 24] и TiN [25]. Результаты [25] показали, что повышение температуры прессования до ~ 900 К более эффективно, чем увеличение давления при холодном прессовании. При импульсном давлении 4,1 ГПа и температуре 870 К удалось получить компактные образцы нанокристаллического нитрида титана с размером зёрен ~ 80 нм и плотностью около 83 % от теоретического значения. Снижение температуры прессования до 720 К сопровождалось уменьшением плотности до 81 %.

Для получения из нанопорошков газоплотных керамических труб с внешним диаметром до 15 мм и длиной до 100 мм применяется радиальное магнитно-импульсное прессование [26]. Порошок помещают в цилиндрический зазор между прочным металлическим стержнем и внешней цилиндрической медной оболочкой. Прессование осуществ-

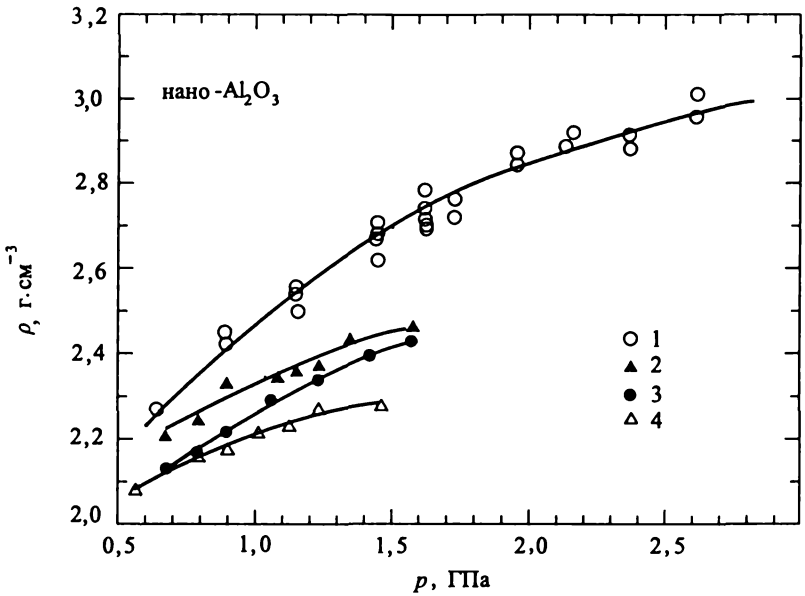


Рис. 2.5. Зависимость плотности ρ нанокристаллического оксида n-Al_2O_3 от давления при стационарном и магнитно-импульсном прессовании [21]: 1, 2, 3 — стационарное прессование при температуре 300, 620 и 720 К, соответственно; 4 — магнитно-импульсное прессование

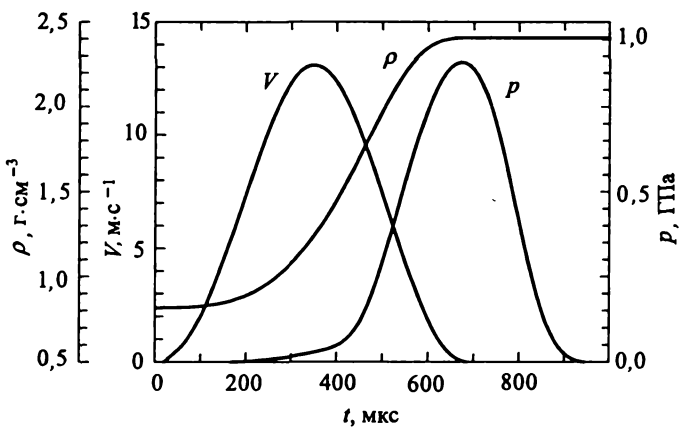


Рис. 2.6. Динамические параметры магнитного импульсного прессования нанокристаллического оксида n-Al_2O_3 [21]: изменения давления прессования p, скорости сжатия (усадки) V и плотности ρ за время прохождения импульсной волны сжатия

ляется за счет радиального сжатия внешней оболочки импульсным током, развиваемое импульсное давление может достигать 2 ГПа. В ка-

честве исходного материала использовали нанопорошки Al_2O_3 и Y_2O_3–ZrO_2 со средним размером частиц 10–30 нм. В результате радиального магнитно-импульсного прессования этих нанопорошков удалось получить трубы с относительной плотностью керамики более 95%.

Перспективным и эффективным методом компактирования керамических нанопорошков без применения пластификаторов является сухое холодное ультразвуковое прессование [27, 28]. Воздействие на порошок мощного ультразвука в процессе прессования уменьшает межчастичное трение и трение порошка о стенки пресс-формы, разрушает агломераты и крупные частицы, повышает поверхностную активность частиц порошка и равномерность их распределения по объёму. Это приводит к повышению плотности спрессованного изделия, ускорению диффузионных процессов, к ограничению роста зёрен при последующем спекании и к сохранению наноструктуры. Например, в результате ультразвукового прессования нанопорошка ZrO_2, стабилизированного оксидом Y_2O_3, и последующего спекания образцов на воздухе при температуре 1923 К удалось получить керамику с относительной плотностью около 90%. Средний размер частиц в исходном нанопорошке был около 50 нм. Средний размер зёрен в спечённой керамике зависит от мощности ультразвуковых колебаний при прессовании: увеличение мощности ультразвука от 0 до 2 кВт приводит к уменьшению среднего размера зёрен от 440 до 200 нм.

Ультразвуковое прессование нанопорошков особенно эффективно для изготовления изделий сложной формы: втулок, конических шестеренок, спиралей и т. д. (рис. 2.7) [29]. Полученные керамические изделия отличаются однородной микроструктурой и плотностью.

Таким образом, имеются несколько методов компактирования нанокристаллических порошков, с помощью которых можно изготовить керамические заготовки с высокой относительной плотностью и однородностью. Последующее спекание таких керамических заготовок позволяет сохранить их высокую плотность и, в меньшей степени, наноструктуру. Действительно, нанокристаллические материалы имеют весьма протяженные границы и обусловленный этим большой избыток свободной энергии, поэтому рекристаллизация в них протекает достаточно интенсивно и рост кристаллитов и зёрен происходит даже при комнатной температуре [30–32] (см. также раздел 5.1).

Из-за самопроизвольно происходящей рекристаллизации (роста зёрен) трудно сохранить те положительные эффекты, которые достигаются благодаря малому размеру зёрен. Рост зёрен (собирательная рекристаллизация) происходит в результате химической диффузии, т. е. когда отсутствует градиент концентраций, но имеется отличный от нуля градиент химического потенциала. Разность химического потенциала между зёрнами разного размера обусловлена вкладом поверхностной энергии в общую энергию зерна. Относительная величина этого вклада тем больше, чем меньше размер зерна, поэтому при прочих равных условиях мелкие зёрна обладают избыточной энергией по сравнению

Рис. 2.7. Керамические изделия, полученные ультразвуковым прессованием нанопорошков [29]

с крупными. Отсюда ясно, что термодинамической причиной самопроизвольного роста зёрен в гомогенном поликристаллическом веществе является уменьшение общей энергии системы в этом процессе. Вместе с тем нужно иметь в виду, что рекристаллизация является более сложным процессом, чем диффузия и не сводится к последней. Характеристикой собирательной рекристаллизации является энергия активации Q. Например, изменение размера зерна $\langle D\rangle$ в процессе собирательной рекристаллизации спечённых пористых крупнозернистых нестехиометрических карбидов [33, 34] описывается выражением

$$\langle D\rangle^3 - \langle D_0\rangle^3 = kt\exp\left\{-\frac{Q}{RT}\right\}, \qquad (2.1)$$

где $\langle D_0\rangle$ — начальный размер зерна, t — время. Из (2.1) следует, что при прочих равных условиях размер зерна будет тем меньше, чем больше энергия активации. В общем случае рекристаллизация наноматериалов описывается выражениями, подобными (2.1), но показатель степени может и меньше, и больше трёх.

Изучению рекристаллизации наноматериалов посвящено довольно много работ [8, 30, 31, 35–44]. Например, авторы [30, 31] наблюдали рекристаллизацию нанокристаллической меди n-Cu в результате выдержки при 300 K в течение 5–10 дней (рис. 2.8).

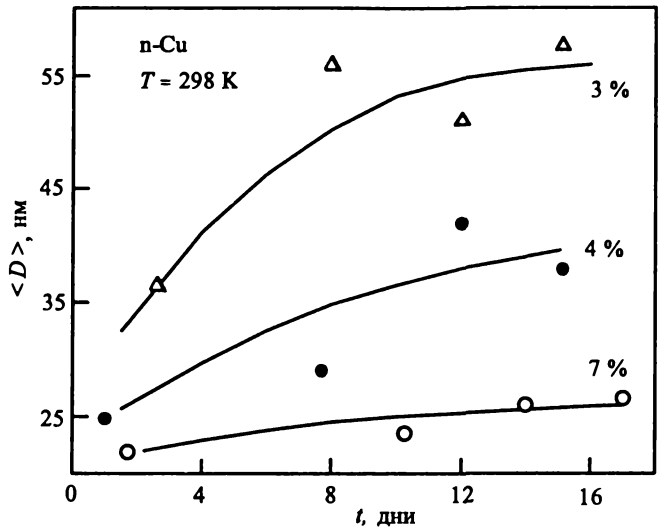


Рис. 2.8. Кинетика роста зёрен $\langle D \rangle$ нанокристаллической меди n-Cu [31], полученной компактированием из нанокристаллического порошка

Кроме того, в [31] показано, что увеличение пористости снижает скорость рекристаллизации (см. рис. 2.8). Согласно данным разных авторов по кинетике рекристаллизации размер зёрен $\langle D \rangle$ в наноматериалах и время t связаны соотношением $\langle D \rangle^n \sim t$, где $n = 1-4$ [37, 38, 41]. Например, для сплавов $Fe_{33}Zr_{67}$ и $(Fe,Co)_{33}Nb_{67}$, полученных кристаллизацией из аморфного состояния [41], и нанокристаллов $NbAl_3$, полученных механическим сплавлением [42], найдено, что $n = 3$. Изучение роста зёрен нанокристаллического порошка RuAl в результате отжига при разных температурах от 873 до 1273 K [43] показало, что изменение размера зёрен $\langle D \rangle$ (рис. 2.9) можно описать функцией

$$\frac{\langle D \rangle^2 (t) - D_{max}^2}{\langle D \rangle^2 (0) - D_{max}^2} = \exp\left\{-\frac{2qt}{D_{max}^2}\right\}, \qquad (2.2)$$

где D_{max} — максимальный размер зёрен при данной температуре отжига; $\langle D \rangle(0)$ и $\langle D \rangle(t)$ — размер зёрен в начальный и текущий момент времени; q — кинетическая константа.

С учётом интенсивности рекристаллизационных процессов ясно, что роль спекания в получении наноструктурированных материалов очень велика. Традиционные методы спекания и их влияние на эволюцию микроструктуры порошковых материалов достаточно подробно обсуждены в [45, 46].

Представляет интерес новый метод спекания керамических наноматериалов с помощью сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения (syperhigh frequency radiation) [47–52]. Этот метод основан на сверхвысокочастотном нагреве спекаемого образца. Нагрев осуществляется

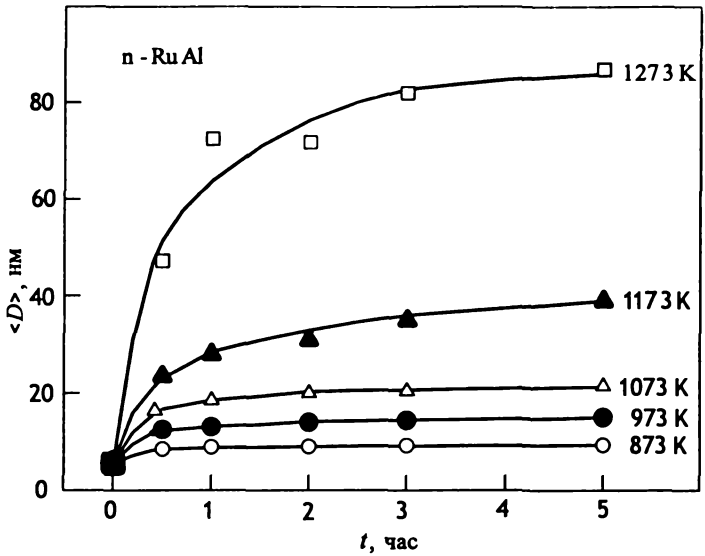


Рис. 2.9. Изменение роста зёрен в результате отжига нанокристаллического порошка RuAl при температуре от 873 до 1273 K [43]

излучением миллиметрового диапазона (диапазон частот от 24 до 84 ГГц). Объёмное поглощение сверхвысокочастотной энергии обусловливает одновременный равномерный нагрев всего образца, поскольку скорость нагрева не ограничена теплопроводностью, как в традиционных методах спекания. Это позволяет получать спечённую керамику с однородной микроструктурой.

Технологический гиротронный комплекс для высокотемпературной сверхвысокочастотной обработки материалов [47], разработанный в Институте прикладной физики РАН (Нижний Новгород), показан на рис. 2.10. Источником микроволнового энергии является гиротрон 1 непрерывного действия с мощностью 10 кВт на частоте 30 ГГц. Электромагнитное излучение из гиротрона формируется в гауссов пучок и передается с помощью открытой квазиоптической линии 2 в СВЧ-печь 3. СВЧ-печь представляет собой сверхмногомодовый цилиндрический резонатор диаметром 50 см и высотой 60 см. Внутри резонатора излучение равномерно распределяется с помощью сферического рассеивателя. Однородное по объёму распределение микроволновой энергии позволяет создать однородный нагрев материала. Температура спекания составляет от 1300 до 2300 K и регулируется с точностью 0,2 K. Применение гиротронного комплекса для СВЧ-спекания керамических материалов заметно снижает риск перегрева.

Микроволновое спекание компактных образцов, имевших относительную плотность 70–80 % и спрессованных из нанопорошков TiO_2 со средним размером частиц 20–30 нм, позволило получить спечённые

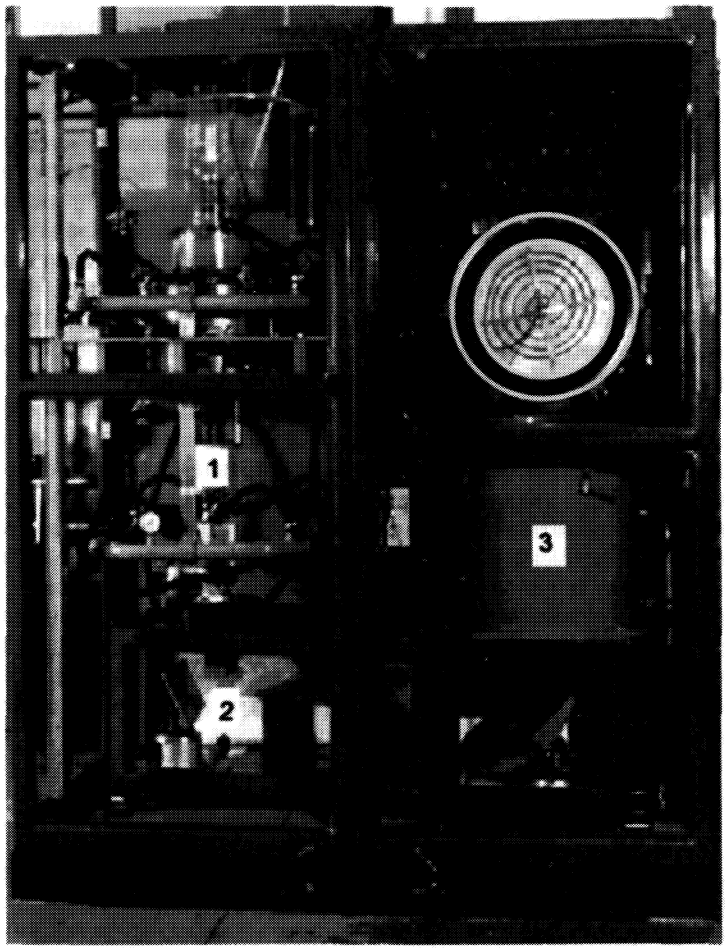


Рис. 2.10. Гиротронный комплекс для высокотемпературной сверхвысокочастотной обработки материалов [47, 50]: 1 — гиротрон непрерывного действия с мощностью 10 кВт, на частоте 30 ГГц, 2 — квазиоптическая линия передачи и преобразования микроволнового излучения в гауссов пучок, 3 — сверхвысокочастотная (СВЧ) печь в виде сверхмногомодового цилиндрического резонатора (Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород)

образцы с относительной плотностью 97–99% [48, 50, 51]. Средний размер зёрен в спечённых образцах равен 200–220 нм.

В [53] компактные образцы Al_2O_3 были получены холодным изостатическим и магнито-импульсным прессованием нанопорошка со средним размером частиц 26 нм. Относительная плотность спрессованных образцов составляла 52 и 70%, соответственно. В результате микроволнового спекания с максимальной температурой 1570 и 1770 К удалось

получить образцы Al_2O_3 с плотностью 99% и средним размером кристаллитов ~80 нм.

Традиционные методы спекания не всегда позволяют создать прочное соединение разных керамических материалов. Например, обычными методами нельзя получить механически прочное соединение ZrO_2 и Al_2O_3, что необходимо при создании устройств типа термобарьеров. Применение нанокристаллических материалов и использование микроволнового спекания позволяют решить эту задачу [53]. Соединение ZrO_2 и Al_2O_3 достигается благодаря использованию спечённой прослойки из наноразмерной композитной керамики 60 об.% ZrO_2 + 40 об.% Al_2O_3 со средним размером зёрен 100 нм. Относительная плотность прослойки составляет 96–98% от теоретической плотности. Кратковременный микроволновой нагрев сборки "ZrO_2/прослойка/Al_2O_3" до 1700 К обеспечивает высокопрочное соединение оксидов ZrO_2 и Al_2O_3.

В целом существующие методы компактирования нанокристаллических порошков и спекания компактных наноматериалов уже позволяют получать высокоплотные керамические изделия сложной формы. Однако сохранить в спечённых наноматериалах тот же малый размер зёрен, что и в исходных нанопорошках, не удается. В большинстве спечённых наноматериалов размер зёрен достигает 200–300 нм, т. е. примерно в 5–10 раз больше, чем в исходных нанопорошках. Для сохранения малого размера зёрен необходимо уменьшать температуру спекания и сокращать продолжительность спекания, проводить спекание при высоком динамическом или статическом давлении.

2.2. Осаждение на подложку

Осаждением на холодную или подогретую поверхность подложки получают плёнки 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 объёме 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 азот- содержащей атмосфере, и пары металла или образовавшегося соединения (оксида, нитрида) конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в плёнке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические плёнки металлов [54, 55]. 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 [56].

При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. Непрерывность и толщину плёнки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. В качестве источника металлических ионов при осаждении из плазмы используют 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$^{-1}$.

Авторы работы [57, 58], воздействуя на хром плазмой, полученной дуговым разрядом в аргоне низкого давления, нанесли на медную подложку хромовую плёнку со средним размером кристаллитов $\sim$ 20 нм; плёнка толщиной менее 500 нм имела аморфную структуру, а при большей толщине находилась в кристаллическом состоянии. Высокая твёрдость (до 20 ГПа) плёнки была обусловлена образованием сверхпересыщенных твёрдых растворов примесей внедрения (C, N) в хроме.

Широкое применение нашли ионно-плазменные покрытия из нитрида и карбонитрида титана. Нагрев подложки до 500–800 К позволяет сохранить нанокристаллическую структуру покрытия. Методы получения и свойства покрытий и плёнок тугоплавких соединений подробно обсуждаются в обзоре [59].

При осаждении из плазмы в основном применяют реактивные рабочие среды (смеси аргона с азотом или углеводородами при давлении $\sim$ 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 плёнки.

С помощью осаждения из плазмы можно получать не просто плёнки нанометровой толщины, но плёнки, имеющие наноструктуру. Фуджимори и соавторы [60] сообщили, что тонкие гранулированные плёнки Co–Al–O обладают очень большим магнетосопротивлением несмотря на их большое электросопротивление. Это уникальное свойство было отнесено к гранулированной металл-оксидной микроструктуре, содержащей металлические наночастицы, внедренные в матрицу из неметаллического изолирующего оксида. Гигантское магнетосопротивление возникает при наличии суперпарамагнетизма, поэтому размер магнитных частиц в плёнке должен быть очень мал. Для выяснения этого в работе [61] изучили микроструктуру плёнок с помощью электронной микроскопии высокого разрешения и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Тонкие гранулированные плёнки сплавов системы Co–Al–O, осажденные на стеклянную подложку, были получены методом реактивного распыления в атмосфере Ar + O_2 с использованием мишени из сплава $Co_{72}Al_{28}$. Концентрация кислорода в плёнках изменялась от 0 до 47 ат.% с помощью контроля парциального давления O_2 в газовой смеси для реактивного распыления. Исследование

показало, что гигантское магнетосопротивление в плёнке появляется, когда частицы Co полностью окружены аморфным оксидом алюминия. Микроструктура гранулированных плёнок $Co_{61}Al_{26}O_{13}$ и $Co_{52}Al_{20}O_{28}$ показана на рис. 2.11. Более светлые участки представляют собой аморфный оксид алюминия, а тёмные участки соответствуют металлическим частицам размером 2–3 нм. В плёнках $Co_{52}Al_{20}O_{28}$ металлические частицы состоят из чистого кобальта Co с ГПУ или ГЦК структурой. В плёнках $Co_{61}Al_{26}O_{13}$, содержащих больше алюминия, металлические частицы представляют собой фазу CoAl со структурой типа CsCl. Значение гигантского магнетосопротивления очень сильно меняется в зависимости от содержания кислорода в плёнке и является максимальным, когда среднее расстояние между металлическими наночастицами минимально. Таким образом, регулируя условия осаждения и, в частности, содержание кислорода в газовой смеси Ar + O_2, можно изменять микроструктуру и свойства плёнок Co–Al–O.

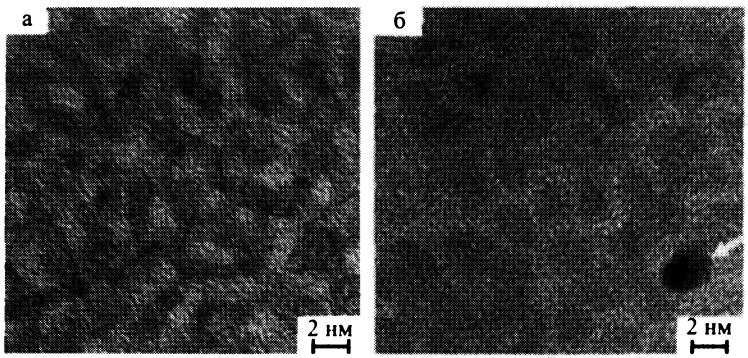


Рис. 2.11. Электронная микроскопии высокого разрешения (HREM) плёнок $Co_{61}Al_{26}O_{13}$ (а) и $Co_{52}Al_{20}O_{28}$ (б) [61]

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 K и ниже. Это расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических плёнок. Однако степень ионизации, кинетическая энергия ионов и скорость осаждения при магнетронном распылении ниже, чем при использовании плазмы электродугового разряда.

В работе [62] с помощью магнетронного распыления мишени $Ni_{0,75}Al_{0,25}$ и осаждения металлических паров на аморфную подложку получены интерметаллидные плёнки Ni_3Al со средним размером кристаллитов $\sim$ 20 нм.

Оксидные полупроводниковые плёнки получают осаждением на подложку из коллоидных растворов. Этот метод включает в себя подготовку раствора, осаждение на подложку, сушку и отжиг. Методом

осаждения наночастиц оксидов были получены полупроводниковые плёнки ZnO, SnO_2, TiO_2, WO_3 [63–67]. Наноструктурированные плёнки, содержащие наночастицы различных полупроводников, можно получать методом соосаждения. Получение нанокристаллических плёнок ZrO_2 описано в [68].

Эффективным методом нанесения покрытий и плёнок является импульсное электроосаждение. Оно широко применяется для получения наноструктурированных металлов. Подложка помещается в раствор, содержащий ионы осаждаемого элемента. Между слоем осажденного металла на подложке и электродом, погруженным в раствор, создается изменяемая во времени (пульсирующая) разность потенциалов. Пульсирующее напряжение способствует созданию однородного покрытия. Авторы работы [69] изучили влияние параметров осаждения на структуру и свойства никелевого покрытия и показали, что распределение зёрен по размеру является узким, а размер зёрен Ni составляет от 13 до 93 нм. При нагреве полученного покрытия до 380 К рост зёрен отсутствовал. В этой же работе показано, что размер зёрен и химический состав нанокристаллического сплава $Ni_{1-x}Cu_x$, осажденного при комнатной температуре, можно регулировать изменением параметров импульсного режима и органическими добавками в раствор.

С помощью импульсного электроосаждения получают алмазоподобные углеродные плёнки. В [70] такие плёнки были получены электролизом раствора метилового спирта с использованием источника импульсного напряжения. Скорость осаждения плёнки была заметно выше, чем при использовании постоянного тока. Твёрдость плёнки составляла от 12 до 19 ГПа.

Традиционными методами нанесения плёнок являются химическое и физическое осаждение из газовой фазы (CVD и PVD). Эти методы давно используются для получения плёнок и покрытий различного назначения. Обычно кристаллиты в таких плёнках имеют достаточно большие размеры, но в многослойных или многофазных CVD-плёнках удается получить и наноструктуры [59, 71]. 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-плёнок составляет 1200–1400 К, скорость осаждения — 0,03–0,2 мкм·мин$^{-1}$. Использование лазерного излучения позволяет снизить до 600–900 К температуру, развивающуюся при осаждении из газовой фазы, что способствует образованию нанокристаллических плёнок.

В последние годы при осаждении из газовой фазы часто используются металлоорганические прекурсоры типа тетрадиметил(этил)амидов $M[N(CH_3)_2]_4$ и $M[N(C_2H_5)_2]_4$, имеющие высокое давление пара. В этом случае разложение прекурсора и активация газа-реагента (N_2, NH_3) производится с помощью электронного циклотронного резонанса.

Для плёнок нитридов переходных металлов, полученных различными методами осаждения, характерно сверхстехиометрическое (по

сравнению с фазами $MN_{1,0}$ с базисной структурой $B1$) содержание азота — например, Zr_3N_4, Hf_3N_4, Nb_4N_5, Ta_3N_5 и т.д.

2.3. Кристаллизация аморфных сплавов

В этом методе нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Аморфные сплавы (их называют также металлическим стеклами) получают разными методами, основой которых является быстрый переход компонентов сплава из жидкого состояния в твёрдое. Следствием аморфной структуры являются высокая магнитная проницаемость и низкая коэрцитивная сила, исключительно высокая механическая прочность и большая твёрдость аморфных металлических сплавов. Методы получения, структура и свойства различных аморфных металлических сплавов подробно описаны в книгах [72, 73]. Наиболее распространенным способом аморфизации металлических сплавов является спиннингование (melt spinning). Спиннингование представляет собой процесс получения тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью сверхбыстрого (скорость превышает 10^6 К·с$^{-1}$) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана и хорошо отработано.

Исследования аморфных сплавов показали, что их магнитные и механические свойства можно существенно улучшить, если с помощью кристаллизации создать в них нанокристаллическую структуру. Для кристаллизации ленту аморфного металлического сплава отжигают при контролируемой температуре. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз. Так, авторы [74] при изучении аморфного сплава системы Ni–P нашли, что сначала образуются маленькие кристаллы метастабильного сильно пересыщенного твёрдого раствора фосфора в никеле Ni(P) и только после этого появляются кристаллы фосфидов никеля. Предполагается, что барьером для роста кристаллов может быть аморфная фаза.

Нанокристаллическую ленту удается получать и непосредственно в процессе спиннингования. В [75] методом спиннингования была получена лента сплава $Ni_{65}Al_{35}$. Лента состояла из кристаллов интерметаллида NiAl со средним размером зерна ~2 мкм; эти кристаллы, в свою очередь, обладали очень равномерной микродвойниковой субструктурой с характерными размерами в несколько десятков нанометров. Эта субструктура препятствовала распространению микротрещин и тем самым повышала пластичность и вязкость хрупкого интерметаллида NiAl.

На рис. 2.12 показано, как меняются рентгенограммы магнитожёсткого сплава $Fe_{90}Zr_7B_3$ при переходе из аморфного в нанокристаллическое состояние. Аморфный сплав был получен спиннингованием

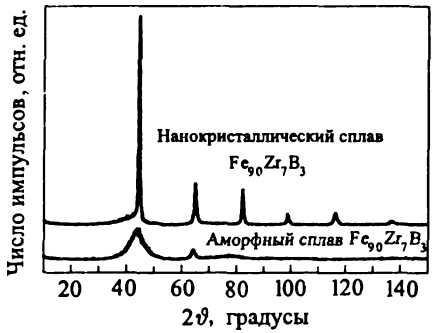


Рис. 2.12. Изменение рентгенограммы при переходе сплава $Fe_{90}Zr_7B_3$ из аморфного в нанокристаллическое состояние (размер зёрен выделившейся ОЦК фазы α-Fe(Zr) составляет около 10 нм)

и дополнительно подвергнут релаксационному отжигу при температуре 673 К в течение двух часов. Нанокристаллическое состояние было получено отжигом при 873 К в вакууме 10^{-5} Па в течение 1 часа. Размер зёрен кристаллической ОЦК фазы α-Fe(Zr), выделившихся в аморфной матрице, был определен с помощью электронной микроскопии высокого разрешения и составлял около 10 нм.

Кристаллизация аморфных сплавов особенно активно изучается в связи с возможностью создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем Fe–Cu–M–Si–B (M — Nb, Ta, W, Mo, Zr), имеющих очень низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость, т. е. мягких магнитных материалов. Х. Хоффман [76] на основе изучения тонких плёнок сплава Ni–Fe показал, что мягкие магнитные свойства улучшаются при уменьшении эффективной магнитокристаллической анизотропии. Этого можно достичь, если увеличить число зёрен, участвующих в обменном взаимодействии в тонких магнитных плёнках. Иначе говоря, уменьшение размера приводит к росту обменного взаимодействия, уменьшению магнитокристаллической анизотропии и тем самым — к улучшению мягких магнитных свойств. Позднее эта идея была реализована экспериментально путем направленной кристаллизации многокомпонентных аморфных сплавов.

Мягкими магнитными материалами являются Si-содержащие стали, поэтому первоначальные попытки улучшения мягких магнитных свойств путем кристаллизации аморфных сплавов были выполнены на сплавах системы Fe–Si–B с добавками меди. Однако получить в этой системе сплавы с нанокристаллической структурой не удалось. Только введение в аморфный сплав Fe–Si–B помимо меди добавок переходных металлов IV–VII групп позволило японским ученым Йошизаве, Огуме и Ямаучи получить в результате кристаллизации нанокристаллическую структуру [77]. Наиболее удачными оказались аморфные сплавы системы Fe–Cu–Nb–Si–B, кристаллизация которых при 700–900 К привела к образованию однородной нанокристаллической структуры. В этом сплаве в аморфной матрице равномерно распределены зёрна ОЦК фазы α-Fe(Si) размером ~ 10 нм и кластеры меди размером менее 1 нм.

Кристаллизацию аморфных сплавов $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ изучали методом электронной микроскопии высокого разрешения авторы [78]. Последовательное изменение микроструктуры сплавов в процессе кристаллизации, основанное на полученных ими результатах, схематически показано на рис. 2.13.

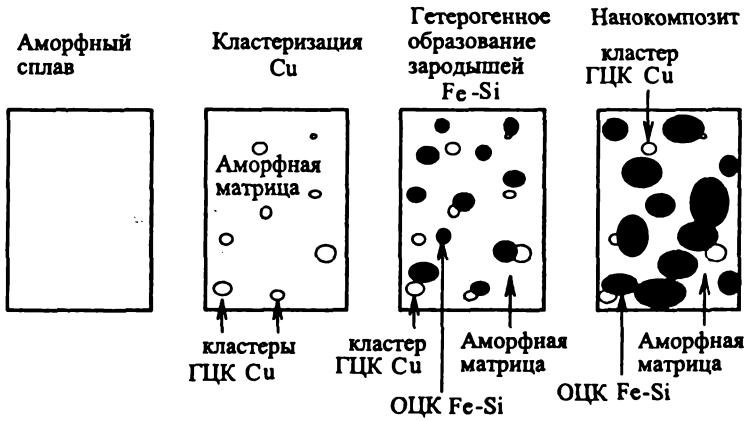


Рис. 2.13. Схема формирования наноструктуры в аморфном сплаве $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ в процессе его кристаллизации [78]

Предварительные (перед кристаллизационным отжигом) деформация прокаткой аморфных сплавов Fe–Cu–Nb–Si–B или их низкотемпературный отжиг позволяют еще уменьшить размер зерна до ~ ~ 5 нм [79, 80]. Например, холодная прокатка аморфного сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ до значения деформации ~ 6% (по удлинению ленты) и последующий отжиг в вакууме при 813 К в течение 1 часа привели к выделению в аморфной фазе нанокристаллических зёрен ОЦК фазы α-Fe(Si) со средним размером ~ 6–8 нм; средний размер зёрен в нанокристаллическом сплаве, подвергнутом только отжигу при 813 К в течение 1 часа, составлял 8–10 нм. Низкотемпературный отжиг аморфного сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ при температуре 723 К в течение 1 часа в сочетании с последующим кратковременным (в течение 10 с) высокотемпературным отжигом при 923 К позволил достичь среднего размера зерна ОЦК фазы 4–5 нм. Уменьшение размера зерна в сплаве Fe–Cu–Nb–Si–B после ступенчатого отжига приблизило этот сплав к структуре чистых компактных нанокристаллических металлов с размером зерна 2–5 нм, получаемой методом компактирования [5–9].

Дополнительные деформационная или термическая обработки, уменьшившие размер зерна, не привели к изменению фазового состава сплава. По мнению авторов [80] это означает, что фазовый состав сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ окончательно формируется на последней высокотемпературной стадии обработки. Уменьшение размера зёрен

нанокристаллической фазы вследствие предварительных деформационной или термической обработки обусловлено образованием в аморфной матрице дополнительных центров кристаллизации.

В работах А. Инуэ и соавторов [81, 82] было показано, что кристаллизация алюминиевых сплавов с образованием наноструктуры дает возможность существенно повысить их прочностные характеристики. В результате кристаллизации быстро твердеющих аморфных алюминиевых сплавов Al–Cr–Ce–M (M = Fe, Co, Ni, Cu) с содержанием более 92 ат.% Al образуется структура, содержащая аморфную фазу и выделившиеся в аморфной фазе икосаэдрические наночастицы ($D \sim$ $\sim 5-12$ нм), богатые Al [81]. В качестве примера на рис. 2.14 показана микрофотография быстро твердеющего сплава $Al_{94,5}Cr_3Ce_1Co_{1,5}$ с дисперсными выделениями икосаэдрической фазы и снятые с некоторых участков сплава электронограммы. Интересно, что вид электронограммы дисперсной фазы зависит от размеров участка, на котором происходит дифракция точно сфокусированного пучка электронов. Например, электронограмма, полученная с участка диаметром 1 нм, принадлежащего области B, дает ГЦК структуру (рис. 2.14b), тогда как на электронограмме, полученной с участка диаметром 3 нм, наблюдаются отражения, соответствующие осям симметрии 5-го порядка. Это означает, что выделяющиеся наночастицы на расстояниях около 1 нм имеют неупорядоченную структуру (без симметрии 5-го порядка), а на расстояниях около 2 нм и больше имеют икосаэдрическую структуру с дальним порядком [82]. Сплавы $Al_{94,5}Cr_3Ce_1Co_{1,5}$ обладают исключительно высокой прочностью на растяжение (до 1340 МПа), близкой или превосходящей прочность специальных сталей. Основными причинами высокой прочности на растяжение являются образование наночастиц икосаэдрической фазы, имеющих сферическую форму, и наличие вокруг этих частиц тонкого слоя алюминия.

В настоящее время получение нанокристаллических сплавов методом кристаллизации из закалённого аморфного состояния активно развивается; быстро увеличивается число сплавов с нанокристаллической структурой, полученных этим методом. Передовые позиции в создании нанокристаллических сплавов методом кристаллизации из аморфного состояния и в их практическом применении занимают японские ученые.

2.4. Интенсивная пластическая деформация

Весьма привлекательным способом получения компактных субмикрокристаллических (или, что то же самое, сверхмелкозернистых) материалов со средним размером зёрен $\leqslant 100$ нм является интенсивная пластическая деформация [83–87]. В основе этого метода получения субмикрокристаллических материалов лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристалли-

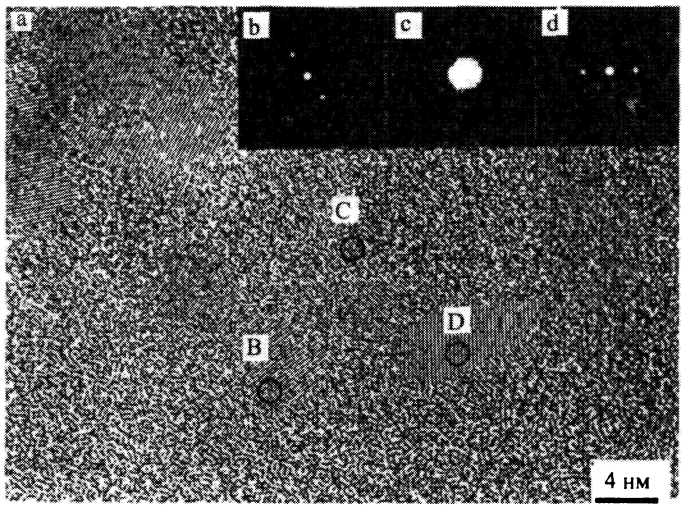


Рис. 2.14. Микрофотография быстро твердеющего сплава $Al_{94.5}Cr_3Ce_1Co_{1.5}$ [81, 82]: в аморфной матрице C распределены икосаэдрические наночастицы B, D и другие со средним размером 5–10 нм; b, c и d — дифрактограммы с участков диаметром 1 нм, отмеченных окружностями и принадлежащих областям B, C и D, соответственно

зованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом достигается истинная логарифмическая степень деформации $e = 4-7$. Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зёрен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удается достичь компактированием высокодисперсных порошков.

Пластическая деформация известна как эффективное средство формирования структуры металлов, сплавов и некоторых других материалов. В процессе деформации повышается плотность дислокаций, происходит измельчение зерна, возрастёт концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки. Совокупность этих изменений способствует образованию специфической микроструктуры. Основные закономерности формирования структуры в процессе пластической деформации определяются сочетанием параметров исходного структурного состояния материала и конкретными условиями деформирования, а также механикой процесса деформации. При прочих равных условиях основная роль в формировании структуры и свойств материала принадлежит

механике процесса деформации — если она обеспечивает однородность напряжённого и деформированного состояний по всему объёму материала, то процесс деформации является наиболее эффективным.

Основными методами, с помощью которых достигаются большие деформации, приводящие к заметному измельчению зерна без разрушения образцов, являются кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование (рис. 2.15).

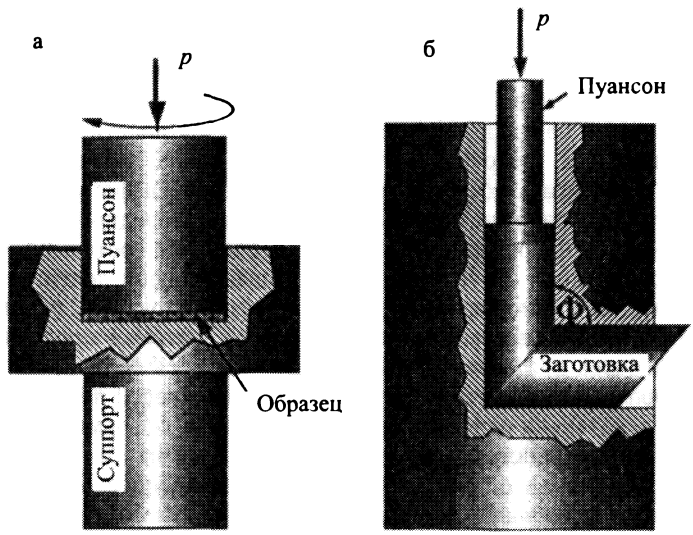


Рис. 2.15. Схемы основных методов интенсивной пластической деформации [84]: а — кручение под высоким давлением, б — равноканальное угловое прессование

В случае кручения под высоким давлением в образцах, имеющих форму дисков с радиусом R и толщиной l, создаётся деформация сдвига. Геометрическая форма образцов такова, что основной объём материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия и поэтому образец не разрушается, несмотря на большую степень деформации. Истинную логарифмическую степень деформации e, достигаемую кручением под давлением, рассчитывают по формуле [83]

$$e = \ln\left(\vartheta\frac{R}{l}\right), \tag{2.3}$$

где ϑ — угол вращения в радианах. Для расчёта степени сдвиговой деформации ε_s в некоторой точке x, расположенной на расстоянии R_x

от оси образца, используют формулу

$$\varepsilon_s = 2\pi N \left(\frac{R_x}{l}\right), \tag{2.4}$$

где N — число оборотов. Для сопоставления степени сдвиговой деформации при кручении со степенями деформации при других схемах деформирования величину ε_s обычно преобразуют в эквивалентную деформацию $\varepsilon_{eq} = \varepsilon_s/\sqrt{3}$. Из формулы (2.4) следует, что значение деформации должно линейно меняться от 0 в центре образца до максимального значения по периметру образца. Однако результаты многих исследований показывают, что после нескольких оборотов структура в центральной части образца измельчается, а в целом структура является однородной по всему объёму [84].

Основанные на сдвиге традиционные методы пластической деформации (прокатка, волочение, прессование, ковка, кручение и т. д.) позволяют достигать достаточно высокой степени деформации за счет многократной обработки, но не обеспечивают однородного распределения параметров напряженного и деформированного состояний. Формирование однородной структуры в наибольшей степени достигается при использовании стационарного процесса деформирования, основанного на схеме простого сдвига. Сущность процесса состоит в продавливании заготовки через два пересекающихся под углом $2\Phi = 90–150°$ канала равного поперечного сечения (рис. 2.16). На плоскости пересечения каналов сосредоточена однородная локализованная деформация простого сдвига с интенсивностью

$$\Delta\Gamma = 2\,\mathrm{ctg}\,\Phi. \tag{2.5}$$

Многократная циклическая обработка материала по этой схеме обеспечивает сверхвысокие интенсивности деформации

$$\Gamma = N\Delta\Gamma = 2N\,\mathrm{ctg}\,\Phi, \tag{2.6}$$

где N — число циклов. Полученный материал находится в однородном напряженно-деформированном состоянии, но поперечные размеры заготовки не изменяются. Истинная логарифмическая степень деформации определяется по формуле

$$e = \mathrm{Arsh}\left(\frac{\Gamma}{2}\right) = \ln\left\{\left(\frac{\Gamma}{2}\right) + \left[\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + 1\right]^{1/2}\right\}. \tag{2.7}$$

Наиболее целесообразно использование углов 2Φ, близких к 90°, при которых достигается самый высокий уровень интенсивности деформаций при незначительном росте контактного трения. Для сведения к минимуму контактного трения используется смазка. Эта схема деформации, предложенная В. М. Сегалом [88] и развитая в работах [89, 90], стала называться равноканальным угловым прессованием. По срав-

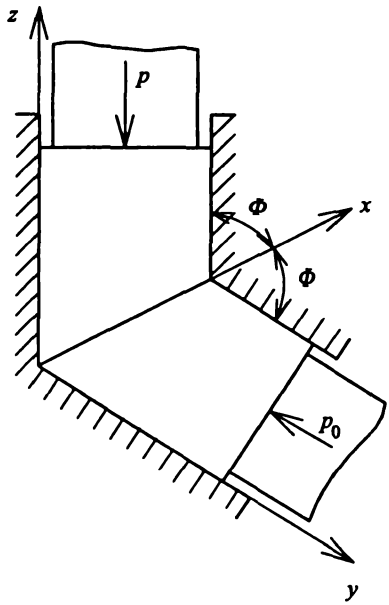


Рис. 2.16. Схема пластической деформации методом равноканального углового прессования [90]: Φ — половина угла пересечения каналов, p — давление прессования, p_0 — противодавление со стороны выходного канала

нению с другими методами пластической деформации равноканальное угловое прессование позволяет получить наиболее однородную субмикрокристаллическую структуру материала и наиболее сопоставимые (при прочих равных условиях) результаты по тем или иным физическим свойствам. В общем случае структура материала, полученного равноканальным угловым прессованием, зависит не только от природы материала и величины приложенной деформации, но также от таких технических параметров как размер и форма поперечного сечения каналов (диагональ квадратного сечения или диаметр круглых каналов), направление прохода заготовки через каналы. Если материал трудно деформируется, то равноканальное угловое прессование проводят при повышенной температуре.

Анализу результатов изучения структуры и свойств субмикрокристаллических материалов посвящены обзорные работы [84, 86, 91].

Основной особенностью структуры субмикрокристаллических материалов, полученных деформационными методами, является неравновесность границ зёрен, которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений являются тройные стыки зёрен. Свидетельством неравновесности являются диффузный контраст границ и изгибные контуры экстинкции в зёрнах, наблюдаемые на электронномикроскопических изображениях таких материалов.

Ширина межзёренных границ в субмикрокристаллических материалах составляет, по разным оценкам, от 2 до 10 нм. Неравновесные границы зёрен содержат большое количество дислокаций, а в стыках зёрен существуют нескомпенсированные дисклинации. Плотность дислокаций в субмикрокристаллических материалах, полученных интенсивной пластической деформацией, составляет $\sim 3 \cdot 10^{15}$ м$^{-2}$, а дисклинации имеют мощность 1–2°. Заметим, что плотность дислокаций внутри зёрен существенно меньше, чем на границах. Дислокации и дисклинации создают дальнодействующие поля напряжений, концентрирующиеся вблизи границ зёрен и тройных стыков, и являются причиной избыточной энергии границ зёрен. Например, для субмикрокристаллической меди со средним размером зёрен $\sim$ 200 нм избыточная энергия межзёренных границ достигает 0,5 Дж·м$^{-2}$.

Отжиг субмикрокристаллических материалов приводит к эволюции их микроструктуры, которую условно можно разделить на два этапа. На первом этапе в результате отжига при температуре, составляющей примерно одну треть температуры плавления, происходят релаксация напряжений, переход границ зёрен из неравновесного в более равновесное состояние и незначительный рост зёрен. Дальнейший рост температуры отжига или увеличение его длительности вызывают собирательную рекристаллизацию, т. е. укрупнение зёрен.

Метод интенсивной пластической деформации применялся для получения субмикрокристаллической структуры таких металлов как Cu [92–94], Pd [95–98], Fe [99–101], Ni [92, 94, 102–104], Co [105], сплавов на основе алюминия [85], магния [106] и титана [107, 108].

Авторы работы [94] отмечали различие микроструктуры Ni и Cu, полученных одинаковой по величине интенсивной пластической деформацией: в субмикрокристаллическом никеле размер большинства зёрен был около 100 нм, тогда как в субмикрокристаллической меди размер зёрен был от 5 до 100 нм и зёрна меди содержали больше дефектов (дислокаций, двойников), чем зёрна субмикрокристаллического никеля. Это означает, что в субмикрокристаллическом Ni перераспределение дислокаций в энергетически более выгодные конфигурации (например, в ряды дислокаций) происходит уже в процессе интенсивной пластической деформации, тогда как в субмикрокристаллической меди такое перераспределение даже не начинается. Результаты [94] показывают, что микроструктура любого материала, полученного интенсивной пластической деформацией, должна сильно различаться на разных стадиях деформации; кроме того, она весьма существенно зависит от вида деформации (давление, сдвиг или кручение) и ее параметров (температура, деформация, скорость и продолжительность приложения деформации).

Действительно, для понимания структуры и свойств субмикрокристаллических материалов весьма важен учёт фазовых и структурных превращений, протекающих в этих материалах при нагреве и охлаждении — прежде всего таких как рекристаллизация, растворение и вы-

деление второй фазы и т. д. Порог температурной стабильности субмикрокристаллической структуры зависит от состояния межзёренных границ, которое, в свою очередь, зависит от условий получения этой структуры. Заметное влияние на структуру субмикрокристаллических материалов и их рекристаллизацию должны оказывать также состав сплава и тип кристаллической решётки, но эти вопросы в литературе почти не обсуждались.

Интенсивная пластическая деформация применялась для получения субмикрокристаллической структуры не только металлов, сплавов и интерметаллидов с достаточно высокой пластичностью, но и некоторых соединений с большой хрупкостью. Интересно, что после близкой по величине пластической деформации размер зёрен в хрупких соединениях был меньше, чем в металлах. Так, в работах [109, 110] методом кручения под квазигидростатическим давлением из крупнодисперсного ($D \sim 2$–5 мкм) порошка нестехиометрического карбида титана $TiC_{0.62}$ впервые получили компактный нанокристаллический образец с размером зёрен ~ 30–40 нм (рис. 2.17).

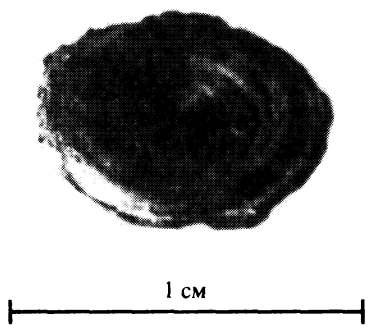


Рис. 2.17. Компактный образец нанокристаллического карбида титана $TiC_{0.62}$ с размером зёрен ~ 30–40 нм, полученный интенсивной пластической деформацией (кручением под квазигидростатическим давлением) из крупнозернистого карбида титана [109]

Формирование деформационными методами субмикрокристаллической структуры сопровождается заметными изменениями физических свойств металлов, сплавов и соединений. Металлы с субмикрокристаллической структурой являются удобными модельными объектами для экспериментального исследования межкристаллитных границ благодаря применимости к ним апробированных методов металлофизики и физики твёрдого тела [99, 100].

2.5. Превращения беспорядок–порядок

В условиях термодинамического равновесия сильно нестехиометрические карбиды MC_y и нитриды MN_y могут находиться в неупорядоченном или упорядоченном состоянии. Неупорядоченное состояние термодинамически равновесно при температуре выше 1300–1500 К, а при температуре ниже 1000 К термодинамически равновесно только

упорядоченное состояние [33, 34, 111–116]. Однако неупорядоченное состояние нестехиометрических карбидов и нитридов легко сохраняется при низкой температуре с помощью закалки от высокой температуры. В этом случае неупорядоченное состояние существует как метастабильное. Фазовые превращения беспорядок–порядок в сильно нестехиометрических соединениях являются, как правило, переходами первого рода и сопровождаются скачкообразным изменением периода решётки. Это позволяет использовать превращения беспорядок–порядок, т. е. упорядочение для формирования наноструктуры в нестехиометрических соединениях. Детальный анализ нестехиометрии и связанного с нею упорядочения сильно нестехиометрических соединений представлен в фундаментальных работах А. И. Гусева и А. А. Ремпеля [33, 34, 111–114]. В разделе 1.7 описано применение упорядочения для получения нанокристаллического порошка нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0,875}$. Однако с помощью упорядочения наноструктуру можно создать и в компактных образцах нестехиометрических соединений.

Рассмотрим, как можно создать наноструктуру в компактном нестехиометрическом соединении на примере карбида ванадия $VC_{0,875}$. Неупорядоченный карбид $VC_{0,875}$ имеет кубическую базисную кристаллическую структуру $B1$. Компактные образцы карбида $VC_{0,875}$ были получены горячим прессованием порошка неупорядоченного карбида ванадия $VC_{0,875}$ при температуре 2000 К и давлении 20–25 МПа в токе особо чистого аргона [117].

Исследование поверхности спечённого неупорядоченного карбида $VC_{0,875}$ методом EDX (рис. 2.18а) обнаружило на ней ванадий V, углерод C и примеси металлических Ti, Nb и Ta. Появление Ti, Nb и Ta стало результатом поверхностной сегрегации малых примесей в процессе высокотемпературного спекания образца. Ранее аналогичную поверхностную сегрегацию малой примеси циркония (карбида ZrC) наблюдали на спечённых образцах NbC, содержащих около 1 мол.% ZrC [118, 119]. После шлифовки спечённых образцов $VC_{0,875}$ с удалением поверхностного слоя толщиной $\sim$ 50 мкм примеси исчезли (рис. 2.18б).

Спечённые компактные образцы были подвергнуты трем разным видам термической обработки:

1) отжиг при температуре 1370 К в течении двух часов с последующим медленным (со скоростью 100 К в час) охлаждением до 300 К,
2) закалка от 1420 до 300 К и
3) закалка от 1500 К до 300 К [117].

Закалку проводили следующим образом: образцы в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах отжигали при максимальной температуре (1420 или 1500 К) в течение 15 минут и затем сбрасывали в воду; скорость закалки составляла 100 К·с$^{-1}$. На рис. 2.19 показана микрофотография поверхности компактного образца карбида $VC_{0,875}$ после закалки от 1500 К. На ней четко видны границы зёрен базисной

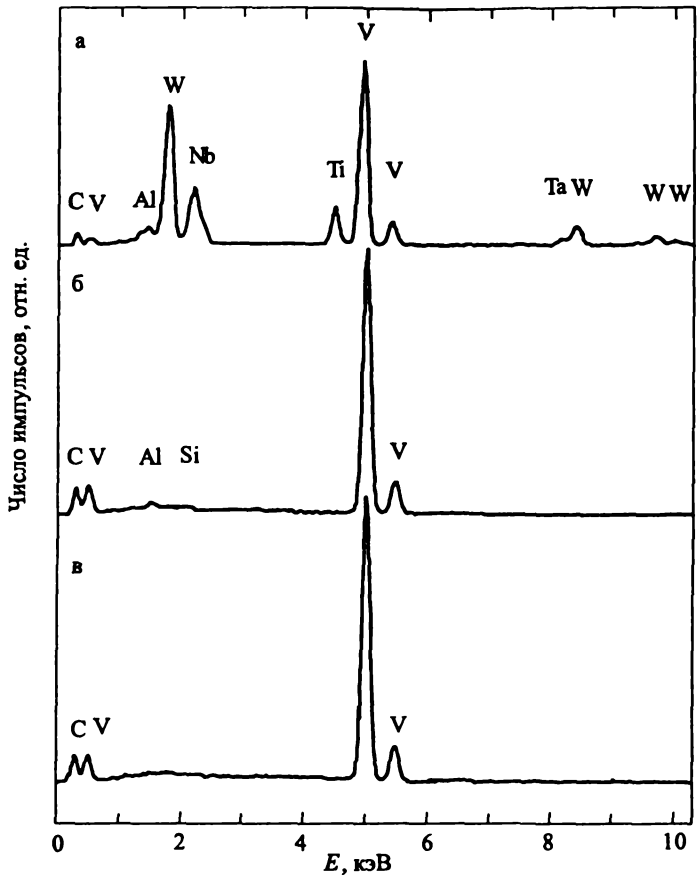


Рис. 2.18. EDX-спектры поверхности спечённого образца карбида ванадия $VC_{0,875}$: а — непосредственно после спекания неупорядоченного карбида на поверхности присутствуют примеси Ti, Nb, Ta и W; б — шлифование с удалением поверхностного слоя толщиной ~50 мкм приводит к исчезновению примесей Ti, Nb, Ta и W, появление следов Al и Si связано с использованием для шлифования Al–Si-содержащего абразива; в — на поверхности отожжённого упорядоченного карбида V_8C_7 ($VC_{0,875}$) какие-либо примеси отсутствуют; EDX-спектры закалённых образцов имеют такой же вид и не содержат линий примесных элементов

кубической фазы. Размер зёрен составляет от 10 до 60 мкм. В спектрах EDX отожжённых (рис. 2.18в) и закалённых компактных образцов $VC_{0,875}$ присутствуют только линии основных элементов — ванадия V и углерода C.

Структуру отожжённых и закалённых компактных образцов карбида $VC_{0,875}$ изучали методом рентгеновской дифракции. Как после отжига, так и после закалки в рентгеновском дифракционном спектре

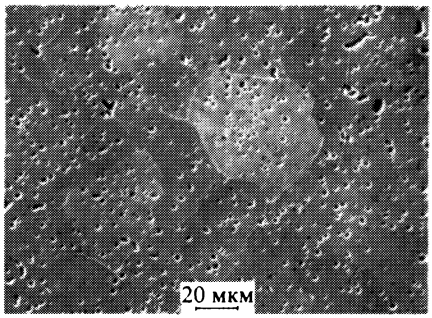


Рис. 2.19. Микроструктура поверхности компактного образца карбида $VC_{0,875}$ после закалки от 1500 К [117]. Микрофотография получена на сканирующем электронном микроскопе ISI-DS130 с увеличением в 100 раз, чёткое наблюдение границ зёрен обусловлено их повышенной чувствительности к окислению

наряду со структурными отражениями, имеются слабые дополнительные рефлексы (рис. 2.20). Выполненный анализ показал, что по своему положению дополнительные рефлексы являются сверхструктурными и соответствуют упорядоченной кубической фазе V_8C_7 с пространственной группой $P4_332$. Сверхструктурные отражения для отожжённых и закалённых образцов имеют примерно одинаковую интегральную интенсивность, но очень сильно различаются по ширине. Наибольшую ширину имеют сверхструктурные рефлексы на рентгенограмме образца, закалённого от 1500 К.

Согласно равновесной фазовой диаграмме системы V–C [34,114,120] образование упорядоченной фазы V_8C_7 происходит в результате превращения беспорядок–порядок при температуре T_{tr} = = 1380 К; экспериментально определённая температура фазового перехода составляет 1413 ± 20 К [121]. Из этих данных следует, что быстрое охлаждение от 1420 и от 1500 К могло бы приводить к закалке неупорядоченного нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0,875}$ и его сохранению как метастабильной фазы. Однако даже при закалке от 1500 К в образце возникает упорядоченная фаза V_8C_7, причём относительная интенсивность сверхструктурных отражений приблизительно равна таковой для образцов после закалки от 1420 К или отжига при 1370 К (см. рис. 2.20).

В результате упорядочения каждое зерно базисной неупорядоченной фазы разбивается на домены упорядоченной фазы. Степень упорядочения в домене велика, а взаимное расположение доменов в пространстве настолько хаотично, насколько позволяет соотношение структур упорядоченной фазы и неупорядоченной матрицы. Оптическая микроскопия с увеличением в 200 раз показала, что образование упорядоченной фазы начинается на границах зёрен неупорядоченной фазы. В неупорядоченном карбиде зёрна базисной фазы имеют четкие прямые границы (рис. 2.21а), а после отжига в результате упорядочения эти границы становятся изломанными (рис. 2.21б). Фактически это означает, что домены как бы прорастают в зёрнах базисной фазы по направлению от границ к центру зерна. Малый размер доменов и одинаковая кубическая симметрия неупорядоченной и упорядоченной

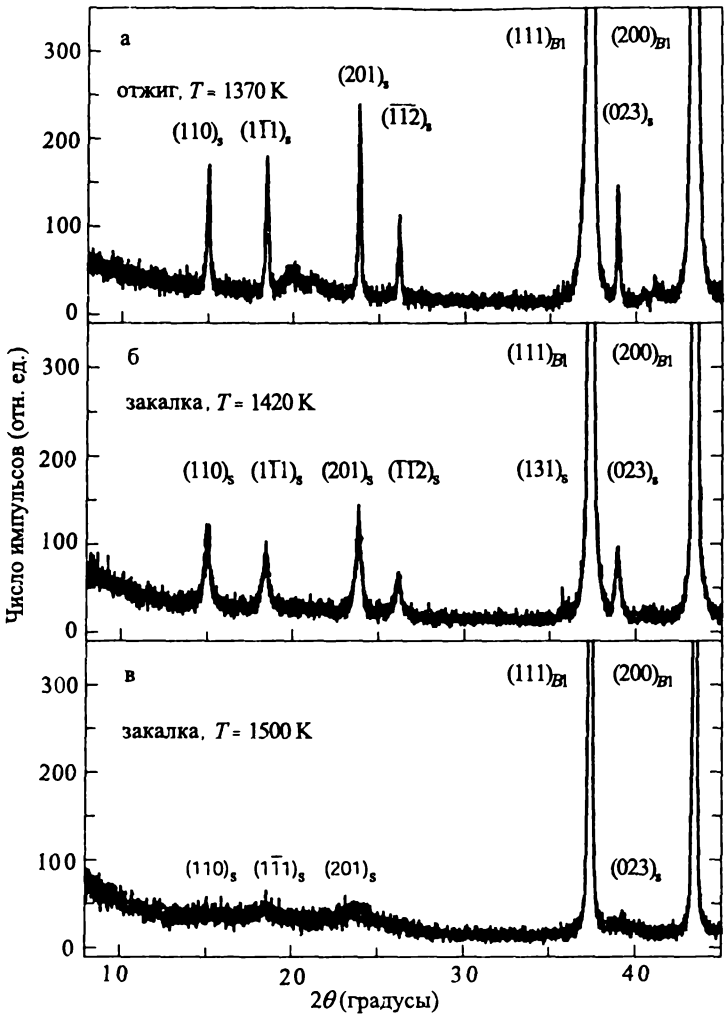


Рис. 2.20. Рентгенограммы компактных образцов карбида $VC_{0.875}$, полученных горячим прессованием и подвергнутых дополнительной термической обработке (излучение $CuK\alpha_{1,2}$, отмечены структурные отражения фазы $B1$ и сверхструктурные отражения фазы V_8C_7) [117]: а — отжиг при 1370 K в течение 2 часов с последующим медленным охлаждением до 300 K; б — закалка от 1420 до 300 K со скоростью охлаждения 100 K c^{-1}; в — закалка от 1500 до 300 K со скоростью охлаждения 100 K c^{-1}. На всех рентгенограммах имеются сверхструктурные отражения упорядоченной кубической (пространственная группа $P4_332$) фазы V_8C_7; наиболее уширенные сверхструктурные отражения видны на рентгенограмме образца $VC_{0.875}$, закалённого от 1500 K (в)

фаз не позволяют наблюдать границы доменов методом оптической микроскопии.

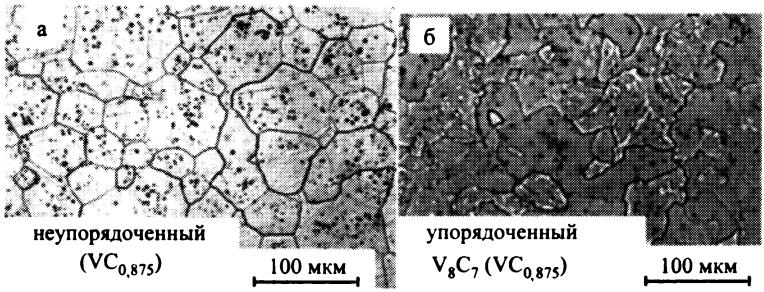


Рис. 2.21. Изменение микроструктуры компактного нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0,875}$ в результате упорядочения: а — в неупорядоченном карбиде $VC_{0,875}$ зёрна имеют четкие линейные границы, б — в упорядоченном карбиде V_8C_7 ($VC_{0,875}$) границы зёрен базисной фазы как бы изъедены вследствие образования доменов упорядоченной фазы (микрофотография получена В. Н. Липатниковым в Венском Технологическом университете, Австрия, Вена, 1995)

Рентгеновское исследование показало, что ширина структурных отражений не зависит от условий термической обработки компактных образцов $VC_{0,875}$, поэтому можно полагать, что размер зёрен базисной фазы при упорядочении не меняется. Однако наблюдается заметное уширение сверхструктурных линий, которое может быть связано с малым размером доменов упорядоченной фазы, образующейся в разных условиях термической обработки. Возникает ли в компактных образцах карбида $VC_{0,875}$, подвергнутых термообработке и содержащих упорядоченную фазу V_8C_7, наноструктура? Насколько малы домены упорядоченной фазы? Ответить на эти вопросы можно, измерив ширину экспериментальных дифракционных отражений и сравнив её с инструментальной шириной, которая определяется по функции разрешения дифрактометра.

Функцию разрешения автодифрактометра Siemens-D500 определяли в специальном дифракционном эксперименте на отожжённом образце стехиометрического карбида вольфрама с зёрнами размером 10–20 мкм. Карбид вольфрама не имеет области гомогенности, поэтому нет уширения линий, обусловленного негомогенностью; размерное уширение дифракционных линий при таких больших зёрнах также отсутствует. Благодаря отжигу образца отсутствует деформационное уширение. Таким образом, ширина того или иного дифракционного отражения карбида вольфрама практически совпадает с функцией разрешения дифрактометра для данного угла дифракции ϑ. Зависимость второго момента ϑ_R функции разрешения дифрактометра Siemens D-500 от угла дифракции ϑ показана на рис. 2.22.

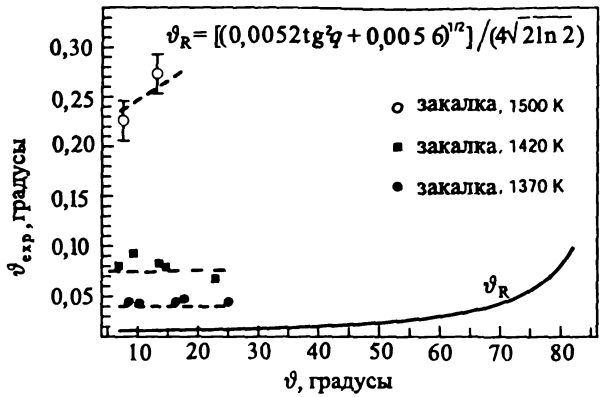


Рис. 2.22. Уширение дифракционных отражений компактных образцов карбида ванадия $VC_{0,875}$ после термической обработки и появления упорядоченной фазы V_8C_7 [117] (сравнение вторых моментов ϑ_{exp} экспериментальных дифракционных отражений с угловой зависимостью второго момента $\vartheta_R(\vartheta)$ функции разрешения дифрактометра): (•) — отжиг при 1370 K с последующим медленным охлаждением; (■) — закалка от 1420 K; (o) — закалка от 1500 K; угловая зависимость функции разрешения дифрактометра $\vartheta_R(\vartheta)$ показана сплошной линией

Сопоставление ширины сверхструктурных дифракционных отражений образцов компактного карбида ванадия с функцией разрешения дифрактометра ϑ_R показало, что экспериментальные отражения уширены (рис. 2.22). Поскольку ширина этих отражений зависит от размеров доменов и разрешения прибора, на котором проводятся измерения, то измерение уширения $\beta = 2,355\sqrt{\vartheta_{exp}^2 - \vartheta_R^2}$ позволяет определить размер доменов. В первом приближении будем полагать, что деформационное уширение отсутствует и наблюдаемое уширение β обусловлено только малым размером доменов и $\beta = \beta_s$. В свою очередь, размерное уширение $\beta_s(2\vartheta) \equiv 2\beta_s(\vartheta)$, измеренное в радианах, связано со средним размером домена $\langle D \rangle$ формулой

$$\langle D \rangle = \frac{K_{hkl}\lambda}{\beta_s(2\vartheta)\cos\vartheta} \equiv \frac{K_{hkl}\lambda}{2\beta_s(\vartheta)\cos\vartheta}, \qquad (2.8)$$

где $K_{hkl} \approx 1$ — постоянная Шерера, значение которой зависит от формы частицы (кристаллита, домена) и от индексов (hkl) дифракционного отражения; λ — длина волны излучения.

Как видно из рис. 2.20 и 2.22, наибольшее уширение сверхструктурных отражений наблюдается для образца, закалённого от 1500 K; наименее уширены сверхструктурные отражения образца карбида ванадия, отожжённого при 1370 K. Это означает, что домены упорядоченной фазы имеют наименьший размер в образце, закалённом от 1500 K. В отожжённом образце карбиде ванадия размеров доменов наибольший, так как отжиг и последующее медленное охлаждение

создают более благоприятные условия для роста доменов. Определение уширения β_s и последующая оценка среднего размера $\langle D \rangle$ доменов упорядоченной фазы по формуле (2.8) дали следующие результаты. В отожжённых образцах (рис. 2.20а) размер доменов с доверительной вероятностью 95 % составляет 127 ± 10 нм, а в образцах, полученных закалкой от 1420 К (рис. 2.20б) и 1500 К (рис. 2.20в), размер доменов с вероятностью 95 % равен 60 ± 9 и 18 ± 12 нм, соответственно.

Таким образом, отжиг и закалка компактных образцов нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0,875}$ от температуры T_{tr} ± 100 К сопровождаются возникновением наноструктуры, представляющей собой совокупность доменов упорядоченной фазы. Размер доменов тем больше, чем меньше температура отжига (закалки) или чем меньше скорость охлаждения.

Авторы работ [117, 122] изготовили также компактный образец карбида ванадия из нанопорошка нестехиометрического упорядоченного карбида V_8C_7 ($VC_{0,875}$), описанного в разделе 1.7. Наноструктурированный порошок карбида $VC_{0,875}$ был спрессован холодным способом при давлении 10 МПа. Плотность прессовки составляла 68 % от теоретической плотности карбида ванадия, что существенно выше насыпной плотности порошка, равной 36 %. Ступенчатое спекание таблетки проводили в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре от 400 до 2000 К с шагом 100 К и выдержкой при каждой температуре 2 часа. Существенного изменения плотности спечённого образца по сравнению с плотностью прессовки обнаружить не удалось.

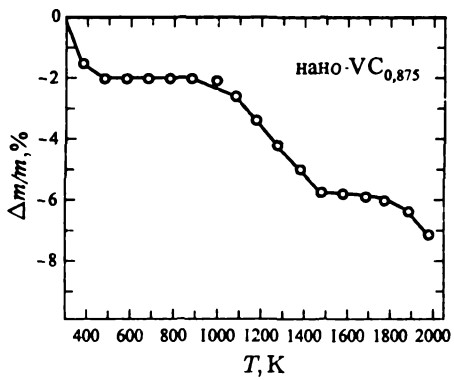


Рис. 2.23. Относительное изменение массы $\Delta m/m$ образца $VC_{0.875}$, полученного из нанопорошка, в зависимости от температуры T вакуумного спекания [117, 122]

Относительное изменение массы $\Delta m/m$ спекаемого образца с температурой изображено на рис. 2.23. Можно выделить три основных этапа потери массы. Первый этап — от комнатной температуры до 500 К — связан с потерей воды при прокаливании. Второй этап соответствует температурному интервалу 900–1500 К и обусловлен разложением и удалением (благодаря присутствию в образце свободного углерода) поверхностной оксидной фазы. После спекания в этом интервале температур цвет образца изменился с черного, обусловленного поверхностной оксидной фазой, на характерный серый, соответствующий чистому карбиду ванадия. Третий этап потери массы начинается при температуре 1900 К и связан с вакуумным испарением

карбида ванадия $VC_{0,875}$, происходящим конгруэнтно без изменения состава образца [112].

Проведенное спекание, несмотря на большую (около 30%) пористость образца, позволило измерить микротвёрдость по Виккерсу. Измерения проводили в автоматическом режиме при нагрузке 200 г и 500 г и времени нагружения 10 с. В пределах точности измерений не обнаружено зависимости микротвёрдости от нагрузки. Микротвёрдость H_V составила 60–80 ГПа. Для сравнения была измерена микротвёрдость образца крупнозернистого карбида $VC_{0,875}$, полученного горячим прессованием; H_V составила 21 ГПа при нагрузке 0,1 кг. По литературным данным [123] микротвёрдость крупнозернистого карбида ванадия равна 29 ГПа при нагрузке 0,1 и 0,2 кг. Таким образом, микротвёрдость образца, полученного спеканием нанопорошка карбида ванадия, в 2–3 раза превышает микротвёрдость крупнозернистого карбида ванадия и приближается к микротвёрдости алмаза. Обычно микротвёрдость наноматериалов при 300 К в 2–7 раз выше, чем H_V обычного поликристаллического материала [1, 124]. Существенно более высокая микротвёрдость образца карбида $VC_{0,875}$, полученного спеканием нанопорошка, может быть объяснена законом Холла–Петча, согласно которому H_V пропорциональна $D^{-1/2}$. Анализ экспериментальных данных по микротвёрдости компактных нанокристаллических материалов, выполненный в [124], показал, что закон Холла–Петча выполняется при изменении размера зерна D в интервале от 500 до 20 нм. Изучаемый карбид по размеру нанокристаллитов соответствует этому интервалу.

Вместе с тем следует отметить, что в спечённом образце $VC_{0,875}$ обнаружить наноструктуру не удалось. Изучение образца на сканирующем электронном микроскопе ISI-DS 130 показало, что в его микроструктуре имеются очень хорошо спечённые агломераты и свободное пространство между ними (рис. 2.24). Это согласуется с большой пористостью образца. Для выяснения того, обладают ли спечённые агломераты наноструктурой, необходимы дополнительные исследования с помощью высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии.

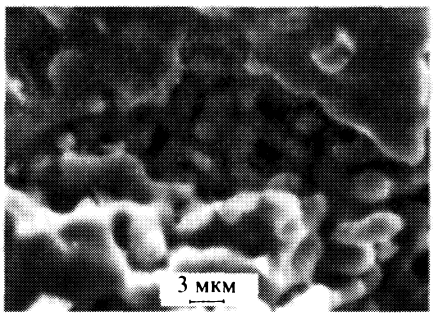


Рис. 2.24. Микроструктура спечённого нанопорошка карбида ванадия, полученная на электронном сканирующем микроскопе. Видны очень плотно спечённые агломераты и свободное пространство между ними размером до десятка микрометров [117]

Дифракционные исследования не обнаружили сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах спечённого образца. Это понятно, так как максимальная температура спекания 2000 К значительно выше температуры фазового перехода порядок–беспорядок T_{tr}. Для достижения в образце упорядоченного состояния необходима термическая обработка вблизи температуры T_{tr}.

В заключение отметим, что формирование наноструктуры в компактном нестехиометрическом карбиде ванадия $VC_{0,875}$ обусловлено происходящим в нём фазовым превращением беспорядок–порядок $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$ и образованием доменов упорядоченной фазы. Размер доменов тем меньше, чем выше температура, от которой производится термическая обработка (закалка или отжиг), и чем больше скорость охлаждения.

Обсужденные результаты в совокупности с данными, представленными в разделе 1.7, позволяют рассматривать упорядочение как новый эффективный метод создания наноструктуры в компактных и дисперсных нестехиометрических соединениях [125]. Превращения беспорядок–порядок, происходящие с изменением объёма, могут применяться для формирования наноструктурного состояния не только в сильно нестехиометрических соединениях, но и в твёрдых растворах замещения. В [126] для создания наноструктуры в компактных веществах предполагается использовать полиморфные фазовые превращения. В твёрдых растворах формирование наноструктуры может происходить также вследствие твёрдофазного распада. Например, установлено что при распаде карбидных твёрдых растворов $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$ [127] образуется наноструктура с зёрнами размером около 70 нм. Более подробно образование наноструктуры в карбидных цирконий-ниобиевых твёрдых растворах будет рассмотрено в разделе 3.2 при обсуждении дифракционного определения размера малых частиц.

Литература к главе 2

1. *Mayo M. J.* Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. // Int. Mater. Rev. 1996. V. 41. № 1. P. 85–115.

2. *Гусев А. И.* Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С.55–83.

3. *Groza I. R.* Sintering of nanocrystalline powders. // Int. J. Powder Metallurgy. 1999. V. 35. № 7. P. 59–67.

4. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения. // Справочник. / Под ред. *И. М. Федорченко.* – Киев: Наукова думка, 1985. – 624 с.

5. *Gleiter H.* Materials with ultra-fine grain size. // Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures. / Eds. *N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers and H. Lilholt.* – Roskilde, Denmark: Ris. Nat. Laboratory, 1981. P. 15–21 .

6. *Gleiter H., Marquardt P.* Nanocrystalline structures — on approach to new materials? // Ztschr. Metallkunde. 1984. V. 75. № 4. S. 263–267.

7. *Birringer R., Herr U., Gleiter H.* Nanocrystalline materials: a first report. // Trans. Japan. Inst. Met. Suppl. 1986. V.27. P.43–52.

8. *Gleiter H.* Nanocrystalline materials. // Progr. Mater. Sci. 1989. V.33. №4. P.223–315.

9. *Siegel R. W., Hahn H.* Nanophase materials. // Current Trends in Physics of Materials. / Eds. *M. Yussouff.* – Singapore: World Sci. Publ. Co, 1987. P.403–420.

10. *Siegel R W.* What do we really know about the atomic-scale structures of nanophase materials? // J. Phys. and Chem. Solids. 1994. V.55. №10. P.1097–1106.

11. *Яковлев Е.Н., Грязнов Г.М., Сербин В.И., et al.* Получение поликристаллов никеля с повышенной твёрдостью путем прессования ультрадисперсных порошков. // Поверхность. 1983. №4. С.138–141.

12. *Андриевский Р.А.* Порошковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1991. – 205 с.

13. *Matthews M.D., Pechenik A.* Rapid hot-pressing of ultrafine PSZ powders. // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V.74. №7. P.1547–1553.

14. *Chen D.-J., Mayo M.J.* Densification and grain growth of ultrafine 3 mol% Y_2O_3-ZrO_2 ceramics. // Nanostruct. Mater. 1992. V.2. №3. P.469–478.

15. *Andrievski R.A., Kalinnikov G.V., Potafeev A.F., Urbanovich V.S.* Synthesis, structure and properties of nanocrystalline nitrides and borides. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №1–4. P.353–356.

16. *Rabe T., Wasche R.* Sintering behaviour of nanocrystalline titanium nitride powders. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №1–4. P.357–360.

17. *Urbanovich V.S.* Consolidation of nanocrystalline materials at high pressures. // Nanostructured Materials. Science and Technology. / Eds. *G.M. Chow, N.I. Noskova.* NATO ASI Ser. Ser.3. V.50. – Kluwer Academic Press, Netherlands, Dordrecht: 1998. P.405-424.

18. *Андриевский Р.А., Урбанович В.С.* Свойства нанокристаллических материалов на основе нитрида титана, полученных спеканием при высоких давлениях. // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник научных трудов V Всерос. конф.. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. Т.2. С.118–123.

19. *Иванов Г.В., Яворовский Н.А., Котов Ю.А. et al.* Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков. // ДАН СССР. 1984. Т.275. №4. С.873–875.

20. *Иванов В.В., Паранин С.Н., Гаврилин Е.А. et al.* Получение сильноточной сверхпроводящей керамики $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ методом магнитного импульсного прессования. // Сверхпроводимость: физика, химия, технология. 1992. Т.5. №6. С.1112–1115.

21. *Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А.* Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков. // Материаловедение. 1997. №5. С.49-55.

22. *Иванов В.В., Ноздрин А.А., Паранин С.Н., Заяц С.В.* Установка проходного магнитно-импульсного прессования порошков. // Физикохимия ультрадисперсных систем Сборник научных трудов V Всерос. конф.. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. Т.1. С.229–233.

23. *Ivanov V. V., Kotov Yu. A., Samatov O. M. et al.* Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed power. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 287–290.

24. *Иванов В. В., Вихрев А. Н., Ноздрин А. А.* Прессуемость наноразмерных порошков Al_2O_3 при магнитно-импульсном нагружении. // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 3. С. 67–71.

25. *Андриевский Р. А., Вихрев А. Н., Иванов В. В. и др.* Компактирование ультрадисперсного нитрида титана магнитно-импульсным методом и в условиях деформации сдвигом под высоким давлением. // ФММ. 1996. Т. 81. № 1. С. 137–145.

26. *Иванов В. В., Паранин С. Н., Никонов А. В. и др.* Принципы магнитно-импульсного прессования длинномерных изделий из наноразмерных порошков керамик. // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы VI Всерос. конф., 19–23 августа 2002 г., Томск, Россия. – М.: МИФИ, 2002. С. 156–157.

27. *Хасанов О. Л., Двилис Э. С., Похолков Ю. П., Соколов В. М.* Механизмы ультразвукового прессования керамических нанопорошков. // Перспективные материалы. 1999. № 3. С. 88–94.

28. *Хасанов О. Л., Соколов В. М., Двилис Э. С., Похолков Ю. П.* Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики. // Перспективные материалы. 2002. № 1. С. 76–83.

29. *Хасанов О. Л., Двилис Е. С., Соколов В. М., Похолков Ю. П.* Способ равномерноплотного компактирования изделий сложной формы из нанопорошков. // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы VI Всерос. конф., 19–23 августа 2002 г., Томск, Россия. – М.: МИФИ, 2002. С. 194–195.

30. *Gunther B., Kumpmann A., Kunze H.-D.* Secondary recrystallization effects in nanostructured elemental metals. // Scripta Metall. Mater. 1992. V. 27. № 7. P. 833–838.

31. *Gertsman V. Y., Birringer R.* On the room-temperature grain growth in nanocrystalline copper. // Scripta Metall. Mater. 1994. V. 30. № 5. P. 577–581.

32. *Weissmuller J., Loffler J., Kleber M.* Atomic structure of nanocrystalline metals studied by diffraction techniques and EXAFS. // Nanostruct.Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 105–114.

33. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твёрдом теле. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 580 с.

34. *Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J.* Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. – Berlin–Heidelberg–New-York, 2001. – 607 p.

35. *Lu K.* Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure, and properties. // Mater. Sci. Engineer. R. 1996. V. 16. № 4. P. 161–221.

36. *Würschum R., Kübler A., Gruss S. et al.* Tracer diffusion and crystallite growth in ultra-fine-grained Pd prepared by severe plastic deformation. // Ann. Chim. France. 1996. V. 21. № 4. P. 471–482.

37. *Lu K.* Grain growth processes in nanocrystalline materials studied by differential scanning calorimetry. // Scripta Metall. Mater. 1991. V. 25. № 9. P. 2047–2052.

38. *Ganapathi S., Owen D. M., Chokshi A. H.* The kinetics of grain growth in nanostructured Cu. // Scripta Metall. Mater. 1991. V. 25. № 18. P. 2699–2704.

39. *Kumpmann A., Gunther B., Kunze H.-D.* Thermal stability of ultrafine-grained metals and alloys. // Mater. Sci. Engineer. A. 1993. V. 168. P. 165–168.

40. *Krill C. E., Klein R., Janes S., Birringer R.* Thermodynamic stabilization of grain boundaries in nanocrystalline alloys. // Mater. Sci. Forum. 1995. V. 179–181. P. 443–448.

41. *Spassov T., Koster U.* Grain-growth in nanocrystalline zirconium-based alloys. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. № 10. P. 2789–2794.

42. *Kawanishi S., Isonishi K., Okazaki K.* Grain growth and its kinetics of nanophase niobium aluminide produced by mechanical alloying. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1993. V. 34. № 1. P. 49–53.

43. *Liu K. W., Mücklich F.* Thermal stability of nano-RuAl produced by mechanical alloying. // Acta Mater. 2001. V. 49. № 3. P. 395–403.

44. *Андриевский Р. А.* Термическая стабильность наноматериалов. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 10. С. 967–981.

45. *Гегузин Я. Е.* Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.

46. *Скороход В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В.* Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. – Киев: Наук. Думка, 1990. – 247 с.

47. *Bykov Yu., Eremeev A., Flyagin V., et al.* The gyrotron system for ceramics sintering. // Ceramics Trans. 1995. V. 59. P. 133–140.

48. *Bykov Yu., Eremeev A., Egorov S. et al.* Sintering of nanostructural titanium oxide using millimeter-wave radiation. // Nanostruct. Mater. 1999. V. 12. № 1–4. P. 115–118.

49. *Bykov Yu. V., Eremeev A. G., Holoptsev V. V. et al.* Sintering of piezoceramics using millimeter-wave radiation. // Ceramics Trans. 1997. V. 80. P. 321–328.

50. *Bykov Yu. V., Egorov S. V., Eremeev A. G., et al.* Microwave processing of nanostructured and functional gradient materials. // Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology. / Eds. *M.-I. Baraton, I. V. Uvarova.* – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. P. 135–142

51. *Быков Ю. В., Егоров С. В., Еремеев А. Г. и др.* Микроволновое спекание нанодисперсных керамических материалов. // Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник научных трудов V Всерос. конф.. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. Т. 2. С. 14–19.

52. *Bykov Yu., Holoptsev V., Makino A. et al.* Kinetics of densification and phase transformation at microwave sintering of silicon nitride with alumina and yttria or ytterbia as additives. // J. Japan. Soc. Powd. Powder Metallurgy. 2001. V. 48. № 6. P. 558–564.

53. *Egorov S., Eremeev A., Sorokin A. et al.* Millimeter-wave sintering and joining of nanoceramics. Nanoscience and Technologyg // Proc. X APAM Topical Seminar (June 2-6, 2003, Novosibirsk). – Novosibirsk: Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 2003. P. 162–163.

54. *Höfler H. J., Hahn H., Averback R. S.* Diffusion in nanocrystalline materials. // Defect and Diffusion Forum. 1991. V. 75. № 1. P. 195–210.

55. *Okada S., Tany F., Tanumoto H., Iwamoto Y.* Anelasticity of ultrafine-grained polycrystalline gold. // J. Alloys Comp. 1994. V.211/212. P.494–497.

56. *Быковский Ю.А., Козленков В.П., Красильников Ю.Б., Николаев И.Н.* Получение плёнок ZrO_2–Y_2O_3 лазерным испарением металлов в пучке ионов кислорода. // Поверхность. 1992. №12. С.69–73.

57. *Дудко Д.А., Алешин В.Г., Барг А.Е. и др.* О природе высокой твёрдости вакуумно-осаждённого хрома. // Доклады АН СССР. 1985. Т.285. №1. С.106–109.

58. *Барг А.Е., Дубовицкая В.Н., Дудко Д.А., Лариков Л.Н.* Образование аморфной фазы на основе хрома при ионно-плазменном осаждении. // Металлофизика. 1987. Т.9. №4. С.118–119.

59. *Андриевский Р.А.* Синтез и свойства плёнок фаз внедрения. // Успехи химии. 1997. Т.66. №1. С.57–77.

60. *Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S.* Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films. // Mater. Sci. Eng. B. 1995. V.31. №1–2. P.219–223.

61. *Ohnuma M., Hono,K., Onodera H. et al.* Distribution of Co particles in Co-Al-O granular thin films. // Advances in Nanocrystallization. Proc. Euroconference on Nanocrystallization and Workshop on Bulk Metallic Glasses (Grenoble, France, April 21-24, 1998). / Ed. *A.R. Yavari.* Materials Science Forum. 1999. Vol.307. P.171–176. Switzerland: Trans Tech Publications // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 1999. Vol.1. P.171–176.

62. *Van Swygenhoven H., Boni P., Paschoud F. et al.* Nanostructured Ni_3Al produced by magnetron sputtering. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №5–8. P.739–742.

63. *Hotchandani S., Kamat P.V.* Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal CdS — ZN№system. // J. Phys. Chem. 1992. V.96. №16. P.6834–6839.

64. *Bedjia I., Hotchandani S., Kamat P.V.* Photoelectrochemistry of quantized WO_3 colloids. Electron Storage electrochromic and photoelectrochromic effects. // J. Phys. Chem. 1993. V.97. №42. P.11064–11070;

Preparation and photoelectrochemical characterization of thin SnO_2 nanocrystalline semiconductor films and their sensitization. // J. Phys. Chem. 1994. V.98. №15. P.4133–4140.

65. *O'Regan B., Grätzel M., Fitzmaurice D.* Optical electrochemistry. 1. Steady-state spectroscopy of conduction-band electrons in a metal oxide semiconductor electrode. // Chem. Phys. Letters. 1991. V.183. №1–2. P.89–93;

Optical electrochemistry. 2. Real-time spectroscopy of conduction-band electrons in a metal oxide semiconductor electrode. // J. Phys. Chem. 1991. V.95. №26. P.10525–10528.

66. *Yoshiki H., Hashimoto K., Fujishima A.* Reaction mechanism of electroless metal deposition using ZNo thin film (I): process of catalys formation. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. №2. P.428–432.

67. *Kavan L., Stoto T., Grätzel M., Fitzmaurice D., Shklover V.* Quantum size effects in nanocrystalline semiconducting TiO_2 layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of $TiCl_3$. // J. Phys. Chem. 1993. V.97. №37. P.9493–9498.

68. *Yamada K., Chow T.Y., Horihata T., Nagata M.* A low-temperature synthesis of zirconium oxide coating using chelating agents. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V.100. №1–3. P.316–320.

69. *Natter H., Schmelzer M., Hempelmann R.* Nanocrystalline nickel and nickel-copper-alloys: Synthesis, characterization and thermal stability. // J. Mater. Res. 1998. V. 13. №5. P. 1186–1197.

70. *Hao Wang, Ming-Rong Shen, Zhao-Yuan Ning et al.* Pulsed electrodeposition of diamond-like carbon films. // J. Mater. Research. 1997. V. 12. №11. P. 3102–3110.

71. *Андриевский Р.А.* Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений. // Успехи химии. 1994. Т. 63. №5. С. 431–448.

72. *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

73. Amorphous Metallic Alloys. Ed. *F. E. Luborsky.* – Butterworths, London–Boston–Durban: 1983. – 812 p.

74. *Lu K., Wang J. T., Wei W. D.* Thermal expansion and specific heat capacity of nanocrystalline Ni-P alloy. // Scripta Metal. Mater. 1991. V. 25. №3. P. 619–623.

75. *Cheng T.* Nanometer substructures and its effects on ductility and toughness at room temperature in nickel-rich NiAl. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. №1. P. 19–28.

76. *Hoffmann H.* Magnetic properties of thin ferromagnetic films in relation to their structure. // Thin Solid Films. 1979. V. 58. №2. P. 223–233.

77. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* New iron-based soft-magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. // Appl. Phys. 1988. V. 64. №10, part 2. P. 6044–6046.

78. *Hono K., Ping D. H.* APFIM studies of nanocomposite soft and hard magnetic materials. // Advances in Nanocrystallization. Proc. Euroconference on Nanocrystallization and Workshop on Bulk Metallic Glasses (Grenoble, France, April 21–24, 1998). / Ed. *A. R. Yavari.* Materials Science Forum. 1999. Vol. 307. P. 69–74. – Switzerland: Trans Tech Publications // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 1999. Vol. 1. P. 69–74.

79. *Носкова Н. И., Вильданова Н. Ф., Потапов А. П., Глазер А. А.* Влияние деформации и отжига на структуру и свойства аморфных сплавов. // ФММ. 1992. Т. 73. №2. С. 102–110.

80. *Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Глазер А. А. и др.* Влияние предварительной деформации и низкотемпературного отжига на размер нанокристаллов сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, полученных при кристаллизации аморфной ленты. // ФММ. 1993. Т. 76. №5. С. 171–173.

81. *Inoue A., Kimura H. M., Sasamori K., Masumoto T.* Ultrahigh strength of rapidly solidified $Al_{68-x}Cr_3Ce_1Co_x$ ($x = 1, 1,5$ and 2 %) alloys containing an icosahedral phase as a main component. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1994. V. 35. №2. P. 85–94.

82. *Inoue A.* Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1–4. P. 53–64.

83. *Смирнова Н. А., Левит В. И., Пилюгин В. П. и др.* Особенности низкотемпературной рекристаллизации никеля и меди. // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 62. №3. С. 566–570.

84. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

85. *Valiev R. Z., Krasilnikov N. A., Tsenev N. K.* Plastic deformation of alloys with submicron-grain structure. // Mater. Sci. Engineer. A. 1991. V. 137. P. 35–40.

86. *Валиев Р. З., Корзников А. В., Мулюков Р. Р.* Структура и свойства металлических материалов с субмикрокристаллической структурой. // ФММ. 1992. Т. 73. №4. С. 70–86.

87. *Segal V. M.* Materials processing by simple shear. // Mater. Sci. Engineer. A. 1995. V. 197. №2. P. 157–164.

88. *Сегал В. М.* Методы исследования напряжённо-деформированного состояния в процессах пластического формоизменения. Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Минск: Физико-техн. ин-т АН БССР, 1974. – 30 с.

89. *Сегал В. М., Резников В. И., Дробышевский Ф. Е., Копылов В. И.* Пластическая обработка металлов простым сдвигом. // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. №1. С. 115–123.

90. *Сегал В. М., Резников В. И., Копылов В. И. и др.* Процессы пластического структурообразования металлов. – Минск: Наука и техника, 1994. – 232 С.

91. *Valiev R. Z., Korznikov A. V., Mulyukov R. R.* Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation. // Mater. Sci. Engineer. A. 1993. V. A168. P. 141–148.

92. *Ахмадеев Н. А., Валиев Р. З., Копылов В. И., Мулюков Р. Р.* Формирование субмикрозернистой структуры в меди и никеле с использованием интенсивного сдвигового деформирования. // Металлы. 1992. №5. С. 96–101.

93. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З., Мулюков Р. Р.* Примесный суперпарамагнетизм в пластически деформированной меди. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. №6. С. 750–754.

94. *Cziraki A., Geracs I., Toth-Kadar E., Bakonyi I.* TEM and XRD study of the microstructure of nanocrystalline Ni and Cu prepared by severe plastic deformation and electrodeposition. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 547–550.

95. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Мулюков Р. Р., Амирханов Н. М.* Микроструктура и свойства палладия, подвергнутого интенсивной пластической деформации. // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18. №7. С. 14–22.

96. *Rempel A. A., Gusev A. I.* Magnetic susceptibility of palladium subjected to severe plastic deformation. // Phys. stat. sol. (b). 1996. V. 196. №1. P. 251–260.

97. *Rempel A. A., Gusev A. I., Mulyukov R. R., Amirkhanov N. M.* Microstructure, microhardness and magnetic susceptibility of submicrocrystalline palladium. // Nanostruct. Mater. 1996. V. 7. №6. P. 667–674.

98. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З., Мулюков Р. Р.* Магнитная восприимчивость пластически деформированного палладия. // Докл. РАН. 1995. Т. 345. №3. С. 330–333.

99. *Валиев Р. З., Мулюков Р. Р., Овчинников В. В. и др.* О физической ширине межкристаллитных границ. // Металлофизика. 1990. Т. 12. №5. С. 124–126.

100. *Valiev R. Z., Mulyukov R. R., Ovchinnikov V. V.* Direction of a grain-boundary phase in submicrometer grained iron. // Phil. Mag. Letters. 1990. V. 62. №4. P. 253–256.

101. *Valiev R. Z., Mulyukov R. R., Ovchinnikov V. V., Shabashov V. A.* Mössbauer analysis of submicrometer grained iron. // Scripta Metal. Mater. 1991. V. 25. №12. P. 2717–2722.

102. *Валиев Р. З., Мулюков Р. Р., Мулюков Х. Я. и др.* Температура Кюри и намагниченность насыщения никеля с субмикрозернистой структурой. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. №1. С. 78–81.

103. *Valiev R. Z., Vishnyakov Ya. D., Mulyukov R. R., Fainstein G. S.* On the decrease of Curie temperature in submicron-grained nickel. // Phys. stat. sol. (a). 1990. V. 117. №2. P. 549–553.

104. *Mulyukov Kh. Ya., Korznikova G. F., Abdulov R. Z., Valiev R. Z.* Magnetic hysteresis properties of submicron grained nickel amd their variation upon annealing. // J. Magn. and Magn. Mater. 1990. V. 89. №1. P. 207–213.

105. *Mulyukov Kh. Ya., Korznikova G. F., Valiev R. Z.* Microstructure and magnetic properties of submicron grained cobalt after large plastic deformation and their variation during annealing. // Phys. stat. sol. (a). 1991. V. 125. №2. P. 609-614.

106. *Abdulov R. Z., Valiev R. Z., Krasilnikov N. A.* Formation of submicrometer-grained structure in magnesium alloy due to high plastic strains. // Mater. Sci. Letters. 1990. V. 9. №12. P. 1445–1447.

107. *Галеев Р. М., Валиахметов О. Р., Салищев Г. А.* Динамическая рекристаллизация крупнозернистого титанового сплава ВТ30 в $(\alpha + \beta)$-области. // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. №4. С. 97–103.

108. *Валиахметов О. Р., Галеев Р. М., Салищев Г. А.* Механические свойства титанового сплава ВТ8 с субмикрокристаллической структурой. // ФММ. 1990. Т. 70. №10. С. 204–206.

109. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Мулюков Р. Р.* Получение нанокристаллического карбида титана. // Химия твёрдого тела и новые материалы. В 2-х т. – Екатеринбург: Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 1996. Т. 1. С. 244.

110. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Мулюков Р. Р.* Получение нанокристаллического карбида титана методом интенсивной пластической деформации. // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. / Под ред. *В. Е. Редькина.* – Красноярск: КГТУ, 1996, С. 131–132.

111. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. – М.: Наука, 1988. – 308 с.

112. *Гусев А. И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. – М.: Наука, 1991. – 286 с.

113. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Phase diagrams of metal-carbon and metal-nitrogen systems and ordering in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 163. №2. P. 273–304.

114. *Гусев А. И.* Превращения беспорядок–порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. // УФН. 2000. Т. 170. №1. С. 3–40.

115. *Ремпель А. А.* Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. – Екатеринбург: Наука, 1992. – 232 с.

116. *Ремпель А. А.* Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах. // УФН. 1996. Т. 166. № 1. С. 33–62.

117. *Гусев А. И., Тулин А. А., Липатников В. Н., Ремпель А. А.* Наноструктура дисперсного и компактного нестехиометрического карбида ванадия. // Журнал общей химии. 2002. Т. 72. № 7. С. 1067–1076.

118. *Ремпель С. В., Гусев А. И.* Поверхностная сегрегация ZrC из разбавленного твёрдого раствора карбида циркония в карбиде ниобия. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 10. С. 1205–1211.

119. *Ремпель С. В., Гусев А. И.* Поверхностная сегрегация ZrC из карбидного твёрдого раствора. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 1. С. 66–71.

120. *Гусев А. И.* Фазовая диаграмма системы ванадий–углерод с учётом упорядочения нестехиометрического карбида ванадия. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 4. С. 600–606.

121. *Athanassiadis T, Lorenzelli N, de Novion C. H.* Diffraction studies of the order-disorder transformation in V_8C_7. // Ann. Chim. France. 1987. V. 12. № 2. P. 129–142.

122. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Макарова О. В., Назарова С. З.* Физико-химические свойства наноструктурированного карбида ванадия. // Перспективные материалы. 1999. № 6. С. 9–15.

123. *Ramqvist L.* Variation of hardness, resistivity and lattice parameter with carbon content of group 5b metal carbides. Jernkontors Annaler. 1968. V. 152. № 9. P. 467–475.

124. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.

125. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Atomic ordering as a new method of producing a nanostructure. // Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications / Eds. *T. Tsakalakos, I. A. Ovid'ko, A. K. Vasudevan.* (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. V. 128). – Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 313–327.

126. *Беломестных В. Н., Теслева Е. П.* К вопросу получения объёмных материалов с наноструктурой. // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем (сб. научных трудов VI Всерос. конф.). – М: МИФИ, 2003. С. 200–203.

127. *Гусев А. И., Ремпель С. В.* Рентгеновское исследование наноструктуры распадающихся твёрдых растворов $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 1. С. 49–53.

Глава 3

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ МАЛЫХ ЧАСТИЦ

Исследования сверхмелкозернистых материалов показали, что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. Размерные эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зёрен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зёрен менее 10 нм. Таким образом, размер частиц является одним из наиболее важных параметров, определяющих специфику свойств и область применения наноматериала. Какого же размера частицы, зёрна, кристаллиты можно называть наночастицами, где граница, перейдя которую, попадаешь в наносостояние?

В качестве первого шага можно принять условное деление веществ по абсолютному размеру зёрен. На таком уровне понимания материалы со средним размером зёрен (частиц) более 1 мкм называют крупнокристаллическими, поликристаллические материалы со средним размером зёрен от 100–150 до 40 нм называют обычно субмикрокристаллическими, а со средним размером зёрен менее 40 нм — нанокристаллическими. Это условное деление удобно, но не является полностью научно обоснованным.

Физически осмысленное определение наносостояния требует более глубокого понимания проблемы. С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов на свойствах. Пока нет размерных эффектов — нет и наносостояния. Действительно, если размеры твёрдого тела по одному, двум или трем направлениям соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб того или иного физического явления или физический параметр, используемый в теоретическом описании какого-либо свойства или процесса и имеющий размерность длины, то на соответствующих свойствах будут наблюдаться размерные эффекты. Размерность длины имеют и могут использоваться для оценки перехода в наносостояние такие физические параметры, как размер магнитных доменов в ферромагнетиках, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны, длина когерентности в сверхпроводниках, длина волны упругих колебаний, размер экситона в полупроводниках. Таким образом, в самом широком смысле слова под размерными эффектами следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие

1) непосредственного изменения размера частиц,
2) возрастания вклада границ раздела в свойства системы при уменьшении размера частиц,
3) соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины.

Соответственно, вещество или материал можно назвать нанокристаллическим, когда размер частиц в нем совпадает или меньше каких-либо характерных физических параметров, имеющих размерность длины. Только в этом случае можно обнаружить реальную, а не надуманную разницу в свойствах, обусловленную размерными эффектами.

Теперь, когда мы попытались понять, что такое наносостояние с физической точки зрения, нужно выяснить, как можно определить размер частиц в веществе. Заметим, что во многих случаях размер и форма частиц в большой мере определяются методом получения.

3.1. Электронная микроскопия

Наиболее известным методом определения размера малых частиц и объектов является микроскопический. Действительно, уже изобретение оптического микроскопа принесло массу открытий в кристаллографии, медицине, биологии и сделало микроскопию необычайно популярной и общеизвестной. Создание электронной микроскопии позволило изучать объекты, размеры которых существенно меньше 1 мкм, и привело к ее широкому использованию в физике твёрдого тела, кристаллографии, химии твёрдого тела, материаловедении и минералогии. Первые электронные микроскопы появились в Англии и Германии в 30-е годы XX века, вскоре после выхода работы [1]. Один из её авторов, Е. Руска, более чем через пятьдесят лет был удостоен Нобелевской премии по физике 1986 г. Вторую половину этой премии получили создатели сканирующего туннельного микроскопа Г. Бинниг и Х. Рорер [2]. Уже в конце 40-х годов XX века электронная микроскопия использовалась в материаловедческих исследованиях и, в частности, для изучения малых частиц. Как пример можно упомянуть работу [3], в которой методом электронной микроскопии определяли размер частиц золота диаметром 1,5–10 нм, полученных испарением и конденсацией. Способность различать отдельные колонки атомов в кристалле привела к появлению термина "просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения". В настоящее время с помощью электронной микроскопии высокого разрешения [4–7] можно наблюдать расположение колонок атомов, изучать распределение атомов в кристаллических и коллоидных частицах, изучать различные дефекты кристаллической структуры, видеть взаимное расположение молекул в биологических объектах, например, в спирали ДНК, т. е. исследовать структуру различных веществ и материалов. Электронная микроскопия позволяет прямо и непосредственно определить размеры наночастиц

и нанокристаллитов и потому широко применяется как в исследованиях наноматериалов, так и в нанотехнологиях современной электроники.

Электронная микроскопия — практически единственный прямой метод изучения строения наночастиц, получаемых из коллоидных растворов. На рис. 3.1 показана биметаллическая коллоидная частица, полученная последовательным восстановлением $HAuCl_4$ и ацетата палладия в растворе в присутствии молекул лиганда [8]. Темное ядро частицы состоит из золота и имеет характерную гексагональную форму, светлая оболочка образована атомами палладия, причем хорошо видны параллельные атомные ряды. Размер частицы — около 20 нм. Палладиевая оболочка, в свою очередь, защищена молекулами лиганда, но на снимке эта оболочка не видна.

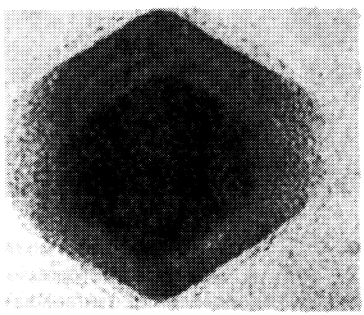


Рис. 3.1. Биметаллическая коллоидная частица, содержащая тёмное ядро из атомов золота и светлую оболочку из атомов палладия [8]

Рис. 3.2. Нанокомпозитная частица Ni–TiN [9] (микрофотография получена методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM))

Электронная микроскопия позволяет наблюдать границы раздела в нанокомпозитных материалах. В частности, на рис. 3.2 показана композитная наночастица Ni–TiN, полученная в работе [9] методом испарения и конденсации никеля и титана в атмосфере азота N_2 с использованием дуговой плазмы. Хорошо видна граница раздела между частицами Ni и нитрида титана TiN (частица Ni имеет размер 30–50 нм).

Следующие микрофотографии (рис. 3.3 и 3.4) с увеличением в 1 000 000 раз получены на электронном микроскопе JEOL: на них хорошо видны нанокристаллиты молибдена с ОЦК структурой, полученные конденсацией из газовой фазы. Сферическая наночастица

молибдена находится между восемью меньшими частицами карбида молибдена, образующими вершины куба (рис. 3.3). Средний размер кристаллита составляет 12–15 нм, причём качество съемки позволяет определить межплоскостные расстояния. Например, расстояние между атомными плоскостями (110) составляет 0,22 нм. Использование

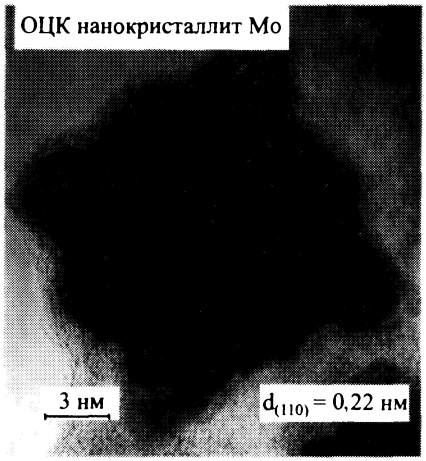


Рис. 3.3. ОЦК наночастица молибдена Mo (центральная часть) с выросшими на ней меньшими частицами карбида молибдена MoC (микрофотография получена В. М. Штраубом, Ф. Филиппом и Х.-Е. Шефером, Институт теоретической и прикладной физики Штутгартского университета, Штутгарт, Германия, 1994)

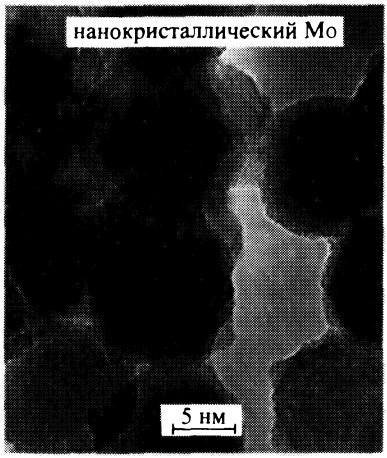


Рис. 3.4. ОЦК наночастицы молибдена Mo, полученные методом испарения и конденсации (микрофотография получена В. М. Штраубом, Ф. Филиппом и Х.-Е. Шефером, Институт теоретической и прикладной физики Штутгартского университета, Германия, 1994)

электронной микроскопии позволило увидеть совершенно необычную наноструктуру, полученную в результате упорядочения нестехиометрического карбида ванадия [10, 11]. Под микроскопом при увеличении порошка карбида ванадия примерно в 100 раз видны лишь крупные (до 20 мкм) отдельные агломераты неправильной формы. Но при большем увеличении становится ясно, что эти частицы имеют сложную структуру и в действительности являются совокупностью большого числа очень малых частиц нанометрового размера. На микрофотографии (рис. 3.5), полученной при увеличении в 30 000 раз на растровом электронном микроскопе высокого разрешения DSM 982 Gemini, видно, что нанокристаллиты карбида ванадия имеют форму искривлённых лепестков, которые срастаются между собой и образуют наноструктуру, напоминающую кораллы.

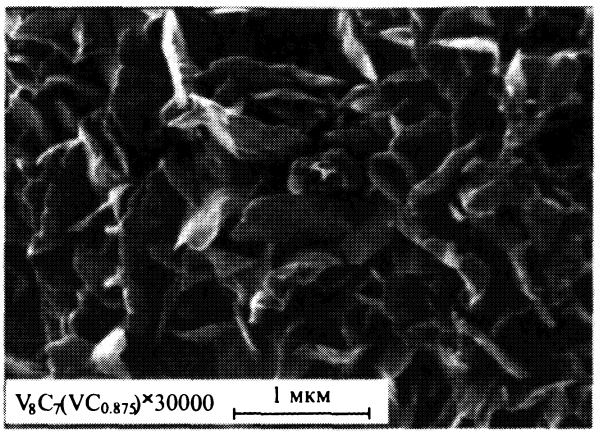


Рис. 3.5. Нанокристаллиты порошка упорядоченного карбида ванадия V_8C_7 ($VC_{0.875}$) при увеличении в 30000 раз [10]

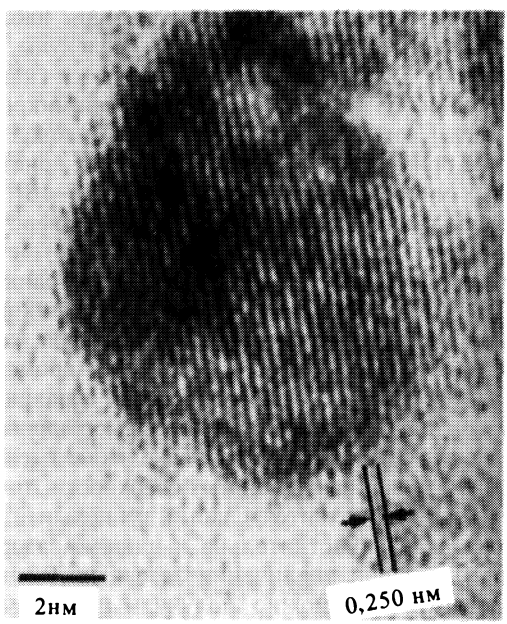


Рис. 3.6. Наночастица порошка карбида титана $Ti_{44}C_{56}$, синтезированного механическим размолом в шаровой мельнице в течение $7,2 \cdot 10^5$ с [12]. Изображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM)

На рис. 3.6 показана наночастица карбида титана, полученного механическим размолом в шаровой мельнице металлического титана и углерода, взятых в соотношении $Ti_{44}C_{56}$ [12]. Наночастицы имеют

размер 12–18 нм; наблюдаемое расстояние между атомными рядами, равное 0,25 нм, соответствует межплоскостному расстоянию $(111)_{B1}$ кубического карбида титана, близкого к стехиометрическому составу $TiC_{0,9-1,0}$.

Использование просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения предъявляет довольно жёсткие требования к подготовке образцов. В первую очередь это относится к толщине фольги изучаемого материала. Для получения чёткого изображения структуры на атомном уровне нужно, чтобы толщина фольги была того же порядка или меньше, чем размер зёрен. Близок к идеальному вариант, когда толщина фольги не превышает 5 нм [13]. Но если размер нанокристаллитов 1–2 нм и менее, то даже такая фольга слишком толста. Поэтому одно из направлений в развитии высокоразрешающей электронной микроскопии связано с разработкой новых методов приготовления тонких фольг.

Для изучения атомной и молекулярной структуры поверхности широко используется сканирующая зондовая микроскопия. Она имеет высокое разрешение, позволяет оценивать размеры наблюдаемых объектов, визуализировать отдельные атомы и молекулы, строить трёхмерные изображения. Её разновидностями являются сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) [2] и атомно-силовая микроскопия (АСМ) [14], которую называют также сканирующей силовой микроскопией (ССМ). Описание принципов действия и основных конструкций сканирующих зондовых микроскопов можно найти в [15–18].

В сканирующем туннельном микроскопе роль отверстия играет тончайшее металлическое (как правило, вольфрамовое) острие или зонд, кончик которого может представлять собой всего один атом и иметь размер около 0,2 нм. Принцип работы туннельного микроскопа основан на прохождении электроном потенциального барьера, который образован разрывом электрической цепи — небольшим промежутком между зондирующим микроострием и поверхностью образца. Если между металлическим зондом и поверхностью изучаемого проводника создать небольшую разность потенциалов (от нескольких тысячных долей до нескольких вольт) и приблизить зонд к поверхности, то при некотором расстоянии между ними появится слабый туннельный ток. Величина туннельного тока очень чувствительна к ширине зазора: обычно она уменьшается в 10 раз при увеличении зазора на 0,1 нм. Устойчивые изображения поверхностей можно получить при значении туннельного тока в 10^{-9} А. При этом расстояние от зонда до поверхности составляет доли нанометра. Для получения изображения поверхности металлический зонд перемещают над поверхностью образца, поддерживая постоянное значение туннельного тока; траектория движения зонда совпадает с профилем поверхности, зонд огибает возвышенности и отслеживает углубления.

Если в туннельном микроскопе основным измеряемым параметром является туннельный ток между зондом и образцом, то в атомно-

силовом микроскопе контролируется сила взаимодействия между микроострием и поверхностью образца. Традиционный атомно-силовой микроскоп представляет собой оригинальную конструкцию сверхчувствительного измерителя профиля поверхности. В качестве зонда атомно-силового микроскопа используют микроминиатюрную упругую пластинку (кантилевер), на свободном конце которой методами литографии формируют острие из твёрдого материала (например, кремния или нитрида кремния). При перемещении зонда вдоль поверхности регистрируют отклонения кантилевера или так перемещают зонд, чтобы прогиб кантилевера, т. е. сила взаимодействия между зондом и образцом оставалась постоянной. В этом случае контуры постоянной силы соответствуют профилю поверхности. Для детектирования отклонения используется полупроводниковый лазер с длиной волны 670 нм. Лазерный луч направляется на покрытую зеркальным слоем сторону кантилевера, обратную к изучаемой поверхности, и отражается от нее. Отраженный луч попадает в специальный фотодиод, регистрирующий амплитуду смещения кантилевера в ту или иную сторону. Главным недостатком АСМ является отсутствие одновременной информации о всей поверхности, так как в каждый момент времени имеется информация только от участка, который непосредственно регистрируется зондом. Современная атомно-силовая микроскопия используется для исследования любых материалов — от проводящих до полупроводников, диэлектриков, полимеров. Она широко применяется в исследованиях биологических объектов (вирусов, клеток, генов).

Как пример использования сканирующей зондовой микроскопии на рис. 3.7 показано изображение квантовых точек InAs размером 10–20 нм на поверхности (001) арсенида галлия GaAs [19]. Слой спонтанно упорядоченных квантовых точек InAs получен осаждением 2–3 монослоёв InAs в центре недопированной квантовой ямы из GaAs. Сама квантовая яма представляет собой слой GaAs толщиной 12 нм, расположенный между двумя слоями $Al_{0,4}Ga_{0,6}As$ толщиной 8,3 нм, которые выполняют роль туннельных барьеров.

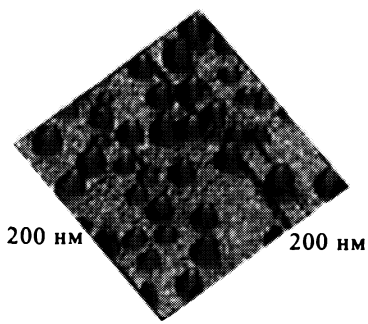


Рис. 3.7. Слой спонтанно упорядоченных квантовых точек InAs размером 10–20 нм на поверхности (001) недопированной квантовой ямы GaAs; толщина слоя равна 12 нм [19]. Изображение получено с помощью сканирующей зондовой микроскопии

При всех достоинствах электронной микроскопии как метода определения размера частиц следует учитывать, что это — локальный метод и он даёт представление о размерах объектов только в поле наблюдения. Но наблюдаемый участок может оказаться непредставительным, т.е. нехарактерным для всего объёма вещества. О локальности электронной микроскопии как экспериментального метода изучения строения вещества говорит такой факт: за все время существования просвечивающей электронной микроскопии во всем мире объём исследованного материала еще не превысил 1 мм^3!

Рассмотрим простой пример. Пусть методом электронной микроскопии изучен участок размером 10 × 10 мкм (т.е. 10^{-10} м^2) образца, имеющего площадь поверхности 1 см^2. В этом случае исследованный участок составляет 0,000001 часть всей поверхности образца. Много это или мало? Площадь поверхности нашей планеты Земли равна примерно 510 миллионам квадратных километров, одна миллионая часть равна 510 км^2. Такой небольшой участок земной поверхности может быть покрыт водой (океан, море, крупное озеро) или льдом (Антарктида, Гренландия, крупные горные ледники), может быть пустынным, болотистым, гористым, степным, заросшим лесом и т.д. Ясно, что изучение только одной миллионной части земной поверхности недостаточно для того, чтобы делать правильные выводы о строении всей поверхности планеты. Адекватное представление можно составить, только изучив несколько участков. Поэтому электронно-микроскопическое исследование нужно проводить на нескольких участках, чтобы попытаться получить статистически усреднённое представление о всем веществе.

Электронная микроскопия — это способ визуализации. Существуют два основных метода электронной микроскопии — сканирующая, работающая в отраженных электронах (SEM), и просвечивающая (TEM) микроскопия. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия дает информацию о внешней (видимой) форме частицы и о видимых размерах, но не о ее строении. Просвечивающая электронная микроскопия в принципе позволяет заглянуть вглубь частицы, в ее структуру, но полученные результаты требуют интерпретации. Для изучения строения наночастиц и определения их размеров оптимальным является сочетание сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с дифракционным методом.

Как пример можно привести работу [20], авторы которой методом осаждения из коллоидного раствора получили нанокомпозитные частицы W–Co. Затем полученный порошок подвергли низкотемпературному карботермическому восстановлению и получили нанокомпозитные частицы твёрдого сплава WC–Co. Сканирующая электронная микроскопия показала, что порошок состоит из крупных шарообразных частиц диаметром около 75 мкм. Однако из рентгеновских данных следовало, что размер зёрен около 50 нм, т.е. в 1500–2000 раз меньше. Размол полученного порошка в шаровой мельнице обнаружил, что крупные шарообразные частицы очень рыхлые и хрупкие и легко

размалываются. Дополнительное изучение размолотого порошка с помощью просвечивающей электронной микроскопией подтвердило рентгеновские данные — оказалось, что каждая видимая шароообразная частица состоит из нескольких миллионов нанокристаллических зёрен размером около 50 нм.

Из приведенного примера ясно, что нельзя утверждать, что чего-то нет, если этого не видно. Иначе говоря, если что-то наблюдается, то это не значит, что мы наблюдаем все, что на самом деле существует. Действительно, если на электронно-микроскопическом изображении какого-либо объекта не видно атомов, это не означает, что атомов не существует в реальности. Это можно проиллюстрировать на еще одном примере.

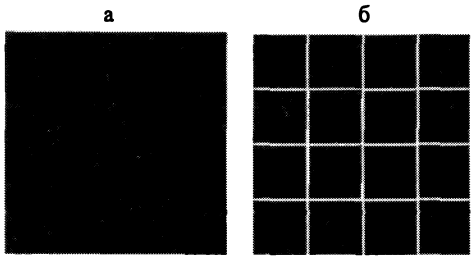


Рис. 3.8. Относительность информации, которую дает изображение: а — этот сплошной черный квадрат в действительности состоит из 11 × 11 = 121 малых черных квадратов, однако увидеть это можно только при увеличении в три и более раз; б — увеличенная часть большого черного квадрата, на которой видна его структура. Еще более тонкие детали структуры (если они имеются) можно наблюдать при большем увеличении

На рис. 3.8а показан сплошной черный квадрат (почти как на известной картине К. Малевича). Однако если это изображение увеличить по меньшей мере в три раза, то станет видна его тонкая структура — оказывается, этот квадрат на самом деле состоит из 11 × 11 = 121 черных квадратов. Справа на рис. 3.8б показана увеличенная часть большого черного квадрата, на которой видна его структура. Но и это только часть реальности: если рассмотреть любой из малых квадратов под оптическим микроскопом, то он построен из отдельных точек размером 2–10 мкм. Далее, если использовать электронный микроскоп, то можно увидеть еще более тонкую структуру, если она имеется. Таким образом, анализируя результаты электронной или атомно-силовой микроскопии, ни в коем случае не нужно их абсолютизировать.

Электронная микроскопия — единственный прямой метод определения размера непосредственно *наблюдаемых* малых частиц. Все другие методы являются косвенными, так как информацию о среднем размере частиц извлекают из данных об изменении какого-либо свойства вещества или параметра процесса. К косвенным методам относятся дифракционный, магнитный, седиментационный, фотонно-корреляционный, газово-адсорбционный.

3.2. Дифракционный метод

Среди косвенных методов определения размера частиц основное место принадлежит дифракционному методу. Одновременно этот метод является наиболее простым и доступным, так как рентгеновское исследование структуры распространено повсеместно и хорошо обеспечено соответствующей аппаратурой. С помощью дифракционного метода наряду с фазовым составом, параметрами кристаллической решётки, статическими и динамическими смещениями атомов из положения равновесия и микронапряжениями в решётке можно определить размер зёрен (кристаллитов).

Заметим, что электронная микроскопия не может определить параметры решётки, атомные смещения и микронапряжения с такой высокой точностью, которая доступна рентгеноструктурному анализу. Определение дифракционным методом размера зёрен, частиц (или областей когерентного рассеяния) основано на изменении формы профиля дифракционного отражения при уменьшении размера зёрен. При обсуждении дифракции под когерентным рассеянием понимается рассеяние дифрагирующего излучения, при котором обеспечивается выполнение условий интерференции. В общем случае размер отдельного зерна может не совпадать с размером области когерентного рассеяния. Действительно, отдельные зёрна могут состоять из нескольких кристаллитов (монокристаллов); кроме того, в случае очень малых зёрен ($D \sim 1-2$ нм) область когерентного рассеяния соответствует внутренней области зерна, которая не включает сильно искаженные границы. Большие искажения границ зёрен характерны также для наноструктурированных материалов, полученных интенсивной пластической деформацией. По этим причинам размер зёрен, определенный дифракционным методом, может быть несколько занижен по сравнению с результатами электронной микроскопии. Однако дифракционный метод дает размер зёрен, усреднённый по исследуемому объёму вещества, тогда как электронная микроскопия является локальным методом и определяет размер объектов только в ограниченном поле наблюдения.

Впервые идею об определении размера малых частиц рентгеновским методом высказал П. Шеррер. В 1918 году он предложил формулу, связывающую ширину дифракционного отражения (на половине высоты) с размером частицы [21]. Позднее, в 1925 году, появилась статья [22], в которой сходное соотношение между шириной отражения и размером частицы было получено советским ученым Н. Я. Селяковым. Поэтому в отечественной литературе эту формулу иногда (очень редко) называют формулой Селякова–Шеррера, хотя приоритет, безусловно, принадлежит именно П. Шерреру.

В дифракционных экспериментах изучение дефектов структуры проводят по уширению дифракционных отражений от поликристалла или порошка. Однако при практическом применении этого метода для определения размера зёрен зачастую сравнивают ширину дифракци-

онных отражений от вещества с крупным размером зёрен (частиц) и от того же вещества в наносостоянии. Такое определение уширения и последующая оценка среднего размера частиц не всегда верны и могут давать очень большую (несколько сотен процентов) ошибку. Дело в том, что уширение следует определять относительно дифракционных отражений от бесконечно большого кристалла. Реально это означает, что сравнивать измеренную ширину дифракционных отражений следует с инструментальной шириной, т. е. с шириной функции разрешения дифрактометра, заранее определенной в специальном дифракционном эксперименте. Кроме того, точное определение ширины дифракционных отражений возможно только путем теоретического восстановления формы экспериментального отражения. Весьма существенно, что могут быть и другие, помимо малого размера кристаллитов, физические причины уширения дифракционных отражений. Поэтому важно не только определить величину уширения, но и выделить вклад в него, обусловленный именно малым размером частиц.

Поскольку дифракционный метод определения размера частиц является самым распространенным и доступным, рассмотрим особенности его применения более подробно.

Любые типы дефектов вызывают смещения атомов из узлов решётки. М. А. Кривоглаз получил выражение интенсивности брэгговских отражений от дефектного кристалла [23], которое позволило условно разделить все дефекты на две группы. Дефекты первой группы только ослабляют интенсивность дифракционных отражений, но не приводят к уширению. За уширение отражений ответственны дефекты второй группы. К ним относятся микродеформации и малый размер частиц. Недавно А. А. Ремпель и А. И. Гусев показали, что в твёрдых растворах замещения $A_{1-x}B_x$ и в нестехиометрических соединениях внедрения MX_y возможна еще одна причина возникновения уширения — негомогенность, т. е. неоднородность состава соединения по объёму образца [24, 25]. Негомогенность тоже относится к дефектам второй группы. Уширение, обусловленное микродеформациями и хаотически распределенными дислокациями, зависит от порядка отражения и пропорционально $\operatorname{tg}\vartheta$. Величина уширения, вызванного негомогенностью Δx (или Δy), пропорциональна $(\sin^2\vartheta)/\cos\vartheta$ [24–27]. В случае нанокристаллических веществ наиболее интересно уширение, связанное с малым размером D кристаллитов ($D < 150$ нм), причем в этом случае величина уширения пропорциональна $\sec\vartheta$. Заметим, что уширение, обусловленное негомогенностью или малым размером частиц, не зависит от порядка отражения. Рассмотрим вывод выражения, учитывающего уширение дифракционного отражения, обусловленное конечным размером частиц поликристаллического вещества.

Пусть $\langle l\rangle_V$ — усреднённая по объёму высота колонки плоскостей когерентного рассеяния, $\langle D\rangle$ — усреднённый по объёму диаметр частиц. Для частиц со сферической формой интегрирование приводит

к выражению

$$\langle D\rangle = \frac{4\langle l\rangle_V}{3}. \tag{3.1}$$

Введем в рассмотрение вектор рассеяния $s = 2\sin\vartheta/\lambda$, где λ — длина волны излучения. Математически его дифференциал (или неопределенность с физической точки зрения, поскольку в конечном кристалле волновой вектор становится плохим квантовым числом) равен

$$ds = \frac{2\cos\vartheta d\vartheta}{\lambda} = \frac{\cos\vartheta d(2\vartheta)}{\lambda}. \tag{3.2}$$

В этом выражении величина $d(2\vartheta)$ является интегральной шириной дифракционного отражения (линии), выраженной в углах 2ϑ и измеряемой в радианах. Интегральная ширина определяется как *интегральная* интенсивность линии, деленная на её высоту, и не зависит от формы дифракционной линии. Это позволяет использовать интегральную ширину для анализа дифракционного рентгеновского, синхротронного или нейтронографического эксперимента, выполненного на разных установках с отличающейся функцией разрешения дифрактометра и в разных интервалах углов.

Неопределенность вектора рассеяния ds обратно пропорциональна усреднённой по объёму высоте колонки плоскостей когерентного рассеяния $\langle l\rangle_V$, поэтому произведение этих величин равно единице, $\langle l\rangle_V \cdot ds = 1$. Из этого соотношения ясно, что при бесконечной высоте колонки (т. е. при бесконечно большом размере кристаллитов) неопределенность ds равна нулю. Если же высота колонки мала и стремится к нулю, то неопределенность ds волнового вектора и, соответственно, ширина $d(2\vartheta)$ дифракционной линии становятся очень большими. Поскольку $\langle l\rangle_V = 1/ds$, то для дифракционной линии произвольной формы размер зерна (в предположении, что все зёрна являются сферическими) с учётом (3.1) и (3.2) можно определить как

$$\langle D\rangle = \frac{1,33\lambda}{\cos\vartheta d(2\vartheta)}, \tag{3.3}$$

где $d(2\vartheta)$ — интегральная ширина дифракционной линии. На практике часто пользуются не интегральной шириной, а полной шириной дифракционной линии на половине высоты FWHM (full width at half maximum). Связь между интегральной шириной линии и FWHM зависит от формы экспериментальной дифракционной линии и в каждом конкретном случае должна определяться специально. Для линии в виде прямоугольника и треугольника интегральная ширина линии в точности равна FWHM. Для функций Лоренца и Гаусса связь описывается выражениями: $d(2\vartheta)_{\mathrm{L}} \approx 1,6\cdot\mathrm{FWHM}_{\mathrm{L}}(2\vartheta)$ и $d(2\vartheta)_{\mathrm{G}} \approx 1,1\cdot\mathrm{FWHM}_{\mathrm{G}}(2\vartheta)$, а для псевдо-функции Фойгта, которая будет рассмотрена ниже, эта связь более сложная и зависит от соотношения вкладов Гаусса и Лоренца. Для дифракционных линий в малых углах соотношение между интегральным уширением и FWHM можно принять равным $d(2\vartheta) \approx$

$\approx 1,47 \cdot \mathrm{FWHM}(2\vartheta)$; подставляя это соотношение в (3.3), получим формулу Дебая [28]:

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\cos\vartheta \cdot \mathrm{FWHM}(2\vartheta)}. \tag{3.4}$$

В общем случае, когда частицы вещества имеют произвольную форму, средний размер частиц можно найти по формуле Дебая–Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{K_{hkl}\lambda}{\cos\vartheta \cdot \mathrm{FWHM}(2\vartheta)} \equiv \frac{K_{hkl}\lambda}{2\cos\vartheta \cdot \mathrm{FWHM}(\vartheta)}, \tag{3.5}$$

где K_{hkl} — постоянная Шеррера, значение которой зависит от формы частицы (кристаллита, домена) и от индексов (hkl) дифракционного отражения.

В реальном эксперименте из-за конечного разрешения дифрактометра линия уширяется и не может быть меньше, чем инструментальная ширина линии. Иначе говоря, в формуле (3.5) следует использовать не ширину $\mathrm{FWHM}(2\vartheta)$ отражения, а её уширение β относительно инструментальной ширины. Поэтому в дифракционном эксперименте средний размер частиц определяют по методу Уоррена [29–31]:

$$\langle D \rangle = \frac{K_{hkl}\lambda}{\cos\vartheta\beta(2\vartheta)} \equiv \frac{K_{hkl}\lambda}{2\cos\vartheta\beta(\vartheta)}, \tag{3.6}$$

где $\beta = \sqrt{(\mathrm{FWHM}_{\mathrm{exp}})^2 - (\mathrm{FWHM}_{\mathrm{R}})^2}$ — уширение дифракционного отражения. Заметим, что $\beta(2\vartheta) \equiv 2\beta(\vartheta)$.

Полную ширину на половине высоты $\mathrm{FWHM}_{\mathrm{R}}$ или инструментальную ширину дифрактометра можно измерить на хорошо отожжённом и полностью гомогенном веществе (порошке) с частицами размером 1–10 мкм. Иначе говоря, за эталон сравнения нужно брать отражение без каких-либо дополнительных, кроме инструментального, уширений. Если функция разрешения дифрактометра описывается функцией Гаусса, а ϑ_{R} — её второй момент, то $\mathrm{FWHM}_{\mathrm{R}} = 2,355\vartheta_{\mathrm{R}}$.

Дифракционные отражения описывают функциями Гаусса $g(\vartheta)$ и Лоренца $\ell(\vartheta)$:

$$g(\vartheta) = A\exp\left\{-\frac{(\vartheta-\vartheta_0)^2}{(2\vartheta_{\mathrm{G}}^2)}\right\}, \tag{3.7}$$

$$\ell(\vartheta) = A\left[1 + \frac{(\vartheta-\vartheta_0)^2}{\vartheta_{\mathrm{L}}^2}\right]^{-1}, \tag{3.8}$$

или их суперпозицией $V(\vartheta) = c\ell(\vartheta) + (1-c)g(\vartheta)$ — псевдо-функцией Фойгта:

$$V(\vartheta) = cA\left[1 + \frac{(\vartheta-\vartheta_0)^2}{\vartheta_{\mathrm{L}}^2}\right]^{-1} + (1-c)A\exp\left\{-\frac{(\vartheta-\vartheta_0)^2}{(2\vartheta_{\mathrm{G}}^2)}\right\}, \tag{3.9}$$

где c — относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность отражения; ϑ_L и ϑ_G — параметры распределений Лоренца и Гаусса; A — нормирующий множитель.

Рассмотрим особенности распределений Гаусса и Лоренца, которые необходимы далее. Для распределения Гаусса параметр ϑ_G является вторым моментом функции. Второй момент ϑ_G, выраженный в углах ϑ, связан с полной шириной на половине высоты, измеренной в углах 2ϑ, известным соотношением $\vartheta_G(\vartheta) = \mathrm{FWHM}(2\vartheta)/(2 \cdot 2,355)$. Это соотношение легко получить непосредственно из распределения Гаусса. На рис. 3.9а показано распределение Гаусса, описываемое функцией

$$g(\vartheta) = h_G \exp\left\{-\frac{(\vartheta - \vartheta_0)^2}{2\vartheta_G^2}\right\}, \tag{3.10}$$

где ϑ_G — второй момент функции Гаусса, т.е. значение аргумента, соответствующее точке перегиба функции, когда $\partial^2 g(\vartheta)/\partial\vartheta^2 = 0$. Найдем величину ϑ, при котором функция (3.10) принимает значение, равное половине её высоты. В этом случае $h_G \exp\{-(\vartheta - \vartheta_0)^2/(2\vartheta_G^2)\} = h_G/2$ и $\exp\{-(\vartheta - \vartheta_0)^2/(2\vartheta_G^2)\} = 1/2$, откуда $(\vartheta - \vartheta_0) = \vartheta_G\sqrt{2\ln 2}$. Как видно из рис. 3.9а, полная ширина функции Гаусса на половине высоты равна $\mathrm{FWHM}_G = 2(\vartheta - \vartheta_0) = 2\vartheta_G\sqrt{2\ln 2} = 2,355\vartheta_G$.

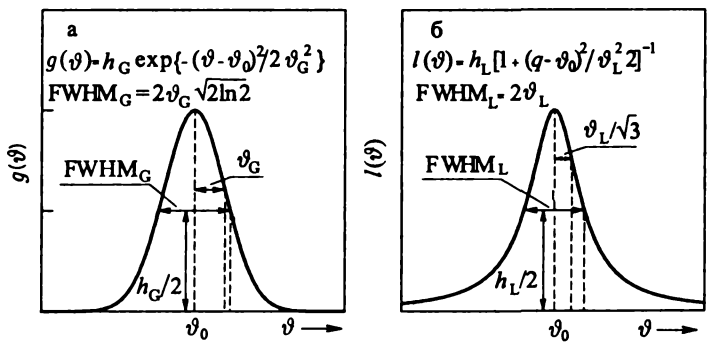


Рис. 3.9. Распределения Гаусса $g(\vartheta)$ и Лоренца $l(\vartheta)$, используемые для модельного описания формы дифракционных линий: а — связь между вторым моментом ϑ_G функции Гаусса и полной шириной функции $g(\vartheta)$ на половине её высоты FWHM_G; б — для функции Лоренца параметр $\vartheta_L = \mathrm{FWHM}_L/2$, второй момент функции $l(\vartheta)$ равен $\vartheta_L/\sqrt{3}$

Для распределения Лоренца параметр ϑ_L совпадает с полушириной этой функции на половине высоты. Пусть функция Лоренца,

$$\ell(\vartheta) = h_L\left[1 + \frac{(\vartheta - \vartheta_0)^2}{\vartheta_L^2}\right]^{-1}, \tag{3.11}$$

принимает значение, равное половине высоты, т.е. $\lambda(\vartheta) = h_L/2$ (рис. 3.9б). Значение аргумента, которое соответствует такому значению функции, найдем из уравнения

$$\left[1 + \frac{(\vartheta - \vartheta_0)^2}{\vartheta_L^2}\right]^{-1} = \frac{1}{2},$$

откуда $(\vartheta - \vartheta_0)^2/\vartheta_L^2 = 1$ и $\vartheta = \vartheta_0 + \vartheta_L$. Таким образом, действительно для функции Лоренца $\mathrm{FWHM}_L = 2\vartheta_L$. Второй момент функции Лоренца, т.е. значение аргумента, соответствующее точке перегиба функции, можно найти из условия $\partial^2\lambda(\vartheta)/\partial\vartheta^2 = 0$. Расчёт показывает, что второй момент функции Лоренца равен $\vartheta_L/\sqrt{3}$.

Псевдо-функция Фойгта (3.9) обеспечивает наилучшее по сравнению с функциями Гаусса и Лоренца описание экспериментального дифракционного отражения.

Учитывая это, функцию разрешения дифрактометра $R(\vartheta)$ представим как псевдо-функцию Фойгта; для упрощения записи примем, что в (3.9) $A = 1$. Тогда

$$R(\vartheta) = c\left[1 + \frac{(\vartheta - \vartheta_0)^2}{\vartheta_L^2}\right]^{-1} + (1 - c)\exp\left\{-\frac{(\vartheta - \vartheta_0)^2}{(2\vartheta_G^2)}\right\}. \qquad (3.12)$$

Поскольку функция разрешения есть суперпозиция функций Лоренца и Гаусса, то в нулевом приближении её ширину можно аппроксимировать выражением

$$\mathrm{FWHM}_{\mathrm{RpV}} = c\mathrm{FWHM}_L + (1 - c)\mathrm{FWHM}_G = 2c\vartheta_L + \\ + 2,355(1 - c)\vartheta_G. \qquad (3.13)$$

Если $\vartheta_L = \vartheta_G \equiv \vartheta_R$, то $\mathrm{FWHM}_{\mathrm{RpV}} = 2(1,1775 - 0,1775c)\vartheta_R$. Пусть некоторая эффективная функция Гаусса $G_{ef}(\vartheta)$, площадь которой совпадает с площадью псевдо-функции Фойгта, имеет ширину FWHM, равную FWHM_{RpV}, тогда второй момент такой функции $\vartheta_{ef\,G} = (1 - 0,15c)\vartheta_R$. Таким образом, псевдо-функция разрешения Фойгта $R(\vartheta)$ и эффективная функция Гаусса $G_{ef}(\vartheta)$ эквивалентны по полуширине. Это позволяет, в нулевом приближении, заменить функцию (3.12) функцией

$$R_{ef}(\vartheta) = \exp\left\{-\frac{(\vartheta - \vartheta_0)^2}{2\vartheta_{ef\,G}^2}\right\} \equiv \exp\left\{-\frac{(\vartheta - \vartheta_0)^2}{2\vartheta_{R*}^2}\right\}, \qquad (3.14)$$

где $\vartheta_{R*} \equiv \vartheta_{ef\,G} = (1 - 0,15c)\vartheta_R$ при условии, что $\vartheta_L = \vartheta_G \equiv \vartheta_R$.

Экспериментальная функция $I(\vartheta)$, описывающая форму произвольного дифракционного отражения, является свёрткой функции распределения $g(\vartheta)$ и функции разрешения $R_{ef}(\vartheta)$ (3.14), т.е.

$$I(\vartheta) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} R_{\mathrm{ef}}(\vartheta' - \vartheta) g(\vartheta') d\vartheta' =$$

$$= I \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{(\vartheta' - \vartheta + \vartheta_0)^2}{2\vartheta_{\mathrm{R}*}^2}\right\} \exp\left\{-\frac{(\vartheta' - \vartheta + \vartheta_0)^2}{2\vartheta_x^2}\right\} d\vartheta' =$$

$$= \frac{I}{\sqrt{2\pi(\vartheta_{\mathrm{R}*}^2 + \vartheta_x^2)}} \exp\left\{-\frac{(\vartheta - \vartheta_0)^2}{2(\vartheta_{\mathrm{R}*}^2 + \vartheta_x^2)}\right\}. \quad (3.15)$$

Из (3.15) ясно, что второй момент ϑ_{exp} экспериментальной функции

$$\vartheta_{\mathrm{exp}}^2 = \vartheta_{\mathrm{R}*}^2 + \vartheta_x^2 = [(1 - 0,15c)\vartheta_{\mathrm{R}}]^2 + \vartheta_x^2. \quad (3.16)$$

Уширение β дифракционного отражения выражается через полную ширину отражения на половине высоты $\mathrm{FWHM}_{\mathrm{exp}}$ как $\beta = \sqrt{(\mathrm{FWHM}_{\mathrm{exp}})^2 - (\mathrm{FWHM}_{R*})^2}$. Если вторые моменты и полная ширина выражены в одинаковых единицах (все в углах ϑ или все в углах 2ϑ), то $\mathrm{FWHM}_{\mathrm{exp,R}} = 2,355\vartheta_{\mathrm{exp,R}}$ и уширение отражения (hkl) равно

$$\beta = 2,355\sqrt{\vartheta_{\mathrm{exp}}^2 - \vartheta_{\mathrm{R}*}^2} = 2,355\sqrt{\vartheta_{\mathrm{exp}}^2 - [(1 - 0,15c)\vartheta_{\mathrm{R}}]^2}. \quad (3.17)$$

Как уже отмечалось, уширения, вызванные малым размером зёрен, деформациями и негомогенностью, пропорциональны $\sec\vartheta$, $\mathrm{tg}\,\vartheta$ и $(\sin^2\vartheta)/\cos\vartheta$, соответственно, поэтому благодаря разной угловой зависимости можно разделить три разных вида уширения. При этом следует иметь в виду, что размер областей когерентного рассеяния, определяемый из размерного уширения, может соответствовать размеру индивидуальных частиц (кристаллитов), но может также отражать субдоменную структуру и характеризовать среднее расстояние между дефектами упаковки или эффективный размер мозаичных блоков и т. д. Кроме того, нужно учитывать, что форма дифракционного отражения зависит не только от размера, но и от формы наночастиц [32, 33]. В неоднофазных наноматериалах заметное искажение формы наблюдаемых дифракционных линий может быть следствием суперпозиции дифракционных отражений нескольких фаз.

Рассмотрим, как можно разделить уширение, обусловленное несколькими разными факторами, на примере наноструктурированных карбидных твёрдых растворов системы ZrC–NbC. При рентгеновском исследовании этих твёрдых растворов было обнаружено, что дифракционные отражения на рентгенограммах образцов $(\mathrm{ZrC})_{0,46}(\mathrm{NbC})_{0,54}$ сильно уширены [34]. Известно [35], что эти твёрдые растворы имеют склонность к распаду в твёрдом состоянии, однако по рентгеновским данным образцы были однофазны. Для выяснения причины уширения отражений (негомогенность, малый размер зёрен или деформации) был выполнен количественный анализ профиля дифракционных отражений

с использованием псевдо-функции Фойгта (3.9). Проведенный анализ показал, что ширина всех дифракционных отражений существенно превышает ширину функции разрешения дифрактометра.

Уширение β_h, обусловленное негомогенностью Δx твёрдого раствора $A_{1-x}B_x$, состав которого меняется в интервале $x \pm \Delta x$, пропорционально $(\sin^2\vartheta/\cos\vartheta)$ [24]:

$$\beta_h(\vartheta) = 2,355\,|a'_{B1}(x)|_{x=x_0}\,\frac{360}{\pi\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos\vartheta}\Delta x\ [\text{град}], \qquad (3.18)$$

или, измеренное в радианах, равно

$$\beta_h(\vartheta) = 2,355\,|a'_{B1}(x)|_{x=x_0}\,\frac{2}{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos\vartheta}\Delta x[\text{рад}], \qquad (3.19)$$

где $a'_{B1}(x) \equiv da(x)/dx$ — производная от концентрационной зависимости периода решётки твёрдого раствора по составу x.

Уширение $\beta_s(2\vartheta) \equiv 2\beta_s(\vartheta)$, обусловленное малым размером частицы (кристаллита, домена), связано со средним размером частицы $\langle D\rangle \approx \approx V^{1/3}$ (V — объём частицы) формулой (3.6), которую запишем в виде [23, 36]

$$\beta_s(\vartheta) = \frac{K_{hkl}\lambda}{2\langle D\rangle\cos\vartheta}[\text{рад}], \quad \text{или} \quad \beta_s(\vartheta) = \frac{90K_{hkl}\lambda}{\pi\langle D\rangle\cos\vartheta}[\text{град}]. \qquad (3.20)$$

В кубической кристаллической решётке кристаллиты имеют размеры одного порядка в трех перпендикулярных направлениях. В этом случае для кристаллов с кубической симметрией коэффициент K_{hkl} отражений с различными кристаллографическими индексами Миллера (hkl) кубической кристаллической решётки, можно вычислить по формуле [37]

$$K_{hkl} = \frac{6\,|h|^3}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2}(6h^2-2\,|hk|+|kl|-2\,|hl|)}. \qquad (3.21)$$

Значения K_{hkl} для отражений (hkl) ГЦК решётки приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Постоянная Шеррера K_{hkl} для отражений с различными кристаллографическими индексами Миллера (hkl) ГЦК кристаллической решётки

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
K_{hkl}	1,1547	1,0000	1,0606	1,1359	1,1547	1,0000
(hkl)	(331)	(420)	(422)	(333)	(511)	(440)
K_{hkl}	1,1262	1,0733	1,1527	1,1547	1,1088	1,0607
для отражений (333) и (511) среднее значение K_{hkl} = 1,2113						

Деформационные искажения и обусловленные ими неоднородные смещения атомов из узлов решётки могут возникать при хаотическом размещении дислокаций в объёме образца. В этом случае смещения атомов определяются суперпозицией смещений от каждой дислокации, что можно рассматривать как локальное изменение межплоскостных расстояний. Иначе говоря, расстояние между плоскостями непрерывно меняется от $(d_0 - \Delta d)$ до $(d_0 + \Delta d)$ (d_0 и Δd — межплоскостное расстояние в идеальном кристалле и среднее по величине изменение расстояния между плоскостями (hkl) в объёме V кристалла, соответственно). В этом случае величина $\varepsilon = \Delta d/d_0$ есть микродеформация решётки, которая характеризует усреднённую по кристаллу величину однородной деформации. Дифракционный максимум от областей кристалла с измененным межплоскостным расстоянием возникает под углом ϑ, несколько отличающимся от угла ϑ_0 для идеального кристалла, и в результате этого происходит уширение отражения. Формулу для уширения линии, связанного с микродеформацией решётки, легко вывести, продифференцировав уравнение Вульфа–Брегга: $d = n\lambda/(2\sin\vartheta)$; $\Delta d/\Delta\vartheta = -(n\lambda/2)(\cos\vartheta/\sin^2\vartheta) = -d/\operatorname{tg}\vartheta$. Уширение линии в одну сторону от максимума линии, соответствующего межплоскостному расстоянию d, при изменении межплоскостного расстояния на $+\Delta d$ равно $\Delta\vartheta = -(\Delta d/d)\operatorname{tg}\vartheta$, а при изменении на $-\Delta d$, равно $\Delta\vartheta = (\Delta d/d)\operatorname{tg}\vartheta$. Общее уширение линии равно сумме этих уширений и по углу ϑ составляет

$$\beta_d(\vartheta) = (2\Delta d/d)\operatorname{tg}\vartheta = 2\varepsilon\operatorname{tg}\vartheta \text{ [рад]},$$
$$\text{или} \tag{3.22}$$
$$\beta_d(\vartheta) = (360/\pi)\varepsilon\operatorname{tg}\vartheta \text{ [град]}.$$

С учётом $\beta_d(2\vartheta) \equiv 2\beta_d(\vartheta)$ деформационное уширение по 2ϑ составляет [23]

$$\beta_d(2\vartheta) = 4\varepsilon\operatorname{tg}\vartheta. \tag{3.23}$$

Заметим, что в (3.18)–(3.20) и (3.23) уширение β определяется в градусах ϑ, а не 2ϑ.

Полная ширина $\mathrm{FWHM}_{\mathrm{exp}}$ и второй момент ϑ_{exp} каждого экспериментального дифракционного отражения твёрдого раствора $(\mathrm{Zr\,C})_{0,46}(\mathrm{NbC})_{0,54}$ найдены аппроксимацией отражений функцией (3.9) с $A = 1$ [34]. Уширение β отражений (hkl) определяли по формуле (3.17). Угловую зависимость второго момента $\vartheta_{\mathrm{R}}(\vartheta)$ (рис. 3.10а) функции разрешения рентгеновского дифрактометра определяли в специальных экспериментах на отожжённых крупнозернистых соединениях, не имеющих области гомогенности (большой размер зёрен, отсутствие деформационных искажений и однородность состава образцов исключали уширение отражений): монокристалле гексагонального карбида кремния 6H–SiC и на стехиометрическом карбиде вольфрама WC. Сопоставление найденных величин $\vartheta_{\mathrm{exp}}(\vartheta)$ с функцией разрешения $\vartheta_{\mathrm{R}}(\vartheta)$ позволило найти угловую зависимость $\beta_{\mathrm{exp}}(\vartheta)$ экспериментального уширения отражений. Численный анализ

показал, что наиболее близки к линейным зависимости, характерные для уширений, связанных с негомогенностью и с размером кристаллитов, тогда как деформационное уширение (а значит и хаотически расположенные дислокации) в исследуемых образцах отсутствует.

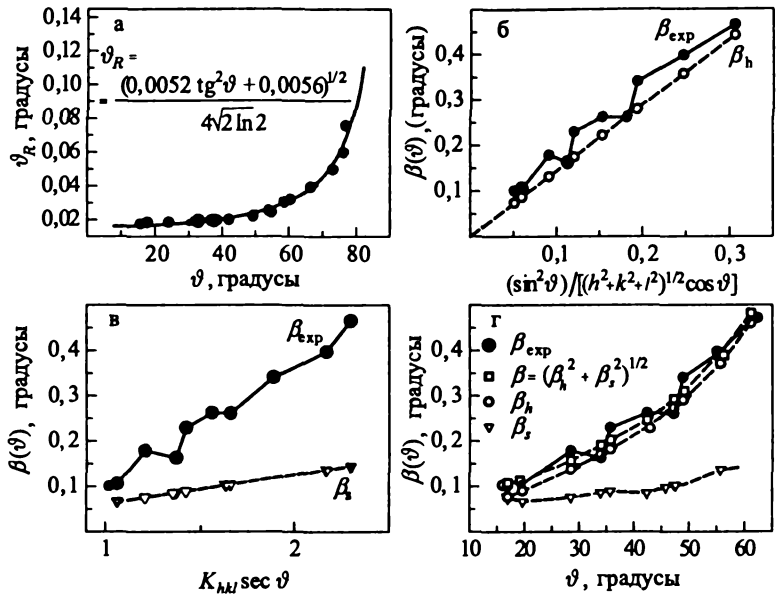


Рис. 3.10. Второй момент $\vartheta_R(\vartheta)$ функции разрешения а — дифрактометра и выделение вкладов в уширение дифракционных отражений твёрдого раствора $(ZrC)_{0.46}(NbC)_{0.54}$ [34]: б — зависимость экспериментального уширения $\beta_{эк}$ от $(\sin^2\vartheta)/[(h^2+k^2+l^2)^{1/2}\cos\vartheta]$ и выделенный вклад негомогенного уширения β_h; в — зависимость экспериментального уширения β_{exp} от $K_{hkl}\sec\vartheta$ и выделенный вклад размерного уширения β_s; г — зависимости экспериментального β_{exp}, размерного β_s и негомогенного β_h уширений от угла дифракции ϑ и аппроксимация экспериментального уширения суперпозицией уширений β_h и β_s в виде $\beta = (\beta_h^2 + \beta_s^2)^{1/2}$

Таким образом можно считать, что наблюдаемое уширение дифракционных отражений является суперпозицией только двух факторов β_h и β_s. С учётом этого на рис. 3.10 построены зависимости экспериментально наблюдаемого уширения $\beta_{exp}(\vartheta)$ дифракционных отражений образца $(ZrC)_{0.46}(NbC)_{0.54}$ от $(\sin^2\vartheta)/(\sqrt{h^2+k^2+l^2}\cos\vartheta)$ и $K_{hkl}\sec\vartheta$. Поскольку наблюдаемое уширение является результатом двух независимых механизмов, то его можно найти как свёртку двух функций: первая из них соответствует уширению, обусловленному негомогенностью, вторая соответствует уширению, вызванному малым размером зёрен. В этом случае величину суммарного уширения можно оценить

по формуле

$$\beta = \sqrt{\beta_h^2 + \beta_s^2}. \tag{3.24}$$

Расчет показал, что выделенные вклады уширения β_h, обусловленного негомогенностью, и размерного уширения β_s являются линейными функциями от $(\sin^2\vartheta)/(\sqrt{h^2+k^2+l^2}\cos\vartheta)$ и $K_{hkl}\sec\vartheta$, соответственно (рис. 3.10а, 3.10б), что подтверждает наличие именно этих двух вкладов. На рис. 3.10в показаны угловые зависимости найденных уширений $\beta_h(\vartheta)$ и $\beta_s(\vartheta)$ и аппроксимация экспериментального уширения $\beta(\vartheta)$ их суперпозицией. По величине найденных уширений, используя формулы (3.18) и (3.20), были определены средний размер кристаллитов $\langle D\rangle$ и степень негомогенности Δx твёрдого раствора $(ZrC)_{0,46}(NbC)_{0,54}$, равные 70 ± 10 нм и 0,041.

Из результатов [34] следует, что отожжённый твёрдый раствор $(ZrC)_{0,46}(NbC)_{0,54}$ является негомогенным и обладает наноструктурой. Зёрна, отличающиеся по содержанию циркония и ниобия и соответствующие изоструктурным кубическим фазам разного состава, имеют размер около 70 нм. Фактически такая наноструктура представляет собой распавшийся твёрдый раствор с когерентными выделениями двух близких по составу изоструктурных кубических фаз $(ZrC)_{0,42}(NbC)_{0,58}$ и $(ZrC)_{0,50}(NbC)_{0,50}$. Действительно, дифракционные отражения раствора $(ZrC)_{0,46}(NbC)_{0,54}$ хорошо описываются суперпозицией двух вкладов, соответствующих фазам $(ZrC)_{0,42}(NbC)_{0,58}$ и $(ZrC)_{0,50}(NbC)_{0,50}$.

Актуальным направлением нанотехнологий является дальнейшая миниатюризация электронных схем путем перехода от субмикронного размера элементов, достигнутого в современных интегральных схемах, к нанометровым размерам. Это особенно важно для полупроводников, поскольку свойства полупроводниковых наночастиц существенно отличаются от аналогичных свойств макроскопических объектов [38, 39]. В первую очередь это обусловлено тем, что размер наночастиц сопоставим с боровским радиусом экситонов в полупроводниках [38]. Сульфиды и селениды тяжелых металлов [40–42] по многим параметрам наиболее предпочтительны для получения таких новейших наноразмерных элементов электроники как квантовые точки и одноэлектронные транзисторы. Одним из перспективных кандидатов для квантовых точек является сульфид свинца [43]. Крупнозернистый сульфид свинца является узкощелевым полупроводником с шириной щели около 0,4 эВ [44]. Размер же наночастиц PbS, в которых появляются необходимые для квантовых устройств свойства, составляет несколько десятков нанометров.

В связи с актуальностью получения полупроводников в наносостоянии, авторы [45] усовершенствовали синтез наночастиц PbS наперед заданного размера, применив для контроля размера частиц дифракционный метод несколько иначе, чем в работе [34]. Кроме того, в работе

[45] размер частиц был оценен химическим методом, поэтому результаты этого исследования рассмотрим более подробно.

В работе [45] высокодисперсный сульфид свинца синтезировали химическим осаждением из водных растворов. Химический метод синтеза осадков и зеркальных плёнок халькогенидов и, в частности, сульфидов металлов заключается в осуществлении реакции между растворимыми комплексными соединениями металла и халькогенизатором в водных щелочных растворах. Для получения сульфида свинца в качестве сульфидизатора использовался диамид тиоугольной кислоты (тиокарбамид) $(NH_2)_2CS$. Среди всех методов синтеза нанокристаллических порошков, описанных в [38, 46], метод химического осаждения отличается наибольшей простотой и возможностью синтеза порошков при низких температурах и нормальном давлении без применения сложной дорогостоящей аппаратуры.

Особенностью [45] было регулирование и уменьшение размера частиц при синтезе до нескольких десятков нанометров. Регулирование размера частиц достигается благодаря изменению числа зародышей кристаллической фазы PbS в начальный момент осаждения, что, в свою очередь, зависит от начальных условий процесса. Начальные концентрации реагентов выбирали с помощью термодинамического анализа условий осаждения сульфида свинца, рассматривая обратимую реакцию гидролитического разложения диамида тиоугольной кислоты с образованием сероводородной кислоты и цианамида [47]:

$$(NH_2)_2C \leftrightarrow H_2S + H_2NCN. \tag{3.25}$$

Сероводородная кислота H_2S в водных щелочных растворах распадается с образованием сульфид-ионов, которые взаимодействуют со свободными ионами свинца, образуя сульфид:

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS. \tag{3.26}$$

Возможность образования PbS оценивали по величине химического сродства A_{af} [48]:

$$A_{af} = RT \ln\left(\frac{IP}{K_{sp}}\right), \tag{3.27}$$

положительное значение которой свидетельствует о возможности протекания реакции образования сульфида в прямом направлении. Другими словами, самопроизвольное образование сульфида металла возможно, если ионное произведение $IP = [Pb^{2+}]_0[S^{2-}]_0$ больше произведения растворимости $K_{sp} = [Pb^{2+}]_{eq}[S^{2-}]_{eq}$, т.е. $IP > K_{sp}$ ($[Pb^{2+}]_0$, $[S^{2-}]_0$, $[Pb^{2+}]_{eq}$, $[S^{2-}]_{eq}$ — начальные и равновесные концентрации ионов Pb^{2+} и S^{2-}).

Начальные концентрации ионов свинца и сульфид-ионов рассчитывали следующим образом:

$$[Pb^{2+}]_0 = \frac{C_0}{1 + \sum \beta_i L_i^{\nu_i}}, \quad [S^{2-}]_0 = \frac{K_{H_2S}}{[H^+]^2}\sqrt{\frac{K_c[(NH)_2CS]_0\beta_c}{\beta_s}}, \quad (3.28)$$

где C_0 — суммарная аналитически определяемая концентрация металла в растворе; L — концентрация свободного лиганда, соответствующая разности между количествами лиганда, введенного в реакционную смесь и израсходованного на образование комплексных ионов PbL, PbL_2^{2+}, ..., PbL_n^{2+}; β_i — константы образования комплексных ионов; K — константа гидролиза тиокарбамида [47]; $\beta_s = [H^+]^2 + K_1[H^+] + K_{H_2S}$; $\beta_c = [H^+]^2 + K_1'[H^+] + K_{H_2NCN}$; K_{H_2S} и K_{H_2NCN}, K_1 и K_1' — полные константы диссоциации и константы диссоциации по первой ступени сероводородной кислоты и цианамида, соответственно. Далее по найденным начальным концентрациям ионов Pb^{2+} и S^{2-} определяли величину ионного произведения $IP = [Pb^{2+}]_0[S^{2-}]_0$ и по формуле (3.27) находили величину химического сродства A_{af}.

В качестве лигандов в [45] были выбраны цитрат-ионы и гидроксид-ионы, а концентрацию ионов H^+ (величина pH) регулировали введением в реакционную смесь гидроксида натрия. Для приготовления реакционных смесей исходными компонентами служили водные растворы ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7$, тиокарбамида $(NH_2)_2CS$, гидроксида натрия NaOH. Начальные концентрации реагентов для двух опытов, в которых были получены субмикрокристаллические (опыт 1) и в пять раз более мелкие нанокристаллические (опыт 2) частицы, представлены в табл. 3.2. Далее субмикрокристаллический и нанокристаллический сульфиды свинца будут обозначаться smc-PbS и n-PbS.

Таблица 3.2

Начальные суммарные концентрации исходных реагентов при химическом осаждении сульфида свинца [45]

Реагент	$Pb(CH_3COO)_2$		$Na_3C_6H_5O_7$		$(NH_2)_2CS$		NaOH	
Концентрация	I	II	I	II	I	II	I	II
(моль·л$^{-1}$)	0,010	0,005	0	0,025	0,050	0,025	0,530	0,016
I — опыт 1, II — опыт 2.								

Согласно расчету ионного состава раствора, выполненному в [45] по методике [49], в изученных реакционных смесях свинец находится в виде комплексного соединения $[PbOH(C_6H_5O_7)]^{2-}$ (опыт 2) либо $[Pb(OH)_3]^-$ (опыт 1), что исключает образование нерастворимых гидроксидов, основных солей и обеспечивает образование только сульфида свинца. Значение химического сродства A_{af} в опыте 1 было равно 37,5 кДж·моль$^{-1}$, а в опыте 2 — 31,4 кДж·моль$^{-1}$. Положительные

величины A_{af} свидетельствуют о возможности образования сульфида PbS при данных условиях.

Для определения размера наночастиц авторы [45] использовали дифракционный рентгенографический метод. Структурную аттестацию синтезированных порошков сульфида свинца проводили методом Брегга–Брентано на дифрактометре ДРОН-УМ1 в Cu$K\alpha_{1,2}$ излучении в интервале углов 2ϑ от 20 до 140° с шагом $\Delta 2\vartheta = 0,03°$. Экспериментальные рентгенограммы сульфидов, полученных в опытах 1 и 2, характеризуются одинаковым набором рефлексов структуры $B1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) (рис. 3.11), однако рефлексы n-PbS и smc-PbS уширены по сравнению с функцией разрешения дифрактометра. Наибольшее уширение рефлексов наблюдается для нанокристаллического сульфида n-PbS.

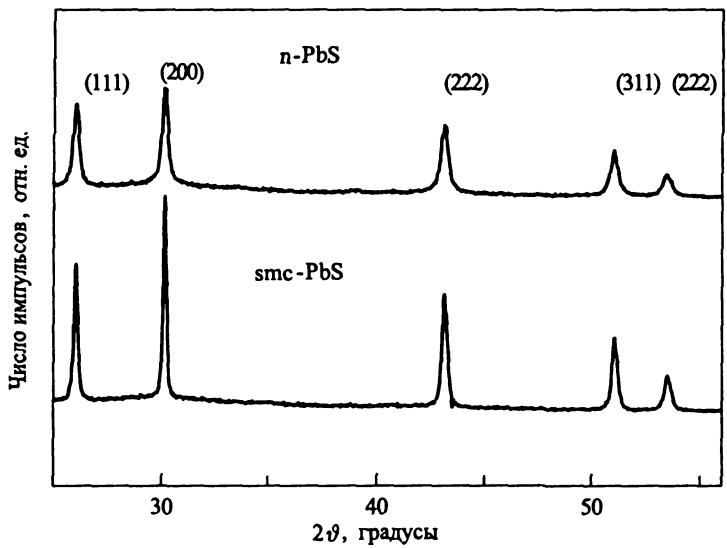


Рис. 3.11. Уширение дифракционных рефлексов на рентгенограммах (излучение Cu$K\alpha_{1,2}$) нанокристаллического n-PbS и субмикрокристаллического smc-PbS сульфидов свинца со структурой $B1$ [45]. Для рефлексов структуры $B1$ указаны индексы Миллера

Для описания дифракционных рентгеновских рефлексов использовали псевдо-функцию Фойгта (3.9). Поскольку для сьёмки рентгеновского спектра использовалось излучение с двумя длинами волн λ_1 и λ_2, то каждый рефлекс давал дублет в спектре. В связи с этим для описания одного рефлекса использовали две псевдо-функции Фойгта. В соответствии с законом Вульфа–Брегга положения максимумов $\vartheta_{0,1}$ и $\vartheta_{0,2}$ псевдо-функций Фойгта были жёстко связаны через межплоскостное расстояние, соответствующее данному рефлексу, по формуле

$\vartheta_{0,2} = \arcsin[(\lambda_2/\lambda_1)\sin\vartheta_{0,1}]$. Интенсивность Cu $K\alpha_2$ линии в дублете составляла 0,497 от интенсивности Cu $K\alpha_1$ линии. Численные значения параметров A, c, ϑ_0, ϑ_L и ϑ_G для каждого рефлекса находили аппроксимацией экспериментального спектра методом наименьших квадратов.

В качестве структурной модели осажденного сульфида свинца рассматривалась структура $B1$ с изотропными среднеквадратичными смещениями атомов свинца и серы [50]. Для оценки справедливости предложенной модели использовался фактор достоверности Ритвелда [51]: $R_B = \sum_{i=1}^{N} \left|I_{\mathrm{obs}(i)} - I_{\mathrm{calc}(i)}\right| \Big/ \sum_{i=1}^{N} \left|I_{\mathrm{obs}(i)}\right|$, где $I_{\mathrm{obs}(i)}$ — интенсивность i-го рефлекса экспериментально полученного спектра, $I_{\mathrm{calc}(i)}$ — интенсивность i-го рефлекса расчетного спектра. Фактор достоверности для спектра образца smc-PbS составил $R_B = 0,08$, а для n-PbS — 0,06. Малые величины фактора Ритвелда R_B подтвердили правильность структурной модели, т. е. субмикрокристаллический и нанокристаллический порошки сульфида свинца имеют одну и ту же структуру $B1$.

Средний размер частиц определяли методом Уоррена [30, 31] по формуле (3.6). Полную ширину на половине высоты $\mathrm{FWHM_{exp}}$ всех экспериментальных рефлексов для образцов smc-PbS и n-PbS и значение $\mathrm{FWHM_R}$ функции разрешения рентгеновского дифрактометра находили после описания каждого рентгеновского $K\alpha_{1,2}$ дублета суперпозицией двух псевдо-функций Фойгта (3.9). Инструментальную ширину, т. е. функцию разрешения дифрактометра, определяли в специальном дифракционном эксперименте на хорошо отожжённом и гомогенном порошке карбида вольфрама с размером частиц около 5 мкм. Проведенный анализ показал, что ширина дифракционных рефлексов $\mathrm{FWHM_{exp}}$ порошков сульфидов превышает инструментальную ширину $\mathrm{FWHM_R}$ при соответствующем угле рассеяния 2ϑ.

На рис. 3.12 показаны зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\vartheta) = \beta(2\vartheta)\cos\vartheta/\lambda$ рефлексов от длины вектора рассеяния $s = 2\sin\vartheta/\lambda$ для порошков сульфида свинца, полученных в опытах 1 и 2. Если бы уширение рефлексов было вызвано только малым размером частиц, то экспериментальные точки были бы разбросаны вблизи горизонтальных прямых: чем выше расположена прямая, тем меньше размер частиц. Однако из рис. 3.12 видно, что уширение растёт при увеличении длины вектора рассеяния. Это означает, что частицы малы и в них имеются существенные напряжения. Таким образом, экспериментально измеренное уширение $\beta(2\vartheta)$ является суперпозицией размерного β_s и деформационного β_d уширений, т. е. $\beta = \sqrt{\beta_s^2 + \beta_d^2}$. Размерное, деформационное и другие виды уширения имеют разные угловые зависимости, что позволило аналитически разделить их так, как это сделано в [34] на примере разделения уширений, обусловленных малым размером частиц и негомогенностью. В [45] размерный и деформационный вклады в уширение физического

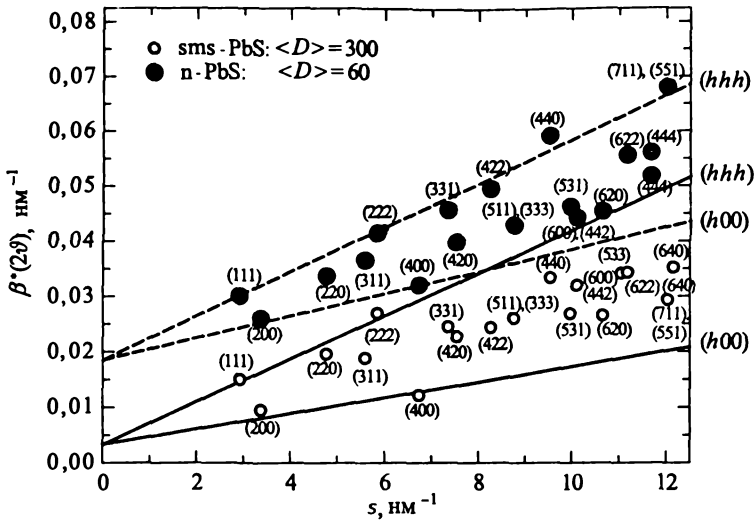


Рис. 3.12. Зависимость уширения рефлексов $\beta^*(2\vartheta) = [\beta(2\vartheta)\cos\vartheta]/\lambda$ от модуля вектора рассеяния $s = (2\sin\vartheta)/\lambda$ для субмикрокристаллического сульфида свинца smc-PbS с размером частиц $D = (300 \pm 50)$ нм и нанокристаллического n-PbS с размером частиц $D = (60 \pm 25)$ нм [45]

профиля рефексов определяли методом Вильямсона–Холла [52–54]: размер зёрен получают, экстраполируя зависимость $\beta^*(s)$ на значение $s = 0$, а величину микродеформации находят из наклона кривой этой зависимости.

Как видно из рис. 3.12, для каждого образца экспериментальные точки зависимости $\beta^*(s)$ разбросаны в секторе, образованном двумя линиями. Верхняя линия проходит через рефлексы $\{hhh\}$, а нижняя линия — через рефлексы $\{h00\}$. В связи с этим для правильного определения размера частиц и напряжений нужно учитывать коэффициент анизотропии K_{hkl}, т. е. рассчитывать уширение рефлексов следует по формуле $\beta^*(2\vartheta) = \beta(2\vartheta)\cos\vartheta/K_{hkl}\lambda$. Для кристаллов с кубической симметрией коэффициент K_{hkl} [37] вычисляли по формуле (3.21) (см. также табл. 3.1).

Экстраполяция зависимости приведенного уширения β^* от длины вектора рассеяния s на значение s, равное нулю, позволяет выделить из экспериментальной величины уширения вклад размерного уширения. Действительно, $s = 0$ при $\vartheta = 0$, когда деформационное уширение рефлекса тоже обращается в нуль, поэтому $\langle D\rangle = 1/\beta^*(2\vartheta = 0)$. Средний размер зёрен $\langle D\rangle$ нанокристаллического и субмикрокристаллического PbS, определенный в [45] экстраполяцией зависимости $\beta^*(s)$ на значение $s = 0$, равен 60 и 300 нм, соответственно.

Микродеформация решётки $\varepsilon = \Delta d/d_0$, где d_0 — среднее межплоскостное расстояние, а Δd — его изменение, приводит

к деформационному уширению рефлекса, $\beta_d(2\vartheta) = 4\varepsilon \operatorname{tg}\vartheta$. Расчет показал, что величина микродеформации ε для нанокристаллического порошка составляет 0,3%, что превышает микронапряжения для субмикрокристаллического порошка, равные 0,2% и больше.

Аппроксимация псевдо-функцией Фойгта позволила точно определить положения максимума каждого дифракционного рефлекса ϑ_0. Используя найденные значения ϑ_0, по уравнению Вульфа–Брегга были вычислены межплоскостные расстояния d_{hkl} и для каждого рефлекса был рассчитан период кристаллической решётки $a_{B1} = d_{hkl}\sqrt{h^2+k^2+l^2}$. Значения периода a_{B1}, определенные таким образом, имеют случайную и систематическую ошибки. Систематическая ошибка, связанная с неидеальностью установки образца при съемке рентгенограммы, была нивелирована в [45] с помощью экстраполяционной функции Нельсона–Райли: $0,5[(\cos^2\vartheta)/\sin\vartheta + (\cos^2\vartheta)/\vartheta]$ [55, 56]. Экстраполяция на угол $\vartheta = 90°$ показала, что smc-PbS имеет период $a_{B1} = 0,59347 \pm 0,00002$ нм, а для n-PbS период равен $a_{B1} = 0,59375 \pm 0,00005$ нм (рис. 3.13). Таким образом, нанокристаллический сульфид имеет период решётки на 0,3 пм больше, чем субмикрокристаллический сульфид. Это значение в несколько раз превышает ошибку измерения периода решётки и потому может быть использована для анализа изменения состояния кристаллической решётки сульфида свинца при уменьшении размера его частиц. Рост периода решётки PbS при уменьшении размера частиц был обнаружен в [45] впервые.

Аппроксимация интенсивностей рефлексов позволила авторам [45] определить также среднеквадратичные смещения атомов свинца вблизи положений равновесия, соответствующих структуре $B1$. Для нанокристаллического порошка n-PbS они составили $\sqrt{\overline{u}^2_{Pb}} = 0,011 \pm 0,006$ нм, что на 3 пм больше, чем для более крупного субмикрокристаллического, в котором $\sqrt{\overline{u}^2_{Pb}} = 0,008 \pm 0,006$ нм. Из-за меньшего рассеяния рентгеновских лучей атомами серы, по сравнению с атомами свинца, среднеквадратичные смещения атомов серы определить не удалось. Большие среднеквадратичные смещения атомов в наночастицах, около 1% от периода кристаллической решётки, свидетельствуют о неравновесном состояния частиц. Увеличение смещений (на 30%) в наночастицах по сравнению с субмикрокристаллическими говорит о том, что малые частицы более неравновесны. Среднеквадратичные смещения атомов свинца, которые являются суммой динамических (тепловых) и статических смещений, для малых частиц также больше, поэтому можно говорить о согласии данных по микродеформации и среднеквадратичным смещениям атомов.

Определив дифракционным методом размер частиц химически осажденных сульфидов свинца, можно найти число частиц $N = 6m/(\pi D^3\rho)$, образовавшихся в 1 л гомогенного раствора (m — масса сульфида металла, осажденного из 1 литра раствора, ρ — плотность сульфида металла, $\langle D\rangle$ — диаметр осажденной частицы). Результаты

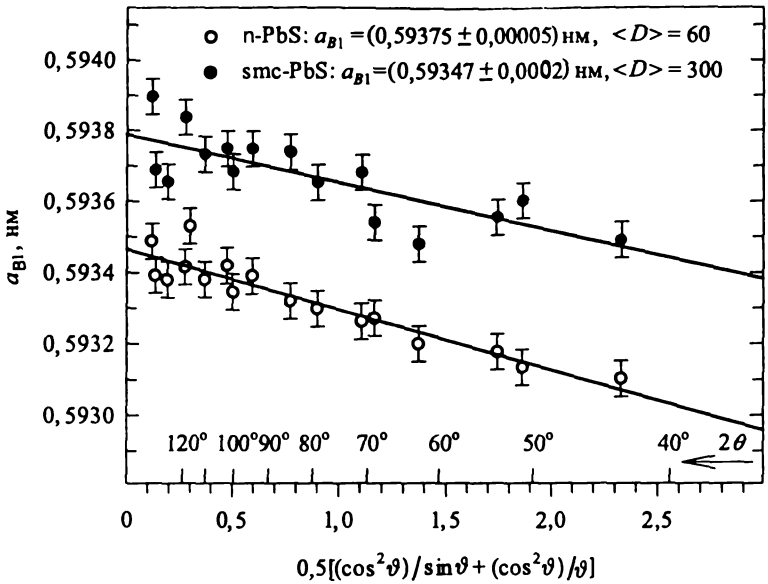


Рис. 3.13. Определение периода решётки a_{B1} субмикрокристаллического smc-PbS и нанокристаллического n-PbS сульфидов свинца [45] экстраполяцией на угол 90° с использованием функции $0,5[(\cos^2\vartheta)/\sin\vartheta + (\cos^2\vartheta)/\vartheta]$

определения среднего размера $\langle D\rangle$ частиц и их числа N в единице объёма приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Размер и число частиц, определенные дифракционным (I) и химическим (II) методами, химическое сродство A_{al} реакции, среднее расстояние R между зародышами в растворе [45]

	$\langle D\rangle$ (нм)		N (частица·л$^{-1}$)		A_{al} (кДж·моль$^{-1}$)	R (мкм)
	I	II	I	II		
Опыт 1	300±50	нет плёнки	$2,2\cdot10^{13}$	нет плёнки	37,5	4
Опыт 2	60±25	50±30	$1,4\cdot10^{15}$	$2,4\cdot10^{15}$	31,4	1

3.2.1. Химический способ оценки размера частиц. Оценить число и размер частиц образовавшегося сульфида можно из экспериментальных данных по кинетике гетерогенной реакции образования малорастворимого соединения в водном растворе. Для этого обычно используют уравнения, при выводе которых предполагают, что процесс начинается с образования некоторого числа зародышей, которое остается постоянным в течение всего процесса [57]. При химическом осаждении сульфида PbS из водных растворов тиокарбамида часть комплексной соли свинца и тиокарбамида расходуется на образование

и рост частиц PbS в объёме раствора. Скорость объёмного процесса w_v определяется [58] по уравнению

$$w_v = k_v x^{2/3} C_A C_B, \tag{3.29}$$

где C_A, C_B — текущие концентрации комплексной соли свинца и тиокарбамида $(NH_2)_2CS$ в момент времени $t > 0$; $C_{0,A}$ — начальная (в момент времени $t = 0$) концентрации комплексной соли свинца; $x = (C_{0,A} - C_A)$. Из определения величины x легко понять, что $x^{2/3}$ пропорциональна площади поверхности всех частиц PbS, зародившихся в единице объёма раствора.

Часть сульфида свинца идет на наращивание плёнки, формирующейся на поверхности твёрдой фазы, внесенной в реакционную смесь, и на стенках реакционного сосуда. Согласно [59], скорость поверхностного процесса можно выразить как

$$w_s = k_s s_{ad} C_A C_B = \frac{\Delta m}{M \Delta t V_r}, \tag{3.30}$$

где s_{ad} — площадь поверхности твёрдой фазы, введенной в реакционную смесь, отнесённая к объёму раствора (в опытах в качестве твёрдой фазы использовали стеклянные подложки); Δm — изменение массы сульфида свинца, осевшего на поверхности стеклянных подложек и на стенках реакционного сосуда за время Δt; M — молярная масса сульфида свинца; V_r — объём реакционной смеси. Концентрации всех компонентов в формуле (3.30) и далее измеряются в моль·л$^{-1}$.

Если s, V и N_{tot} — площадь поверхности, объём и число всех частиц, образовавшихся в реакционной смеси (растворе) объёмом V_r, то $s_v = s/V_r$, $V_v = V/V_r$ и $N = N_{tot}/V_r$ — площадь поверхности, объём и число частиц, приходящихся на единицу объёма раствора. Ясно, что величина s_v имеет размерность обратной длины, а величина V_v является безразмерной.

Суммарную скорость образования сульфида свинца в объёмном и поверхностном процессах можно представить в виде

$$w = w_v + w_s = k_v x^{2/3} C_A C_B + k_s s_{ad} C_A C_B = \\ = (k_v x^{2/3} + k_s s_{ad}) C_A C_B. \tag{3.31}$$

Из (3.31) следует, что произведения $k_v x^{2/3}$ и $k_s s_{ad}$ имеют одинаковую размерность. В опытах без введения стеклянных пластинок $k_s s_v = k_v x^{2/3}$, откуда

$$s_v = \left(\frac{k_v}{k_s}\right) x^{2/3}. \tag{3.32}$$

Для расчета s_v надо знать значения двух констант: константы скорости объёмного процесса k_v, протекающего на поверхности зародышевых частиц PbS, и константу скорости процесса на поверхности стеклянных пластинок и стенок реакционного сосуда k_s, т.е. кинетику скорости

роста плёнки PbS на твёрдой подложке. В соответствии с [58], значение k_v авторы [45] определяли по интегральной форме кинетического уравнения (3.29), а для расчета k_s было использовано уравнение (3.30). Объём V_v частиц, приходящихся на единицу объёма раствора, равен

$$V_v = \frac{xM}{\rho}, \tag{3.33}$$

где $M = 239,3$ г·моль$^{-1}$ и $\rho = 7,62$ г·см$^{-3}$ — молярная масса и плотность сульфида свинца.

Если принять, что все частицы являются сферическими и имеют одинаковый диаметр D, то $s_v = \pi D^2 N$ и $V_v = \pi D^3 N/6$. Отсюда следует, что $N = s_v/\pi D^2$ и $D = 6V_v/s_v$, или, с учётом (3.31) и (3.32),

$$N = \left(\frac{k_v}{k_s}\right)^3 \frac{\rho^2}{36\pi M^2}, \quad D = \frac{6x^{1/3}M}{\rho}\frac{k_s}{k_v}, \quad \text{или} \quad D = \left(\frac{6xM}{\pi\rho N}\right)^{1/3} \tag{3.34}$$

Расчет показал, что при получении нанокристаллического сульфида n-PbS константы скорости объёмного и поверхностного процессов равны $k_v = 16,7$ л$^{5/3}$·моль$^{-5/3}$·мин$^{-1}$ и $k_s = 2,6 \cdot 10^{-4}$л$^{4/3}$·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$, а в 1 л раствора образуется $N = 2,4 \cdot 10^{15}$ частиц. Средний размер частиц $\langle D \rangle$ нанокристаллического сульфида свинца n-PbS для степени превращения 100% (иначе говоря, $x = 0,005$ моль·л$^{-1}$, т. е. вся комплексная соль свинца, введенная в реакционную смесь, превратилась в сульфид свинца) составляет (50 ± 30) нм, т. е. практически совпадает с результатами рентгеноструктурного анализа. Определить химическим способом число и размер частиц можно лишь при таких условиях процесса синтеза, когда на подложке происходит формирование плёнки [59] (см. табл. 3.3). В условиях опыта 1 плёнка не образуется, поэтому определить размер частиц химическим способом не удалось.

Дифракционный метод позволил авторам [45] определить число монокристаллических частиц, полученных в единице объёма реакционной смеси, а химический метод дал информацию об истинном числе зародышей, образовавшихся в растворе. Поскольку количества частиц, определенные дифракционным и химическим методами (табл. 3.3), имеют один порядок, можно сделать вывод, что частицы сульфида свинца, образовавшиеся в объёме раствора при химическом осаждении, представляют собой монокристаллы, т. е. при росте частиц из каждого зародыша вырастает один монокристалл.

Зная число зародышей, образующихся в единице объёма раствора, можно рассчитать среднее расстояние R между ними по формуле $R = \left(6 \cdot 10^{-3}/\pi N\right)^{1/3} \approx 0,12N^{-1/3}$ [м], где N — число зародышей (частиц) в 1 литре раствора; $\pi R^3/6$ — объём сферы, приходящийся на один зародыш в растворе. Расчеты показали, что значение R для

нанокристаллического n-PbS в четыре раза меньше, чем для субмикрокристаллического smc-PbS и составляет ~ 1 мкм (табл. 3.3). Согласно [45], для дальнейшего уменьшения размера осажденных частиц следует увеличить число зародышей и уменьшить расстояние между образующимися зародышами до значений менее 1 мкм.

Как мы видим, дифракционные исследования, проиллюстрированные результатами [34, 45], помимо стандартной информации о кристаллической структуре, позволяют выявить тонкие детали микроструктуры.

В целом последовательность дифракционного эксперимента по определению размера зёрен (кристаллитов) сводится к следующему:

1) измерение дифракционного спектра эталонного вещества, численный анализ профиля дифракционных отражений, определение их ширины, построение экспериментальной зависимости ширины отражений от угла дифракции и расчет для нее аппроксимирующей функции разрешения дифрактометра;

2) измерение дифракционного спектра исследуемого вещества, численный анализ профиля дифракционных отражений и определение ширины отражений;

3) определение уширения отражений исследуемого вещества как функции угла дифракции;

4) выделение вкладов в уширение, обусловленных малым размером частиц, негомогенностью изучаемого вещества, деформационными искажениями решётки;

5) определение среднего размера зёрен (частиц, кристаллитов).

Из условия Вульфа–Брэгга легко показать, что $\Delta d_{hkl}/d_{hkl} = -\operatorname{ctg}(\vartheta_{hkl})\Delta\vartheta$; с другой стороны, $\Delta d_{hkl}/d_{hkl} = \Delta\lambda/\lambda$, поэтому $\Delta\lambda/\lambda = -\operatorname{ctg}(\vartheta)\Delta\vartheta$, откуда уширение $\beta_{hkl}(2\vartheta) = 2(\Delta\lambda/\lambda)\operatorname{tg}\vartheta_{hkl}$. Из полученного выражения можно найти максимальный размер кристаллитов, которые вызывают измеримое уширение линии, полагая, что минимальная ширина линии равна спектральной ширине, $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$. В этом случае уширение $\beta_{hkl} = 2 \cdot 10^{-3}\operatorname{tg}\vartheta_{hkl}$ и $\langle D\rangle = \lambda/(\beta_{hkl}\cos\vartheta_{hkl}) = 10^3\lambda/(2\operatorname{tg}\vartheta_{hkl}\cos\vartheta_{hkl}) = 10^3\lambda/(2\sin\vartheta_{hkl}) = 10^3 d_{hkl} \approx 200$–$300$ нм. Таким образом, с помощью дифракционного метода можно определять размер частиц менее 300 нм.

Для более точного измерения ширины линии лучше использовать отфильтрованное излучение с длиной волны λ_1, поскольку в этом случае форма линии более симметричная и простая для анализа, так как расщепление линии на дублеты отсутствует.

На рис. 3.14 изображены дифракционные отражения (111) от крупнозернистого карбида титана $TiC_{0.62}$ с размером зёрен около 5 мкм и от того же карбида титана, подвергнутого интенсивной пластической деформации методом кручения под давлением [60, 61]. Произошло

заметное уширение отражения, указывающее на измельчение зерна. Если пренебречь деформационным вкладом в уширение, то размер зерна в пластически деформированном карбиде титана будет равен примерно 40 нм.

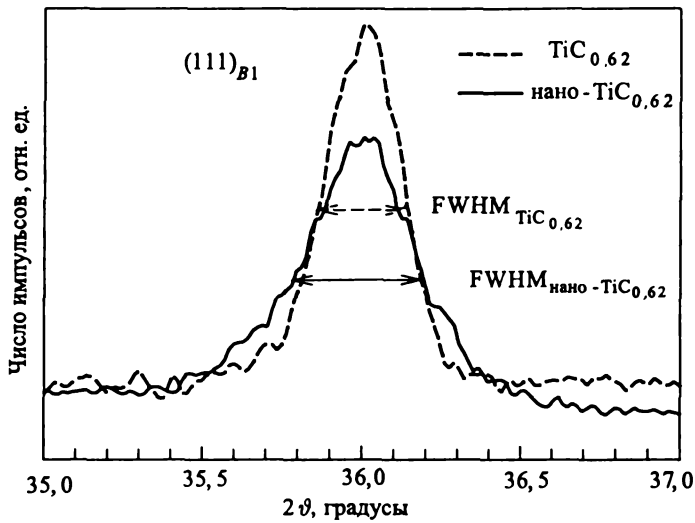


Рис. 3.14. Уширение дифракционного отражения $(111)_{B1}$ нанокристаллического карбида титана $TiC_{0.62}$, полученного интенсивной пластической деформацией крупнозернистого (с размером зёрен ~ 5 мкм) $TiC_{0.62}$ [60, 61]: отражения от нанокристаллического и крупнозернистого карбида титана $TiC_{0.62}$ показаны сплошной и пунктирной линиями, соответственно; FWHM — полная ширина отражения на половине высоты. Размер зёрен в нанокристаллическом $TiC_{0.62}$ составляет 30–50 нм (излучение $CuK\alpha_1$)

На рисунке 3.15 приведены рентгенограммы металлического никеля с размером зёрен около 2–10 мкм и компактированного нанокристаллического никеля с размером зёрен менее 20 нм. Ширина отражений для крупнозернистого никеля практически соответствует минимальной ширине, которую может измерить на дифрактометре; малая интенсивность отражения (111) обусловлена наличием текстуры. Видно, что переход к наносостоянию привел к очень существенному уширению дифракционных отражений.

Метод оценки среднего размера частиц по уширению дифракционных отражений можно применять к компактным и порошкообразным нанокристаллическим веществам.

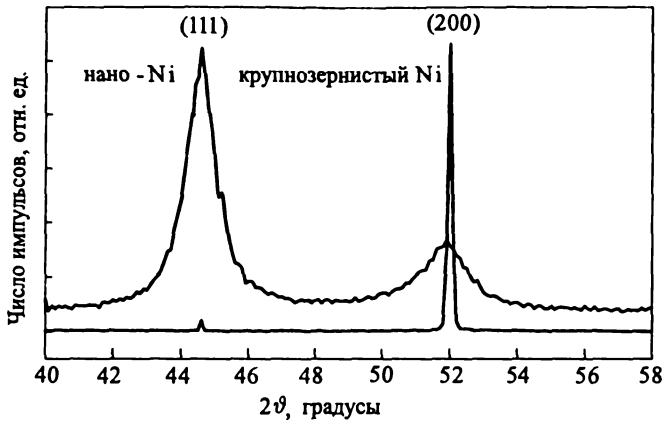


Рис. 3.15. Сравнение рентгенограмм крупнозернистого никеля Ni с размером зёрен 2–10 мкм и компактированного нанокристаллического никеля с размером зёрен $D < 20$ нм. Малая интенсивность отражения (111) крупнозернистого Ni обусловлена наличием текстуры. Дифракционные линии нанокристаллического Ni сильно уширены

3.3. Суперпарамагнетизм, седиментация, фотонная корреляционная спектроскопия, газовая адсорбция и газовая фильтрация

Для оценки размера наночастиц ферромагнитных веществ можно использовать магнитные измерения. В этом случае определение размера частиц связано с эффектом суперпарамагнетизма. Ферромагнитные материалы имеют доменную структуру, которая энергетически выгодна вследствие замыкания магнитных потоков внутри ферромагнетика. При уменьшении размера ферромагнитной частицы замыкание магнитных потоков внутри него оказывается все менее выгодным энергетически. При достижении некоторого критического размера D_c частицы становятся однодоменными и дальнейшее уменьшение их размера приводит к падению коэрцитивной силы до нуля вследствие перехода в суперпарамагнитное состояние. Для типичных ферромагнетиков с температурой Кюри 500–1000 К исчезновение ферромагнетизма и переход в суперпарамагнитное состояние возможны, когда размер частиц становится меньше 2–20 нм [62, 63].

Суперпарамагнетизм интересен не только как специфическое магнитное явление, но и как неразрушающий метод определения размеров, формы, концентрации и состава частиц выпадающей магнитной фазы, а также распределения частиц по размеру. Связь суперпарамагнетизма с размером ферромагнитных частиц более детально обсуждается далее, в разделе 4.4, где анализируются магнитные свойства изолированных наночастиц.

Как пример использования магнитных измерений для определения размера наночастиц можно упомянуть работы [64–67], в которых с учётом эффекта суперпарамагнетизма была изучена медь с распределенными в ней наночастицами Fe. В этих работах были измерены температурная и отжиговая зависимости магнитной восприимчивости исходной меди и меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации. Анализ этих зависимостей показал, что в результате интенсивной пластической деформации произошло выделение частиц железа, ранее растворённого в меди. Оказалось, что средний объём и размер выделившейся суперпарамагнитной частицы железа составляют $\sim 1,8 \cdot 10^{-20}$ см^3 и $\sim$3 нм, соответственно, а размер зёрен полученной субмикрокристаллической меди n-Cu равен 130–150 нм.

Определение размера частиц седиментационным методом (методом осаждения) основано на измерении времени, в течение которого частица, помещенная в жидкую среду с известной вязкостью η проходит фиксированное расстояние H. Другим вариантом метода является изучение распределения частиц по высоте. При весовой седиментации определяют массу осадка в зависимости от времени осаждения.

Частицы дисперсной фазы в гравитационном поле оседают, если их плотность больше плотности жидкой (газовой) среды, или всплывают, если их плотность меньше плотности жидкой среды. Следствием седиментации является возникновение градиента концентраций частиц по высоте, приводящего к диффузии, направленной в сторону меньшей концентрации.

Сравнение седиментационного I_{sed} и диффузионного I_{dif} потоков позволяет установить, какой из процессов преобладает в рассматриваемой системе.

Закон распределения частиц по высоте находят из равенства потоков диффузии и седиментации, т. е. из условия седиментационно-диффузионного равновесия $I_{\text{sed}} = I_{\text{dif}}$. Поток седиментации рассчитывают по уравнению

$$I_{\text{sed}} = u_{\text{sed}} n, \tag{3.35}$$

где $u_{\text{sed}} = H/t$ — линейная скорость седиментации; n — число частиц в единице объёма (частичная концентрация).

Условием равномерного движения частицы является равенство силы тяжести и силы трения, т. е. силы сопротивления жидкости (или газа) движению тела в ней. Величину силы трения определяет вязкость среды. При малой скорости движения $u_{\text{sed}} = H/t$ и малом размере тела сила сопротивления движению тела со средним размером R описывается известной формулой Стокса:

$$F = \frac{4\pi}{\alpha}\eta R u_{\text{sed}} = \frac{4\pi}{\alpha}\eta R \frac{H}{t}, \tag{3.36}$$

или (через объём $v \sim R^3$)

$$F = \frac{4\pi}{\alpha}\eta v^{1/3}\frac{H}{t}. \tag{3.37}$$

Для шарообразных тел $\alpha = 2/3$, в других случаях этот коэффициент, зависящий от формы частицы, имеет иное значение. На падающее тело кроме силы сопротивления действует сила тяжести $P = mg = v\rho g$, где g — ускорение свободного падения, а масса тела m равна произведению объёма v на плотность ρ. Для уточнения расчета вводится поправка на выталкивающую силу Архимеда; тогда сила, под действием которой тело падает в данной среде (жидкости или газе), равна

$$F_d = P - v\rho_m = vg(\rho - \rho_m), \tag{3.38}$$

где ρ_m — плотность среды. При установившейся скорости движения из равенства силы падения F_d и силы сопротивления падению F можно легко найти объём и усреднённый размер падающего тела:

$$\frac{4\pi}{\alpha}\eta v^{1/3}\frac{H}{t} = vg(\rho - \rho_m), \tag{3.39}$$

откуда

$$v = \left[\frac{(4\pi/\alpha)\eta H}{g(\rho - \rho_m)t}\right]^{3/2} \tag{3.40}$$

и

$$R \sim \sqrt{\frac{(4\pi/\alpha)\eta H}{g(\rho - \rho_m)t}} \sim \sqrt{\frac{k}{t}}, \tag{3.41}$$

Для сферической частицы $F = 6\pi\eta RH/t$ и $F_d = vg(\rho - \rho_m) = (4/3)\pi R^3 g(\rho - \rho_m)$, поэтому из равенства $F = F_d$ следует, что

$$R = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho - \rho_m)t}}. \tag{3.42}$$

Скорость седиментации сферических частиц равна

$$u_{\text{sed}} = \frac{mg}{6\pi\eta R}\frac{\rho - \rho_m}{\rho}, \tag{3.43}$$

где m — масса частицы.

Диффузионный поток рассчитывают по уравнению Фика:

$$I_{\text{dif}} = -\frac{k_B T}{6\pi\eta R}\frac{dn}{dH}, \tag{3.44}$$

где dn/dH — градиент концентрации по высоте. С учётом (3.35), (3.43) и (3.44) из условия $I_{\text{sed}} = I_{\text{dif}}$ получим математическое выражение седиментационно-диффузионного равновесия сферических частиц, известное как уравнение Лапласа–Перрена:

$$\ln\frac{n_0}{n} = \frac{mgH}{k_B T}\frac{\rho - \rho_m}{\rho}, \tag{3.45}$$

где n и n_0 — число частиц на высоте H и на исходном уровне, соответственно. Уравнение (3.45) является частным случаем распределения Больцмана с учётом поправки на выталкивающую силу Архимеда.

Уравнения (3.36), (3.41) и (3.42) справедливы лишь для твёрдых частиц, движущихся равномерно и с небольшой скоростью в среде, которую можно считать бесконечной в сравнении с падающей частицей. Расстояние между частицами должно быть достаточно велико, чтобы избежать взаимодействия между ними.

Таким образом, в седиментационном методе размер падающей частицы обратно пропорционален времени прохождения ею фиксированного пути. При фотоседиментации скорость осаждения частиц определяют по скорости изменения оптической плотности суспензии порошка. В современных седиментографах прохождение частиц и их количество фиксируется с помощью лазерного излучения. Этим способом определяют не только размер отдельных частиц, но и распределение частиц по размеру, т. е. дисперсию размера частиц. Концентрация частиц в жидкости обычно не превышает 1 %. Для седиментации используют, как правило, водные растворы спиртов, органические масла и другие органические жидкости в разном сочетании.

Недостатком седиментационного метода является невозможность измерять размеры очень малых (менее 50 нм) частиц. Кроме того, для достижения высокой точности измерения нужно, чтобы поверхность частицы хорошо смачивалась жидкостью; при плохом смачивании сила поверхностного натяжения будет удерживать малые частицы на поверхности, а более крупные частицы будут окружены газовой оболочкой. Необходимо также избегать слипания отдельных частиц, что может существенно исказить результат. Подробное описание различных вариантов седиментации можно найти в монографии [68].

Эффективный метод определения размеров малых частиц основан на использовании броуновского движения [69], с одной стороны, и анализе спектрального состава света, рассеянного суспензией или коллоидным раствором, с другой стороны. Основателем этого метода определения размеров малых частиц следует считать А. Эйнштейна. Действительно, его первая статья [70] из цикла работ по теории броуновского движения [70–73] носит название "Новое определение размеров молекул". Интересно, что именно эта работа является диссертацией Эйнштейна на соискание степени доктора философии. Она была представлена к защите в 1905 году на естественно-математическую секцию высшего философского факультета Цюрихского университета. Почти одновременно и независимо от Эйнштейна теорию броуновского движения разработал польский ученый М. Смолуховский [74].

Размер малых частиц можно измерить, используя известную формулу Эйнштейна, описывающую броуновское движение сферических частиц в жидкости:

$$R = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{\mathrm{dif}}}, \tag{3.46}$$

где η — сдвиговая вязкость жидкости, D_{dif} — коэффициент диффузии броуновских частиц. При известной вязкости жидкости для определения радиуса R частиц необходимо знать коэффициент диффузии D_{dif}.

Коэффициент диффузии броуновских частиц находят, измеряя полную ширину FWHM несмещенной (центральной) компоненты в спектре рассеянного света с помощью спектрометра оптического смешения [75]:

$$\mathrm{FWHM} = 2D_{\mathrm{dif}}K^2, \tag{3.47}$$

где FWHM — полная ширина спектральной линии на половине высоты, K — изменение волнового вектора при рассеянии света. Этот метод определения размера малых частиц известен как фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС) [76–79].

Основой фотонной корреляционной спектроскопии является анализ спектрального состава света, рассеянного исследуемым образцом. Фотонная корреляционная спектроскопия широко применяется для измерения размеров субмикрокристаллических и наноразмерных частиц в прозрачных суспензиях и коллоидных системах. Для измерений используется излучение He-Ne лазера с длиной волны $\lambda = 633$ нм, мощность лазера — до 10 мВт. Световое излучение фокусируется в центре кюветы, содержащей жидкость с образцом (суспензию). Кювета помещается в термостат для стабилизации температуры. Рассеянный свет под заданным углом ϑ принимается фотоумножителем, после чего многоканальный коррелятор измеряет автокорреляционную функцию $G(\tau)$ рассеянного света. Аппроксимация автокорреляционной функции экспоненциальной зависимостью позволяет определить ширину спектральной линии и далее найти коэффициент диффузии и размер частиц. Увеличение мощности излучения лазера приводит к повышению точности и ускорению измерений.

Промышленные анализаторы размера частиц, использующие метод ФКС, проводят измерения под несколькими углами и позволяют определять размер частиц в интервале от 3 нм до 3 мкм, а также распределение частиц по размеру.

Для определения размеров малых частиц в коллоидных растворах и суспензиях можно использовать также разделение частиц по массе с помощью ультрацентрифуги. Метод разделения малых частиц с помощью центробежной силы в ультрацентрифуге был разработан шведским ученым Т. Сведбергом [80]. Если плотность частиц известна, то измерив массу частицы, можно легко найти её объём и линейный размер.

Газово-адсорбционный метод позволяет определить удельную поверхность порошка и по ней оценить средний размер частиц. Для очистки поверхности порошка от ранее адсорбированных веществ его предварительно прогревают в вакууме при давлении ниже 10^{-3} Па (в случае статических методов) или в токе инертного газа (если применяют газохроматографические методы). Затем через подготовленный порошок в специальной камере при температуре жидкого азота пропускают азот, криптон, аргон, гелий или аргоно-гелиевую смесь. Поверхность порошка начинает адсорбировать газ, и его давление p

уменьшается. Спустя некоторое время давление p становится равновесным (постоянным при заданной температуре измерения). Зная свободный объём сосуда, в котором находится порошок, можно по величине уменьшения давления рассчитать количество адсорбированного газа. Такой статический метод исследования адсорбции называют объёмным. В весовых методах величину адсорбции при данном давлении p определяют по увеличению массы адсорбента в результате адсорбции газа поверхностью. В другом варианте насыщенный газом порошок нагревают для удаления всего адсорбата и по изменению объёма или массы определяют количество поглощенного газа. Полагая, что на поверхности частиц атомы (молекулы) газа образуют монослой, по значению объёма или массы поглощенного газа находят общую площадь поверхности частиц и удельную (в единицах площади на единицу массы — обычно, в $м^2 \cdot г^{-1}$) поверхность порошка. Например, в нормальных условиях $1\,см^3$ аргона, адсорбированного в виде моноатомного слоя, занимает площадь, равную $4{,}73\,м^2$. Для более точного определения удельной поверхности в результате непосредственных измерений получают зависимость количества адсорбированного вещества a от давления p при постоянной температуре, т. е. изотерму адсорбции. Определение параметров изотермы адсорбции позволяет найти удельную поверхность.

Простейшее описания изотермы адсорбции дает модель Ленгмюра, основанная на трех предположениях: поверхность адсорбента однородна, то есть теплота адсорбции на разных участках поверхности одинакова; теплота адсорбции не зависит от присутствия других адсорбированных молекул, поэтому взаимодействием адсорбированных молекул между собой можно пренебречь; на одном центре адсорбируется только одна молекула, т. е. молекулы адсорбированного газа образуют монослой. В этом случае максимальная адсорбция, которую обозначают как a_m, наблюдается при плотной упаковке адсорбированных молекул на поверхности в слое толщиной в одну молекулу. Модель локализованной мономолекулярной адсорбции приводит к уравнению изотермы Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp}, \tag{3.48}$$

где K — адсорбционный коэффициент. В области малых давлений уравнение Ленгмюра переходит в уравнение изотермы Генри: $a = K_H \times \times p$, где $K_H = Ka_m$.

Удельная поверхность S_{sp} адсорбента пропорциональна величине a_m и определяется как

$$S_{sp} = a_m N_A \omega, \tag{3.49}$$

где N_A — число Авогадро, ω — площадь, которую занимает одна молекула в плотном монослое (например, для азота или криптона ω равна 0,16 и $0{,}20\,нм^2$, соответственно [81]).

В настоящее время для обработки экспериментальных изотерм с целью определения величины S используют более надежное уравнение

БЭТ, полученное в теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера. Теория БЭТ основана на модели адсорбционного процесса, предложенной Ленгмюром, но в ней учтена возможность адсорбции не только на первом, но и на втором, третьем и последующих слоях уже адсорбированных молекул, т. е. возможность полимолекулярной адсорбции. В теории БЭТ изотерма адсорбции газа описывается уравнением

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C}\frac{p}{p_0}, \tag{3.50}$$

где $C = g\exp\{(q-q_L)/RT\}$ — постоянная для данной адсорбционной системы, непосредственно связанная с теплотой и энтропией адсорбции; q и q_L — теплота адсорбции и теплота конденсации адсорбата; $g \approx 1$ — статистический множитель; p_0 — давление насыщенного пара адсорбируемого газа. При $C \gg 1$ и небольших значениях давления p уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра. Изотермы адсорбции измеряют при температуре жидкого азота 77 К. Для мелких порошков с удельной поверхностью от 10 до 500 $м^2 \cdot г^{-1}$ масса пробы в методах газовой адсорбции составляет от 0,2 до 0,02 г.

Если предположить, что все частицы имеют одинаковые размер и форму, то можно получить простое соотношение между удельной поверхностью S_{sp} и линейным размером R частиц. Например, если шарообразная частица имеет массу $m = (4\pi/3)R^3\rho$ и площадь поверхности $s = 4\pi R^2$, то её удельная поверхность

$$S_{sp} = \frac{s}{m} = \frac{3}{\rho R}. \tag{3.51}$$

Таким образом, чем больше удельная поверхность, тем меньше размер частиц. Если из каких-либо соображений известна функция, описывающая распределение частиц по размеру, то по величине удельной поверхности можно с учётом дисперсии установить размер частиц.

Удельную поверхность порошков можно измерять методом фильтрации разреженного газа [82–84]. Теоретические основы метода разработаны Б. В. Дерягиным. В этом методе определяют удельную поверхность единицы объёма S_{VT} твёрдого вещества, присутствующего в пористой среде, которая связана с удельной поверхностью S_{sp} единицы массы вещества простым соотношением $S_{VT} = \rho S_{sp}$. Метод основан на измерении сопротивления, которое испытывает газ при прохождении через слой порошка, или (более точно) на измерении эффективного коэффициента кнудсеновской диффузии D^*_{Kn} рабочего газа, который обратно пропорционален S_{VT}:

$$D^*_{Kn} = \frac{12}{13}\frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)S_{VT}}\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}. \tag{3.52}$$

В (3.52) $\varepsilon = (\rho - \rho_p)/\rho$ — пористость слоя порошка; ρ и ρ_p — плотность вещества и насыпная плотность порошка, соответственно;

M — молярная масса газа; T — температура. Коэффициент диффузии D^*_{Kn} определяется из уравнения фильтрации:

$$D^*_{Kn} = \frac{QRTh}{F_p \Delta p}, \tag{3.53}$$

где Q — поток газа в молях в единицу времени; h и F_p — высота и площадь слоя порошка, соответственно; Δp — перепад давления газа на слое порошка. Насыпная плотность порошка $\rho_p = m/F_p h$, где m — масса порошка. С учётом (3.52) и (3.53)

$$S_{VT} = \frac{12}{13}\left(\frac{8}{\pi RTM}\right)^{1/2} \frac{F_p^2 \varepsilon^2 \rho}{mQ} \Delta p. \tag{3.54}$$

Фильтрационный метод применим для измерения удельной поверхности порошков со средним размером более 100 нм.

Описанные методы определения размера наночастиц являются наиболее распространенными.

Литература к главе 3

1. *Knoll M., Ruska E.* Das Elektronenmikroscop. // Z. Physik. 1932. Bd.78. №5–6. S.318–339.

2. *Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E.* Surface studies by scanning tunneling microscopy. // Phys. Rev. Lett. 1982. V.49. №1. P.57–61.

3. *Harris L., Jeffries D., Siegel B.M.* An electron microscopy study of gold smoke deposits. // Appl. Phys. 1948. V.19. №8. P.791–794.

4. *Hirch P.B., Howie A., Nicholson R.B. et al.* Electron Microscopy of Thin Crystals. – Huntington, New York: Krieger Publ. Co., 1977. – 453 p.

5. *Tomas G., Goringe M.J.* Transmission Electron Microscopy of Materials. – New York: Wiley, 1990. – 404 p.

6. *Spence J.C.H.* High-Resolution Electron Microscopy. – Oxford: Clarendon Press, 1981 (3rd edition). – 400 p.

7. *Shindo D., Hiraga K.* High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science. – Tokyo: Springer, 1998. – 190 p.

8. *Schmid G.* Chemical synthesis of large metal clusters and their properties. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №1–4. P.15.

9. *Sakka Y., Ohno S.* Hydrogen sorption-desorption characteristics of mixed and composite Ni-TiN nanopartices. // Nanostruct. Mater. 1996. V.7. №3. P.341–353.

10. *Гусев А.И., Тулин А.А., Липатников В.Н., Ремпель А.А.* Наноструктура дисперсного и компактного нестехиометрического карбида ванадия. // Журн. общ. химии. 2002. Т.72. №7. С.1067-1076.

11. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т.69. №6. С.436–442.

12. *El-Eskandarany M.S., Omori M., Kamiyama T. et al.* Mechanically induced carbonization for formation of nanocrystalline TiC alloy. // Sci. Reports of Res. Inst. Tohoku Univ. (Sendai, Japan). 1997. V.43. №2. P.181.

13. *Штанский Д. В.* Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях. // Российск. хим. журн. 2002. Т. 46. №5. С. 81–89.

14. *Binnig G., Quate C. F., Gerber H.* Atomic force microscope. // Phys. Rev.Lett. 1986. V. 56. №9. P. 930–933.

15. *Суслов А. А., Чижик С. А.* Сканирующие зондовые микроскопы. // Материалы, технологии, инструменты. 1997. Т. 2. №3. С. 78–89.

16. *Wiesendanger R.* Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 659 p.

17. Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy 3. Eds. *S. H. Cohen, M. L. Lightbody.* – Dordrecht: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. – 218 p.

18. *Goldstein J., Newbury D. E., Joy D. C. et al.* Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Third edition. – Dordrecht: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. – 586 p.

19. *Patanè A., Polimeni A., Eaves L. et al.* Modulation of the luminescence spectra of InAs self-assembled quantum dots by resonant tunneling through a quantum well. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. №20. P. 13595–13598.

20. *Seegopaul P., McCandlish L. E., Shinneman F. M.* Production capability and powder processing methods for nanostructured WC-Co powder. // Intern. J. Refr. Met. and Hard Mater. 1997. V. 15. №1–3. P. 133–138.

21. *Scherrer P.* Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachr. // Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1918. Bd. 2. S. 98–100.

22. *Seljkow N.* Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von fein-kristallinischem Bau. // Z. Physik. 1925. Bd. 31. №5–6. S.439–444.

23. *Кривоглаз М. А.*Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 336 с.

24. *Ремпель А. А., Гусев А. И.* Получение и оценка гомогенности сильно нестехиометрических неупорядоченных и упорядоченных карбидов. // ФТТ. 2000. Т. 42. №7. С. 1243–1249.

25. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твёрдом теле. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 580 с.

26. *Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A.* Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. – Berlin–Heidelberg: Springer, 2001. – 607 p.

27. *Ремпель А. А., Ремпель С. В., Гусев А. И.* Количественная оценка степени гомогенности нестехиометрических соединений. // Докл. РАН. 1999. Т. 369. №4. С. 486–490.

28. *Cullity B. D.* Elements of X-ray Diffraction. – London: Addison-Wesley Publ., 1978. – 555 p.

29. *Warren B. E., Averbach B. L., Roberts B. W.* Atomic size effect in the X-ray scattering by alloys. // Appl. Phys. 1951. V. 22. №12. P. 1493–1496.

30. *Klug H. P., Alexander L. E.* X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. – New York: Wiley, 1954. – 491 p. (Second edition: X-ray Diffraction Procedures – New York: Wiley, 1974)

31. *Warren B. E.* X-Ray Diffraction. – New York: Dower Publications, 1990. – 381 p.

32. Defect and Microstructure Analysis by Diffraction (Intern. Union Crystallogr., Monographs on Crystallography. V. 10) Eds. *R. L. Snyder, J. Fiala, H. Bunge.* – New York, Oxford University Press, 1999 – 808 p.

33. *Шевченко В. Я., Мадисон А. Е., Смолин Ю. И.* Особенности дифракции на наночастицах. // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. № 5. С. 465–476.

34. *Гусев А. И., Ремпель С. В.* Рентгеновское исследование наноструктуры распадающихся твёрдых растворов $(ZrC)_{1-x}(NbC)_x$. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 1. С. 49–53.

35. *Ремпель С. В., Гусев А. И.* Фазовые равновесия в тройной системе Zr–Nb–C. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1553–1559.

36. *Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

37. *James R. W.* The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays. – London: G. Bell & Sons Ltd., 1954. – 624 p.

38. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.

39. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.

40. *Alivisatos A. P.* Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots. // Science. 1996. V. 271. № 5251. P. 933–937.

41. *Klein D. L., Roth R., Lim A. K. L. et al.* A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. // Nature 1997. V. 389. № 6652. P. 699–701.

42. *Kouwenhoven L. P., McEuen P. L.* Single electron transport through a quantum dot. // Nanotechnology. Ed. *G. Timp.* Berlin–Heidelberg–New York: Springer, 1999. P. 471–536.

43. *Wise F. W.* Lead salt quantum dots: The limit of strong quantum confinement. // Accounts of Chemical Research. 2000. V. 33. No. 11. P. 773–780.

44. *Kang I., Wise F. W.* Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots. // J. Amer. Opt. Soc. 1997. V. 14. № 7. P. 1632–1646.

45. *Белова Н. С., Ремпель А. А.* Синтез наночастиц сульфида свинца PbS и определение их размера методом рентгенографии. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 1. С. 7–14.

46. *Хайрутдинов Р. Ф.* Химия полупроводниковых наночастиц. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 125–139.

47. *Китаев Г. А., Больщикова Т. П., Фофанов Г. М. и др.* Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевиной из водных растворов. // Кинетика и механизм образования твёрдой фазы. – Свердловск: УПИ, 1968. С. 113–126.

48. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. – London–NewYork: Longmans, Green & Co, 1962. – 543 p.

49. *Батлер Д. Н.* Ионные равновесия. – Л.: Химия, 1973. – 446 с.

50. *Noda Y., Ohba S., Sato S., Saito Y.* Charge distribution and atomic thermal vibration in lead chalcogenide crystals. // Acta Crystallogr. B. 1983. V. 39. № 3. P. 312–317.

51. *Rietveld H. M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. № 2. P. 65–71.

52. *Hall W. H.* X-ray line broadening in metals. // Proc. Phys. Soc. London. 1949. Sect. A. V. 62, part 11. № 359A. P. 741–743.

53. *Hall W. H., Williamson G. K.* The diffraction pattern of cold worked metals: I. The nature of extinction. // Proc. Phys. Soc. London. 1951. Sect. B. V. 64, part 11. №383 B. P. 937–946.

54. *Williamson G. K., Hall W. H.* X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. // Act. Metal. 1953. Vol. 1. No. 1. P. 22–31.

55. *Nelson J. B., Riley D. P.* An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals. // Proc. Phys. Soc. London. 1945. V. 57, part 3. №321. P. 160–177.

56. *Azároff L. V., Buerger M. J.* The Powder Method of X-Ray Crystallography. – NewYork-Toronto-London: McGraw-Hill, 1958. – 342 p.

57. *Delmon B.* Introduction à la Cinétique Hétérogène. – Paris: Editions Technip, 1969. – 716 p.

58. *Урицкая А. А., Китаев Г. А., Белова Н. С.* Исследование кинетики осаждения сульфида кадмия из водных растворов тиомочевины. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. №5. С. 864–865.

59. *Китаев Г. А., Хворенкова А. Ж.* Кинетика процесса образования селенида свинца в водных растворах селеносульфата натрия. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. №9. С. 1440–1443.

60. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Мулюков Р. Р.* Получение нанокристаллического карбида титана методом интенсивной пластической деформации. // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. Материалы межрегиональной конф. 17–19 декабря 1996 г.. Под ред. *В. Е. Редькина.* – Красноярск: КГТУ, 1996. С. 131–132.

61. *Гусев А. И.* Фазовые равновесия, фазы и соединения системы Ti–C. // Успехи химии. 2002. Т. 71. №6. С. 507–532.

62. *Kneller E.* Ferromagnetismus. – Berlin–Göttingen–Heidelberg: Springer Verlag, 1962. – 580 S.

63. *Вонсовский С. В.* Магнетизм. – М.: Наука, 1971. 1032 с.

64. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З. Мулюков Р. Р.* Примесный суперпарамагнетизм в пластически деформированной меди. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. №6. С. 750–754.

65. *Rempel A. A., Nazarova S. Z.* Magnetic properties of iron nanoparticles in submicrocrystalline copper. // Advances in Nanocrystallization. Proc. Euroconference on Nanocrystallization and Workshop on Bulk Metallic Glasses (Grenoble, France, April 21–24, 1998). Ed. *A. R. Yavari.* // Materials Science Forum. 1999. V. 307. P. 217–222. – Switzerland: Trans Tech Publications // J. Metastable and Nanocrystalline Materials. 1999. V. 1. P. 217–222.

66. *Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I.* Intrinsic and extrinsic defects in palladium and copper after severe plastic deformation. // Структура и свойства нанокристаллических материалов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 265–278.

67. *Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I.* Iron nanopatricles in severe-plastic-deformed copper. // J. Nanoparticle Researh. 1999. V. 1. №4. P. 485–490.

68. *Bernhardt C.* Particle Size Analysis. Classification and Sedimentation Methods. – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. – 448 p.

69. *Brown R* A brief account of microscopical observations made in the months on June, July, and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. // Phil. Mag. 1828. V. 4. P. 161–173.

70. *Einstein A.* Eine neue Bestimmung der Moleküldimen- sionen. Inaugural Dissertation. Zürich Universität. – Bern: Buchdruck. K. J. Wyss, 1905. 28 p.; // Ann. Physik. 1906. Bd. 19. S. 289–306.

71. *Einstein A.* Über die von der molekularkinetischen Theorie de Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. // Ann. Physik. 1905. Bd. 17. S. 549–560.

72. *Einstein A.* Zur Theorie der Brownschen Bewegung. // Ann. Physik. 1906. Bd. 19. S. 371-381.

73. *Einstein A.* Elementare Theorie der Brownschen Bewegung. // Z. Elektrochem. 1908. Bd. 14. S. 235–239.

74. *Smoluchowski M.* Zur kinetischen Theorie der Molekularbewegungen und der Suspensionen. // Z. Physik. 1906. Bd. 21. S. 756–780.

75. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. Под ред. *Г. Камминса, Э. Р. Пайка.* – М.: Наука, 1978. – 584 с.

76. *Анисимов М. А., Кияченко Ю. Ф., Николаенко Г. Л., Юдин И. К.* Измерение вязкости жидкостей и размеров взвешенных частиц методом корреляционной спектроскопии оптического смешения. // Инж.-физ. журн. 1980. Т. 38. № 4. С. 651–655.

77. Measurement of Suspended Particles by Quasi-Elastic Light Scattering. Ed. *B. E. Dahneke.* // New York: John Wiley, 1983. – 584 p.

78. Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy. Eds. *E. R. Pike, J. B. Abbiss.* – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. – 470 p.

79. *Yudin I. K., Nikolaenko G. L., Kosov V. I., et al.* A compact photon-correlation spectrometer for research and education. // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. № 10. P. 1237–1248.

80. *Svedberg T.* Colloid Chemistry: Wiskonsin Lectures. – New York: Chemical Catalog Comp., 1924. – 265 p.

81. *Greg S. J., Sing K. S. W.* Surface Area and Porosity. 2nd ed. – New York–London: Acad. Press, 1982. – 464 p.

82. *Дерягин Б. В., Крылова В. И., Фридлянд П. М.* Новые методы измерения удельной поверхности и удельной адсорбции. // ЖФХ. 1950. Т. 24. № 11. С. 1371–1382.

83. *Внуков С. П., Дерягин Б. В., Федосеев Д. В.* Определение удельной поверхности порошков методом фильтрации разреженного газа. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 3. С. 410–420.

84. *Внуков С. П., Тытик Д. Л., Федосеев Д. В.* Измерение удельной поверхности ультрадисперсных порошков методом фильтрации разреженного воздуха. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 4. С. 784–785.

Глава 4

СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Изучению физических свойств малых атомных агрегаций, называемых в литературе кластерами, малыми частицами, изолированными нанокристаллами, посвящено большое число оригинальных экспериментальных работ, результаты которых обобщены в ряде детальных обзоров и монографий [1–12]. Это позволяет ограничить данный раздел обсуждением лишь тех размерных эффектов, которые наблюдаются на структуре наночастиц и связаны с ней, а также некоторых новых экспериментальных результатов последних лет.

4.1. Структурные и фазовые превращения

Как уже отмечалось, развитая поверхность изолированных наночастиц дает большой вклад в их свойства. Неаддитивность термодинамических функций, связанная с вкладом границ раздела фаз и учитываемая введением поверхностной энергии, 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 поверхностной энергии $F_s = \oint \sigma(\mathbf{n})ds$ (где $\sigma(\mathbf{n})$ — поверхностное натяжение, зависящее от направления единичного вектора $\mathbf{n}$, нормального к поверхности) в свободную энергию $F = F_v + F_s$ (F_v — объёмный вклад) увеличивается. Если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива фаза 1, т. е. $F_v^{(1)} < F_v^{(2)}$, то при уменьшении размера с учётом F_s может оказаться, что

$$F_v^{(2)} + F_s^{(2)} \leqslant F_v^{(1)} + F_s^{(1)}, \tag{4.1}$$

и при достаточно малых размерах частицы устойчивой будет фаза 2.

Поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объёмной энергией. Поэтому из условия (4.1) 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 крупно-

зернистым массивным образцом. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому для нанокристаллических частиц наиболее предпочтительны гранецентрированная кубическая (ГЦК) или гексагональная плотно-упакованная (ГПУ) структуры [1, 2], что и наблюдается экспериментально. Так, электронографическое 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 объёмноцентрированную (ОЦК) решётку. В наночастицах бериллия и висмута найдены кубические фазы, хотя в массивном состоянии эти элементы имеют ГПУ решётку [14]. Массивные кристаллические образцы гадолиния, тербия и гольмия имеют ГПУ структуру. Авторы [15, 16], изучившие 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 растёт 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]. В обзоре [12] отмечено, что уменьшение поверхностной энергии частицы может происходить не только путем полного изменения её кристаллической структуры, но и при некоторой деформации структуры — например, малые частицы могут иметь множественно двойниковую структуру, которая в массивных образцах существует только как метастабильная.

Особо следует остановиться на структуре кластеров — частиц, содержащих менее $2 \cdot 10^3$ атомов (гигантские кластеры могут содержать до 20 тысяч атомов). Отличительной чертой кластеров является немонотонная зависимость свойств от количества атомов в кластере. В нанокристаллических дисперсных и объёмных материалах такая зависимость свойств отсутствует, но появляется зависимость свойств от размера частиц (зёрен, кристаллитов). Кластер представляет собой группу из небольшого (счетного) и, в общем случае, переменного числа взаимодействующих атомов, ионов или молекул (рис. 4.1). Минимальное число атомов в кластере равно двум. Верхней границе кластера соответствует такое число атомов, когда добавление еще одного атома уже не изменяет свойства кластера. С химической точки зрения большая часть изменений заканчивается, когда число атомов в группе достигает 1–2 тысячи.

Теоретические расчеты показали, что наряду с ГЦК структурой, характерной для масссивного кристалла, кластеры могут иметь кристаллографическую симметрию, для которой характерны оси симметрии

5-го порядка [18–21]. При моделировании структуры малоатомных кластеров учитывают две основные посылки.

1. Кластеры должны иметь плотную упаковку и должны быть построены из простейших стабильных атомных конфигураций; относительная доля тетраэдров (наименьшей по объёму стабильной атомной конфигурации) среди всех атомных конфигураций кластера должна быть как можно больше.

2. Кластеры должны быть энергетически устойчивы. В качестве структурных элементов кластеров обычно рассматривают тетраэдр, октаэдр, куб, кубооктаэдр, пентагональная пирамиду, икосаэдр et al. Наименьший устойчивый кластер с осью симметрии 5-го порядка содержит семь атомов и имеет форму пентагональной бипирамиды, следующая устойчивая конфигурация с осями симметрии 5-го порядка — кластер в форме икосаэдра из 13 атомов (рис. 4.1).

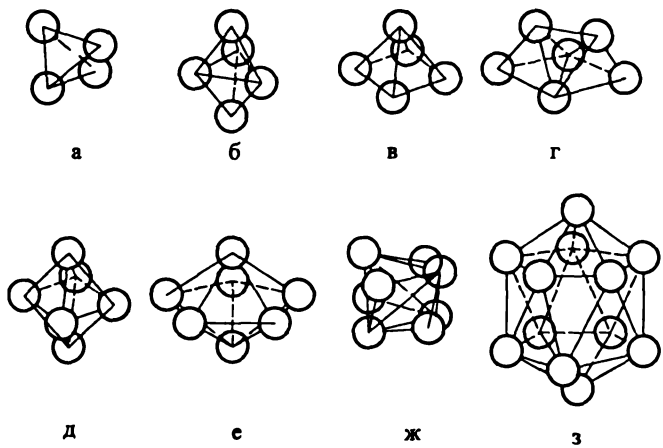


Рис. 4.1. Наименьшие кластеры, состоящие из n атомов: а — тетраэдр ($n = 4$); б — тригональная бипирамида ($n = 5$) как сочение двух тетраэдров; в — квадратная пирамида ($n = 5$); г — трипирамида ($n = 6$), образованная тремя тетраэдрами; д — октаэдр ($n = 6$); е — пентагональная бипирамида ($n = 7$) — наименьший устойчивый кластер с осью симметрии 5-го порядка; ж — звездообразный тетраэдр ($n = 8$) образован пятью тетраэдрами — к каждой из 4 граней центрального тетраэдра присоединен еще один тетраэдр; з — икосаэдр ($n = 13$) содержит центральный атом, окруженный 12 атомами, объединенными в 20 равносторонних треугольников, и имеет шесть осей симметрии 5-го порядка. Все кластеры представляют собой различные сочетания группировок из трех атомов, в которых атомы расположены на равных расстояниях друг от друга и образуют равносторонний треугольник

Устойчивые конфигурации (изомеры) кластера определяются теми координатами составляющих его n атомов, которые соответствуют минимумам поверхности потенциальной энергии в $(3n - 6)$-мерном пространстве. Кластеры с $n > 10$ имеют десятки и даже сотни изомеров

[21]. Рассмотрение относительной стабильности разных структурных модификаций показало, что для кластеров, содержащих менее 150–300 атомов, наиболее стабильными должны быть икосаэдрические формы. Существование стабильных икосаэдрических частиц металлов размером менее 10 нм подтверждено многочисленными экспериментами, обобщенными в монографиях [4, 5]. Наименьший икосаэдр содержит 13 атомов, двенадцать из которых располагаются на равных расстояниях вокруг центрального атома. Икосаэдр из 13 атомов можно представить как фигуру, составленную из 20 идентичных тетраэдров, имеющих общую вершину и соединенных друг с другом общими гранями, которые являются плоскостями двойникования. В икосаэдрических группировках каждый k-й атомный слой содержит $(10k^2 + 2)$ атома, а общее число атомов икосаэдрического кластера равно $n = (2N + 1) + 10 \sum_{k=1}^{N} k^2$, где k — порядковый номер атомного слоя (оболочки), N — число атомных слоев. Таким образом, число атомов в икосаэдрическом кластере равно 13, 55, 147, 309, 561 и так далее в зависимости от числа атомных слоев. Заметим, что на электронно-микроскопических снимках икосаэдрические частицы имеют 6-угольный профиль.

Для каждой икосаэдрической частицы можно найти частицу — двойник со структурой недеформированной ГЦК решётки. Однако согласно численным расчетам [19] энергия 13-атомного икосаэдрического кластера на 17% ниже энергии ГЦК кластера, причем ГЦК кластеры спонтанно переходят в икосаэдрическую форму.

Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому росту энергии упругой деформации, которая пропорциональна объёму; в результате в кластере большого размера рост упругой энергии превышает уменьшение поверхностной энергии, следствием чего является дестабилизация икосаэдрической структуры. Таким образом, есть некоторый критический размер, выше которого икосаэдрические структуры становятся менее стабильными, чем кубические или гексагональные, характерные для наночастиц размером более 10 нм.

Приложение всестороннего гидростатического давления к наночастице тоже может приводить к уплотнению её структуры. Действительно, под действием гидростатического давления нанокристалл CdSe, имеющий структуру вюртцита ZnS, приобретает структуру $B1$ [22]. При уменьшении размера наночастицы её 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. 4.2), CdS, Si и InP [23, 24]. Аналогичные результаты получены авторами [25], которые изучили влияние размера наночастиц сульфида свинца PbS на величину давления, приводящего к переходу PbS из кубической (типа $B1$) в орторомбическую структуру. При уменьшении размера наночастиц давление, при котором превращение начинается и заканчивается,

растёт. Так, для наночастиц PbS размером 8,8, 5,4 и 2,6 нм превращение начинается при давлении 2,4, 3,0 и 3,3 ГПа и заканчивается при давлении 5,8, 8,0 и 9,0 ГПа, соответственно. Наблюдаемый фазовый переход первого рода связан со сжатием кристаллической решётки. Согласно [25], уменьшение размера наночастиц приводит к росту их сжимаемости: при приложении одинакового давления относительное уменьшение объёма элементарной ячейки является наименьшим для частиц размером 8,8 нм и наибольшим – для частиц размером 2,6 нм.

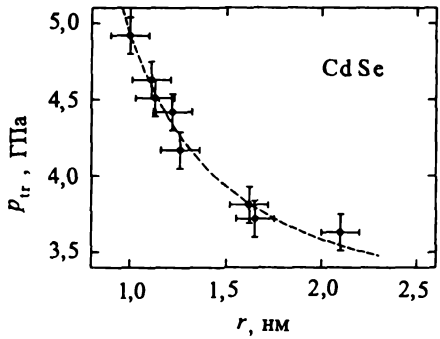


Рис. 4.2. Размерная зависимость гидростатического давления p_{tr}, необходимого для перехода наночастиц CdSe от гексагональной (типа вюртцита) к кубической структуре типа $B1$ [22]

Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между размером наночастицы, с одной стороны, и давлением насыщенного пара над ней и температурой плавления наночастицы, с другой стороны. В наиболее общем виде условия равновесия многофазных и многокомпонентных систем были получены Гиббсом [26]. Применительно к равновесию малых твёрдых частиц с паром или расплавом многие термодинамические уравнения и формулы следуют из теории капиллярности Гиббса, в которой были получены общие соотношения, описывающие равновесие на границе раздела жидкость–газ. Возможность приложения этих соотношений к твёрдым частицам, находящимся в термодинамическом равновесии с паром, была показана, например, авторами [27].

Рассмотрим систему, представляющую собой жидкую каплю, окруженную своим паром, или твёрдую сферическую изотропную частицу, находящуюся в своем расплаве. Если ввести в качестве поверхности, разделяющей две фазы, поверхность натяжения Гиббса, то мы будем иметь три подсистемы: конденсированную фазу 1, окружающую её фазу 2 (пар или расплав) и поверхность раздела фаз 3. В условиях равновесия общая энергия системы не меняется, поэтому суммарное изменение энергии трех подсистем равно 0, т. е. $\delta E_1 + \delta E_2 + \delta E_3 = 0$. Легко показать, что для выполнения этого равенства необходимо и достаточно, чтобы температура и химические потенциалы были одинаковы во всех подсистемах, т. е. $T_1 = T_2 = T_3$ и $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$, а давление в фазе 1 превышало давление в фазе 2 на величину $2\sigma/r$ (давление Лапласа), обусловленную кривизной поверхности раздела фаз:

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{r}. \tag{4.2}$$

Учитывая равенство химических потенциалов фаз 1 и 2 и соотношение (4.2), можно получить известные формулы, описывающие зависимости давления насыщенного пара частицы $p(r)$ или температуры плавления частицы $T_{\text{melt}}(r)$ от её размера (радиуса r).

Для плоской границы раздела фаз

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \tag{4.3}$$

Для искривленной межфазной границы равновесные давления и температура отличаются от равновесных p и T, соответствующих плоской границе, на величины Δp и ΔT. В этом случае, с учётом (4.2), равенство химических потенциалов имеет вид

$$\mu_1\left(p + \Delta p + \frac{2\sigma}{r},\ T + \Delta T\right) = \mu_2(p + \Delta p, T + \Delta T). \tag{4.4}$$

Если разложить (4.4) в ряд Тейлора, ограничиваясь членами первой степени, и вычесть из полученного ряда выражение (4.3), то найдем уравнение

$$\left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T\right]\Delta p + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{2\sigma}{r} + \\ + \left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p\right]\Delta T = 0, \tag{4.5}$$

где $(\partial \mu_i/\partial p)_T = v_i$ есть объём единицы вещества. Если плоская и искривленная границы раздела фаз имеют одинаковую температуру, то $\Delta T = 0$ и уравнение (4.5) преобразуется к виду

$$\Delta p = \frac{v_1}{v_2 - v_1}\frac{2\sigma}{r}. \tag{4.6}$$

Пусть давление насыщенного пара над плоской границей раздела равно p_∞, а над искривленной границей раздела равно $p(r)$. Объём газовой фазы $v_2 = RT/p_\infty$ и он гораздо больше, чем объём конденсированной фазы $v \equiv v_1$, т.е. $v_2 \gg v_1$, поэтому из (4.6) следует, что

$$\frac{\Delta p}{p_\infty} = \frac{v}{RT}\frac{2\sigma}{r}. \tag{4.7}$$

Величину $\Delta p/p_\infty$ можно представить как $\Delta p/p_\infty = \Delta \ln p = \ln p(r) - \ln p_\infty = \ln(p(r)/p_\infty)$, тогда

$$\ln\frac{p(r)}{p_\infty} = \frac{v}{RT}\frac{2\sigma}{r}, \quad \text{или} \quad p(r) = p_\infty \exp\left\{\frac{v}{RT}\frac{2\sigma}{r}\right\}. \tag{4.8}$$

Уравнение (4.8), описывающее давление насыщенного пара над жидкой каплей, имеющей радиус r, известно как уравнение Томсона–

Гиббса. Впервые оно было теоретически получено Томсоном (лордом Кельвином) [28], а затем в несколько ином и более общем виде термодинамически выведено Гиббсом [26]. В [4] показано, что уравнение Томсона–Гиббса (4.8) хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными данными. В частности, авторы [29] подтвердили применимость уравнения (4.8) при электронно-микроскопическом изучении испарения малых частиц свинца и серебра размером менее 50 нм.

Уравнение Томсона–Гиббса (4.8) используется также при описании гомогенной конденсации пересыщенного пара, т. е. при образовании кластеров, являющихся зародышами жидкой фазы. Однако такие кластеры содержат всего несколько десятков молекул, поэтому непосредственное применение к ним уравнения (4.8) неправомерно. Действительно, свойства кластеров нельзя разделить на объёмные и поверхностные, поэтому понятие поверхностного натяжения для кластеров не имеет смысла. Кроме того, кластеры находятся в броуновском движении. Последнее обстоятельство было учтено в работах [30, 31], где уравнение (4.8) было представлено в виде

$$\ln\frac{p(r)}{p_\infty} = \frac{v}{RT}\frac{2\sigma}{r} - \frac{4}{n}. \tag{4.9}$$

В (4.9) $p(r)$ — давление пересыщенного пара, r — радиус зародыша (кластера, содержащего n молекул).

Для двумерной системы типа малых островков на подложке уравнение Томсона–Гиббса имеет вид [32]

$$p(r) = p_\infty \exp\left(\frac{1}{RT}\frac{\gamma}{r\rho_s}\right), \tag{4.10}$$

где p_∞ — давление пара на границе раздела твёрдое–пар, γ — краевая свободная энергия, отнесённая на единицу длины границы двумерного островка на подложке, r — радиус островка, ρ_s — плотность твёрдого островка. Эта формула получена в предположении, что пар, окружающий островок, является идеальным газом. Отклонение от формулы (4.10) для островковых двумерных систем, имеющих конечный размер и постоянное число атомов, рассмотрено авторами [33]. Они показали, что поправки к формуле (4.10) возникают при высоком давлении пара. Интересным результатом [33] является то, что в системе "твёрдое тело-пар" на зависимости свободной энергии F системы от радиуса r островков при определенных условиях может наблюдаться минимум. Это означает, что в случае пересыщенного пара свободная энергия системы может уменьшаться благодаря образованию твёрдых островков, которые находятся в равновесии с оставшимся паром.

Если предположить, что давление фазы 2 одинаково для плоской и искривленной границы раздела, т. е. $\Delta p = 0$, то уравнение (4.5)

примет вид

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{2\sigma}{r} + \left[\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p\right]\Delta T = 0. \qquad (4.11)$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p = s_2 - s_1 = \frac{L}{T_\infty}, \qquad (4.12)$$

где $s_{1,2}$ — удельная (отнесённая к единице массы) энтропия фаз 1 и 2, T_∞ — температура фазового превращения, L — скрытая удельная теплота фазового превращения, $(\partial\mu_1/\partial p)_T = v_1 \equiv v$ — удельный объём фазы 1, то с учётом этого из (4.11) получим формулу Томсона

$$\frac{T(r) - T_\infty}{T_\infty} = \frac{\Delta T}{T_\infty} = -\frac{v}{L}\frac{2\sigma}{r}. \qquad (4.13)$$

Если рассматривать равновесие жидкой капли с паром, то формула (4.13) описывает зависимость температуры кипения $T(r)$ жидкой капли от её радиуса r. При равновесии твёрдой частицы с расплавом формула Томсона описывает размерную зависимость температуры плавления $T_{\text{melt}}(r)$ малой частицы:

$$\frac{T_{\text{melt}}(r) - T_{\text{melt}}}{T_{\text{melt}}} = -\frac{v}{L}\frac{2\sigma}{r}, \qquad (4.14)$$

где T_{melt} и L — температура и удельная теплота плавления массивного твёрдого тела, v — объём 1 г вещества (удельный объём, т.е. величина, обратная плотности). Формула Томсона (4.14) предсказывает универсальное уменьшение температуры плавления частиц, обратно пропорциональное их радиусу. Применительно к системе "частица–расплав" формула (4.14) противоречит исходному допущению о равновесии твёрдой частицы с окружающей средой, так как согласно этой формуле при нагревании системы малая частица должна расплавиться раньше, чем появится расплав массивного твёрдого тела. Иначе говоря, любая частица конечного размера должна иметь более низкую температуру плавления, чем массивное тело; ясно, что в этом случае реально наблюдаемое равновесие кристалла с жидкостью становится невозможным. В монографии [5] отмечено еще одно противоречие формулы (4.14): если в равновесных условиях малую жидкую каплю (фаза 1) поместить внутрь массивного твёрдого тела (фаза 2), то уравнение (4.5) остается неизменным, а в уравнении (4.12) знак изменяется на обратный. В результате правая часть формулы (4.14) становится положительной. Это означает, что температура затвердевания малой капли выше температуры плавления–затвердевания T_{melt} массивного твёрдого тела. Равновесные температуры плавления малой твёрдой частицы и затвердевания малой жидкой капли, имеющих одинаковую массу, должны быть равны. Но из сравнения результатов для прямой и инвертированной систем следует, что температура плавления–затвердевания

малой частицы (капли) может одновременно и уменьшаться, и увеличиваться относительно температуры плавления массивного твёрдого тела. Логическая противоречивость формулы Томсона (4.14) для температуры плавления обусловлена сделанным при её выводе предположением о постоянстве объёма системы "твёрдое тело–расплав" и независимости друг от друга изменений объёма и массы фаз.

Позднее точку плавления малых кристаллов было предложено определять как температуру, при которой твёрдая и жидкая сферические частицы одинаковой массы находятся в равновесии со своим паром [34]. Фактически $T_{\text{melt}}(r)$ — это равновесная температура, при которой в смеси твёрдых и жидких частиц с равными массами не происходит перенос вещества через пар от твёрдого тела к жидкости и обратно. Используя и развивая идею [34], в работах [35–37] были получены следующие выражения для равновесной температуры плавления $T_{\text{melt}}(r)$ твёрдых частиц,

$$T_{\text{melt}}(r) = T_{\text{melt}}\left\{1 - \frac{2}{\rho_s L r}\left[\sigma_s - \sigma_\ell\left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell}\right)^{2/3}\right]\right\}, \tag{4.15}$$

и частиц, покрытых слоем расплава толщиной δ,

$$T_{\text{melt}}(r) = T_{\text{melt}}\left\{1 - \frac{2}{\rho_s L}\left[\frac{\sigma_{s\ell}}{r-\delta} + \frac{\sigma_\ell}{r}\left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_\ell}\right)\right]\right\}; \tag{4.16}$$

здесь σ_s, σ_λ, $\sigma_{s\lambda}$ — поверхностные напряжения твёрдой и жидкой частиц, а также на границе твёрдой и жидкой фаз; ρ_s, ρ_λ — плотности твёрдой и жидкой частиц.

Для условий термодинамического равновесия температура плавления определяется как температура, при которой полные свободные энергии твёрдой и жидкой фаз равны между собой. В работе [38] в выражении полной свободной энергии была учтена поверхностная энергия и для температуры плавления сферической частицы была предложена формула

$$T_{\text{melt}}(r) = T_{\text{melt}}\left\{1 - \frac{3}{\rho_s L r}\left[\sigma_s - \sigma_\ell\left(\frac{\rho_s}{\rho_\ell}\right)^{2/3}\right]\right\}, \tag{4.17}$$

дающая наименьшее возможное значение температуры плавления $T_{\text{melt}}(r)$. В литературе известны и другие формулы, описывающие уменьшение температуры плавления малых частиц при уменьшении их размера.

Выражения (4.15)–(4.17), полученные разными авторами для описания размерного эффекта температуры плавления нанокристаллических частиц, можно представить в форме

$$T_{\text{melt}}(r) = T_{\text{melt}}\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right), \tag{4.18}$$

где α — постоянная, зависящая от плотности и теплоты плавления материала и его поверхностной энергии. Легко видеть, что зависимость (4.18) подобна формуле Томсона (4.14). В работе [39] для описания

экспериментальных данных по $T_{melt}(r)$ было предложено использовать разложение в ряд:

$$T_{melt}(r) = T_{melt}(1 + \alpha r^{-1} + \beta r^{-2} + \ldots), \qquad (4.19)$$

где α, $\beta \ldots$ — эмпирические константы.

Экспериментально уменьшение температуры плавления малых частиц наблюдалось во многих работах: Sn [36], Pb, In [37], Ag, Cu, Al [40], In [41], Au [42–44], Pb, Sn [44], Pb, Sn, Bi, In, Ga [45–48], Ag, Au [49].

Электронографическое исследование наночастиц олова диаметром 8–80 нм [36] обнаружило сильное отклонение экспериментальных данных по $T_{melt}(r)$ от линейной зависимости $T_{melt}(r) \sim \sim 1/r$, следующей из формулы Томсона.

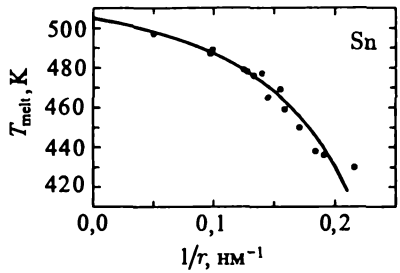


Рис. 4.3. Понижение температуры плавления T_{melt} наночастиц олова Sn в зависимости от обратного радиуса r^{-1} [36]; сплошная линия — расчёт по формуле (4.16)

Аппроксимация результатов измерений формулой (4.16) показала хорошее согласие эксперимента и расчёта (рис. 4.3) при следующих значениях параметров, входящих в (4.16): $\rho_s = 7,18 \cdot 10^3$ кг·м$^{-3}$, $\rho_\lambda = 6,98 \times \times 10^3$ кг·м$^{-3}$, $\sigma_\lambda = 0,58$ Н·м$^{-1}$, $\sigma_{s\lambda} = 0,0622$ Н·м$^{-1}$, $L = 58,5$ кДж·кг$^{-1}$, $\delta = 3,2 \cdot 10^{-9}$ м, $T_{melt} = 505$ К. Для олова формула (4.16) при этих значениях параметров имеет вид

$$T_{melt}(r) = 505 - 40\left(\frac{3,74}{r - 3,2} - \frac{1}{r}\right), \qquad (4.20)$$

где размер r даётся в нм. Найденные в работах [36, 44] зависимости относительной температуры плавления $T_{melt}(r)/T_{melt}$ наночастиц Sn от их размера практически совпадали в области $r = 10$–40 нм. Ранее [42]

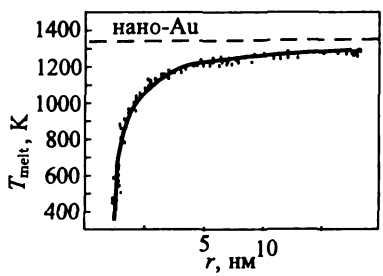


Рис. 4.4. Зависимость температуры плавления T_{melt} от радиуса r наночастиц золота Au [43]: сплошная линия — расчёт по формуле (4.16); пунктир — температура плавления макроскопического образца Au

для наночастиц золота с радиусом менее 40 нм наблюдалась такая же зависимость $T_{melt}(r)/T_{melt}$ от r, как для наночастиц Pb и Sn [44].

Формулой (4.16) были описаны размерные зависимости $T_{melt}(r)/T_{melt}$ для наночастиц Pb, Sn, In, Bi с радиусом более 2 нм [46].

Результаты электронографического определения зависимости $T_{melt}(r)$ для частиц золота с радиусом более 1 нм [43] (рис. 4.4) хорошо описываются как формулой (4.15), так и формулой (4.16); точность экспериментальных измерений оказалась недостаточна для того, чтобы установить разницу между моделями (4.15) и (4.16).

Сильное уменьшение температуры плавления кластеров Sn, Ga и Hg размером ~ ~ 1 нм, полученных в полостях цеолитов, описано в [7, 50]. Образцы получали путем заполнения под давлением полостей цеолитов жидкими металлами. Максимальное уменьшение температуры плавления кластеров Sn, Ga и Hg составляло 152, 106 и 95 K соответственно [50], тогда как плавление кластеров In, Pb и Cd в этой работе не было обнаружено.

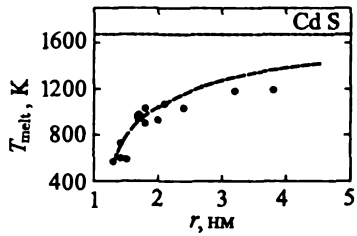


Рис. 4.5. Зависимость температуры плавления T_{melt} от радиуса r наночастиц CdS [51]

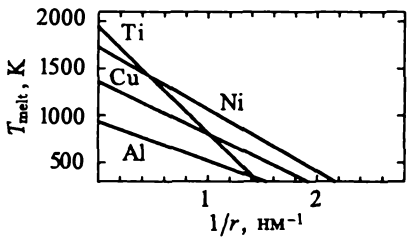


Рис. 4.6. Зависимости температур плавления T_{melt} от обратного радиуса r^{-1} наночастиц Al, Cu, Ni и Ti, рассчитанные в [52] по формуле (4.17) с использованием параметров из табл. 4.1

Очень большое (на несколько сотен градусов) уменьшение температуры плавления определено [51] для коллоидных наночастиц CdS радиусом от 1 до 4 нм (рис. 4.5).

В работе [52] с использованием формулы (4.17) рассчитаны зависимости температур плавления наночастиц Al, Cu, Ni и Ti от их обратного радиуса $1/r$ (рис. 4.6). Параметры формулы 4.17, использованные для расчета зависимостей $T_{melt}(1/r)$, а также коэффициент α для формулы (4.18) приведены в табл. 4.1.

Из оценок [52] следует, что температура плавления наночастицы стремится к нулю, когда её радиус становится меньше 0,5–0,6 нм.

Большинство авторов полагает, что из-за пространственной неоднородности плавление наночастиц начинается с поверхности. В этом случае наилучшее описание экспериментальной размерной зависимости $T_{melt}(r)$ должно давать уравнение (4.16), учитывающее наличие жидкой оболочки. Однако в [43] показано, что те же самые данные хорошо описываются формулой (4.15), не принимающей во внимание жидкую

Таблица 4.1

Параметры формулы 4.17 для расчета температур плавления наночастиц [52]

Металл	T_{melt} К	L Дж·моль$^{-1}$	σ_s Дж·м$^{-2}$	$\rho_s \cdot 10^{-5}$ моль·м$^{-3}$	σ_λ Дж м$^{-2}$	$\rho_\lambda \cdot 10^{-5}$ моль·м$^{-3}$	$\alpha \cdot 10^{10}$ м
Al	934	10700	1,032	0,926	0,865	0,894	4,43
Cu	1358	13050	1,592	1,320	1,310	1,250	4,07
Ni	1728	17470	2,104	1,400	1,750	1,350	3,82
Ti	1943	14150	1.797	0,910	1,500	0,868	5,80

оболочку. Частичным подтверждением образования жидкой оболочки является компьютерное моделирование плавления частиц золота [53]. Согласно результатам [53], жидкая оболочка образуется на частицах, содержащих не менее 350 атомов.

Экспериментально поверхностное плавление наблюдалось в [54, 55] на плёнках Pb, где оно начиналось при температуре, составляющей 0,75 от температуры плавления T_{melt} массивного свинца; толщина расплавленного слоя росла по мере приближения к T_{melt}. Поверхностное плавление наблюдали также на Ar [56], O_2 [57], Ge [58], Ne [59].

Авторы [60] предложили другую физическую картину плавления наночастиц. Согласно [60] кластеры с заданным числом атомов имеют резкий нижний предел температуры T_f их стабильности в жидком состоянии и резкий верхний температурный предел T_{melt} стабильности кластера в твёрдом состоянии. Совокупность одинаковых кластеров ведет себя как статистический ансамбль, который в определенном интервале температур и давлений состоит из твёрдых и жидких кластеров. Отношение количества твёрдых и жидких кластеров равно $\exp\{-\Delta F/T\}$, где ΔF — разность свободных энергий в твёрдом и жидком состояниях. Равновесие между твёрдыми и жидкими кластерами является динамическим, и каждый отдельный кластер переходит из твёрдого состояния в жидкое и обратно. Поскольку частота перехода между твёрдым и жидким состояниями кластера мала, то для каждой фазы успевают установиться равновесные свойства.

Результаты [60] были получены с помощью теоретического анализа плотности состояний кластера. Предельные температуры соответствуют достижению минимума или максимума свободной энергии, т. е. приобретению или потере фазой локальной стабильности. Последующее компьютерное моделирование [61] подтвердило эти выводы.

Поведение наночастиц золота при $T < T_{melt}$, наблюдавшееся авторами [62], было в значительной степени подобно модели плавления, предложенной в [60]. Частицы золота были нанесены на подложку SiO_2. При возбуждении лучом электронного микроскопа частицы Au размером ~ 2 нм переходили из монокристаллической в множественно-двойниковую структуру и обратно в результате флуктуаций, захватывающих всю частицу. Время жизни каждой структуры было около

0,1 с. У частиц с размером более 10 нм такие межфазные флуктуации отсутствовали. Ранее сходные явления наблюдали авторы [63].

В целом на основе анализа данных разных авторов по размерной зависимости температуры плавления малых частиц можно полагать, что температуры плавления массивных кристаллов и малых частиц размером > 10 нм почти не различимы. Обусловленное размерным эффектом заметное уменьшение температуры плавления наблюдается, когда размер наночастиц становится меньше 10 нм.

4.2. Период решётки

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и периодов кристаллической решётки [2–5, 12]. Основной вопрос состоит в том, уменьшаются или увеличиваются периоды решётки при уменьшении размера частиц и при каком размере наночастиц это изменение становится заметным. Имеющиеся по этому вопросу экспериментальные данные достаточно противоречивы.

Анализируя изменение периода решётки наночастиц, следует учитывать отмеченную в разделе 4.1 возможность перехода от менее плотных ОЦК и гексагональной структур к более плотной ГЦК структуре при уменьшении размера частиц. Так, по электронографическим данным [64], при уменьшении диаметра D частиц Gd, Tb, Dy, Er, Eu, Yb от 8 до 5 нм сохранялись гексагональная плотноупакованная структура и параметры решётки, характерные для массивных металлов; при дальнейшем уменьшении размера частиц наблюдалось заметное уменьшение 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 решётки. Действительно, в наночастицах редкоземельных металлов рентгеновским методом обнаружен структурный переход от ГПУ к ГЦК решётке [15, 16]. Таким образом, для достоверного выявления размерного эффекта на периоде решётки наночастиц необходимо учитывать также возможность структурных превращений. Наиболее надежно установить влияние размера наночастиц на период решётки можно путем исследования веществ с ГЦК решёткой, для которых вероятность структурного перехода очень мала.

Одним из методов определения параметров решётки наночастиц является электронная дифракция. Анализ систематических ошибок этого метода показал, что для точного определения периода решётки наночастиц пригодны лишь некоторые дифракционные линии: например, для кубических нанокристаллов рекомендуется использовать линию (220) [65]. Учет уширения этого дифракционного отражения показал, что в частицах Ag диаметром 3,1 нм и частицах Pt диаметром 3,8 нм параметр решётки уменьшается на 0,7 % и 0,5 % соответственно по сравнению с массивными серебром и платиной [65].

В [8, 66, 67] методом электронографии с использованием картин муара показано, что изменение диаметра частиц Al от 20 до 6 нм приводит к уменьшению периода решётки на 1,5% (рис. 4.7), хотя ранее [68] для частиц Al диаметром $\geqslant$ 3 нм сокращения периода не было найдено. Снижение периода решётки от 0,405 нм для массивного образца Al до 0,402 нм для наночастицы Al диаметром 40 нм обнаружено методом нейтронографии [2].

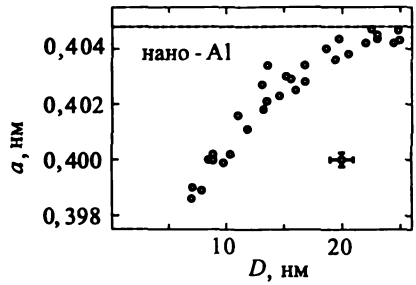


Рис. 4.7. Зависимость периода решётки a от диаметра D наночастиц алюминия Al [66]

Отсутствие размерной зависимости параметра решётки отмечено для частиц Pb и Bi с $D \geqslant 5$ и $D \geqslant 8$ нм соответственно [69], для частиц Au диаметром 6–23 нм [70, 71], для кластеров Cu с $D \geqslant 5$ нм [72]. Однако уменьшение размера кластеров меди до 0,7 нм привело к сокращению параметра решётки на 2% по сравнению с массивным металлом [72]. Что касается золота, то в [73] методом электронной дифракции обнаружили небольшое ($\sim$ 0,3%) уменьшение параметра решётки наночастиц Au диаметром 2,5–14 нм.

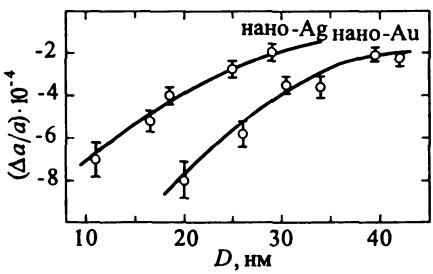


Рис. 4.8. Относительное изменение периода решётки $\Delta a/a$ в зависимости от диаметра D наночастиц золота Au и серебра Ag [74]

Сжатие параметра решётки на $\sim$ 0,1% было установлено [74, 75] при изучении наночастиц Ag и Au диаметром от 40 до 10 нм (рис. 4.8).

Влияние размера наночастиц на параметр решётки отмечено не только для металлов, но и для соединений. Уменьшение периода решётки субмикрокристаллических нитридов титана, циркония и ниобия в зависимости от размера частиц описано в работах [76–79]. Порошки нитридов были получены плазмохимическим методом. В работе [79] для субмикрокристаллического порошка нитрида титана приведена зависимость периода решётки a от размера удельной поверхности S_{sp} порошка: a (нм)$= 0,42413 - 0,384 \cdot 10^{-8} S_{sp}$ (при S_{sp} от $4 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ м^2·кг$^{-1}$). Вместе с тем следует отметить, что установленная в работе [79] зависимость периода решётки от дисперсности частиц нитрида титана не учитывает того, что порошки разной дисперсности имели различный состав: чем мельче

был порошок, тем меньше было в нем содержание азота. К сожалению, авторы [79] не попытались разделить влияние состава нитрида титана и размера его частиц на период решётки.

Уменьшение периода решётки кубического нитрида циркония, объясняемое в [77] уменьшением размера частиц порошка, происходило при одновременном значительном изменении состава нитрида. Для нитрида ниобия с размером частиц ~40 нм также было обнаружено значительное уменьшение периода решётки — от 0,4395 нм для массивного образца до 0,4382 нм для порошка [78].

Получаемые плазмохимическим способом субмикрокристаллические нитриды содержат, как правило, большое (до 7 ат.%!) количество примесного кислорода. Внедрение кислорода в карбиды и нитриды заметно снижает период их решётки [80]. Период решётки кубических нитридов переходных металлов IV и V групп заметно уменьшается при уменьшении содержания азота [81, 82]. С учётом этого выводы [76-78] о сокращении периода решётки кубических нитридов при уменьшении размера частиц нельзя считать надежными.

В некоторых случаях наблюдается не уменьшение, а увеличение параметра решётки наночастиц [83, 84]. Уменьшение размера частиц Si от 10 до 3 нм сопровождается ростом параметра решётки на 1,1 % [85]. Увеличение периода решётки оксида CeO_2 при уменьшении размера частиц от 25 до 5 нм (рис. 4.9) обнаружено в [86]; возможно, что увеличение периода решётки оксида церия обусловлено адсорбцией воды, как это наблюдалось для MgO [87].

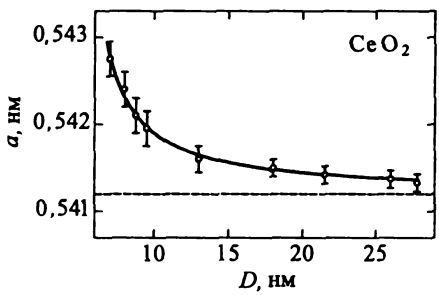


Рис. 4.9. Зависимость периода решётки a от диаметра D наночастиц CeO_2 [86]

Таким образом, экспериментальные данные по размерному эффекту параметра решётки наночастиц неоднозначны. В первую очередь эта неоднозначность может быть связана с адсорбцией примесей или (в случае соединений, имеющих области гомогенности) с различным химическим составом частиц; другая возможная причина неоднозначности результатов — структурные превращения, вызываемые уменьшением размера частиц; еще одной причиной могут быть систематические ошибки методик измерения параметра.

Наиболее надежные эксперименты не обнаруживают уменьшения периода решётки при уменьшении размера частиц до 10 нм, тогда как для частиц меньшего размера сокращение межатомных расстояний по сравнению с массивным веществом достаточно реально. Подтверждением этого являются экспериментальные данные по межъядерным расстояниям в металлических димерах (кластерах из двух атомов

металла) — для димеров эти расстояния меньше, чем для соответствующих массивных металлов. Так, межъядерные расстояния для кластеров Cu_2, Ni_2, Fe_2 равны 0,222, 0,2305 и 0,187 нм, а для этих металлов в массивном состоянии — 0,256, 0,249 и 0,248 нм [88, 89].

Многие авторы полагают, что уменьшение параметров решётки наночастиц является следствием избыточного давления Лапласа $\Delta p = 2\sigma/r$, создаваемого поверхностным натяжением σ. Согласно теории упругости относительное изменение объёма $\Delta V/V$ частицы пропорционально Δp, т. е. $\Delta V/V = -\varkappa_T(2\sigma/r)$, где $\varkappa_T$ — изотермическая сжимаемость. Поскольку $\Delta V/V = 3(\Delta a/a)$, то $\Delta a/a = k/r$, где k — коэффициент пропорциональности. Однако значения k для одного и того же вещества сильно различаются у разных авторов. Кроме того, в некоторых случаях наблюдалось не сжатие, а расширение малых частиц. Если бы лапласовское давление сжимало наночастицы, то сжатие было бы их универсальным свойством.

В работах [90–94] уменьшение периода решётки металлических частиц объясняли образованием вакансий типа термических и увеличением их концентрации при уменьшении размера частиц. Повышенная концентрация вакансий рассматривалась как следствие всестороннего сжатия под действием давления $\Delta p = 2\sigma/r$. Последнее утверждение вызывает сомнение. Действительно, общеизвестным фактом является рост концентрации вакансий в металлах при увеличении температуры. Температура и давление входят в формулу свободной энергии с обратными знаками, поэтому в общем случае повышение давления должно влиять на концентрацию вакансий так же, как уменьшение температуры, т. е. должно приводить к уменьшению, а не к росту числа вакансий. В свою очередь, уменьшение концентрации вакансий, следуя логике [90–94], не может приводить к уменьшению периода решётки.

Физический смысл давления Лапласа проанализирован в работе [95], согласно которой оно не может вызвать однородного сжатия физических тел. Действительно, давление Лапласа стремится изменить форму тела таким образом, чтобы обеспечить минимум его поверхностной энергии E_s. В случае жидкой капли принято считать, что E_s пропорциональна площади поверхности S, т. е. $E_s = \sigma S$, где поверхностное натяжение σ считается постоянным. Площадь поверхности капли можно уменьшить двумя способами: сделать её сферической без уменьшения объёма или сжать ее, в результате чего уменьшится площадь поверхности даже сферической капли. Однако феноменологическое соотношение $E_s = \sigma S$ верно лишь в единственном случае, если изменение площади поверхности производится при неизменном объёме. Это означает, что поверхностное натяжение σ определяет равновесную форму поверхности малых частиц, но не приводит к их сжатию.

Согласно [95] давление Лапласа — чисто математическое понятие, позволяющее формально представить химический потенциал атомов в теле конечных размеров при истинном давлении p как химический потенциал в теле бесконечно больших размеров при давлении $p + \Delta p$,

т. е. при давлении, сдвинутом относительно истинного давления p на величину лапласовского давления Δp. При термодинамическом равновесии форма тела малых размеров должна обеспечивать минимум его поверхностной энергии.

Пусть частица с размером D, имеющая площадь поверхности S и плотность атомов n_1, т. е. фаза 1, находится в равновесии с фазой 2 при давлении p и температуре T. Число атомов в частице пропорционально произведению площади поверхности на линейный размер частицы, т. е. $N_1 \sim n_1 DS = 2n_1 rS$. В этом случае свободная энергия Гиббса рассматриваемой системы имеет вид $F = F_1(p,T) + F_2(p,T) + \sigma S = F_1(pT) + F_2(p,T) + 2\sigma N_1/n_1 r$.

Дифференцируя F по N_1, получим химический потенциал частицы $\mu_1(S,p,T) \equiv \mu_1(D,p,T) = \mu_1(\infty,p,T) + 2\sigma/n_1 r$, где $\mu_1(\infty,p,T)$ — химический потенциал образца бесконечного размера. Отсюда, раскладывая μ_1 в ряд и ограничиваясь членами разложения первого порядка, в [95] получено, что $\mu_1(S,p,T) = \mu_1(\infty,p+\Delta p,T)$. Таким образом, давление Лапласа Δp позволяет выразить химический потенциал малой частицы через химический потенциал массивного образца с $S \to \infty$. При явном учёте зависимости химического потенциала малой частицы от S вводить давление Лапласа вообще не требуется.

В целом выполненный в [95] анализ показал, что в рамках феноменологического подхода давление Лапласа не вызывает сжатия тел и, следовательно, не может быть причиной уменьшения параметров решётки наночастиц. Аналогичный вывод об отсутствии сжимающего давления Лапласа в жидких и малых твёрдых частицах сделан в работах [96, 97], где в микроскопическом приближении получено уравнение, описывающее скачок химического потенциала на поверхности частицы.

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решётки малых частиц по сравнению с массивным веществом является нескомпенсированность межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри частицы, и, как следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы, т. е. поверхностная релаксация. Действительно, атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в объёме, и все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс и приводит к изменению равновесных межатомных расстояний, сдвиговым деформациям, сглаживанию вершин и ребер. Поверхностная релаксация захватывает несколько поверхностных слоев и вызывает поправки к объёму частицы порядка D^{-1} (D — размер частицы). Согласно работам [95, 98, 99] в наночастицах поверхностная релаксация максимальна на поверхности, уменьшается от поверхности к центру частицы и при некоторых условиях может быть осциллирующей.

Физически спадающая к центру частицы осциллирующая поверхностная релаксация связана с фриделевскими осцилляциями плотности

вырожденного электронного газа. Осцилляции Фриделя вызываются любыми дефектами, нарушающими трансляционную симметрию кристалла; в данном случае таким двумерным дефектом является поверхность. Фриделевские осцилляции передаются решётке через электрон-фононное взаимодействие и приводят к изменению межплоскостных расстояний. Согласно работе [99] в модели свободных электронов амплитуда фриделевских осцилляций убывает по мере удаления от поверхности. Необходимо заметить, что в зависимости от параметров решётки и размера кристалла поверхностная релаксация может не только уменьшать, но и увеличивать его объём.

Хорошим экспериментальным подтверждением поверхностной релаксации в наночастицах являются результаты [8, 66], где изучали параметр решётки отдельных частиц Al, выращенных эпитаксиально на подложке из монокристаллического MgO. Сжатие решётки удалось разделить на сжатие объёма решётки при уменьшении размера наночастиц Al и на поверхностную релаксацию — уменьшение периода решётки при переходе от центра частицы к поверхности. К сожалению, авторы работы [66] не учитывали взаимодействие эпитаксиальных частиц с подложкой, что могло сказаться на интерпретации результатов.

По мнению [5], основной причиной изменения межатомных расстояний и параметров решётки в наночастицах диаметром менее 5 нм является уменьшение числа атомов, составляющих эти частицы. Действительно, ограничение числа взаимодействующих атомов приводит к отличию радиального распределения атомов в наночастицах от такового распределения в массивных кристаллах [100].

Теоретический анализ изменения периода кристаллической решётки нановещества в зависимости от размера наночастиц выполнили авторы работы [101]. Они предложили рассматривать наноматериал как двухкомпонентную систему, образованную конечными кристаллитами и бесконечной матрицей границ зёрен, содержащей сильно разупорядоченное вещество. Согласно результатам электронно-позитронной аннигиляции [102, 103], границы зёрен содержат два типа свободных объёмов, а именно отдельные вакансии и вакансионные кластеры. Поэтому плотность вещества в границах зёрен заметно меньше плотности совершенных кристаллитов, не содержащих дефектов. Избыточный объём границ зёрен определяется как $\Delta V = (V - V_0)/V_0$, где V и V_0 — молярные объёмы границ зёрен и совершенных кристаллитов, соответственно. Дефекты, существующие в границах зёрен, создают поле напряжений. Под действием напряжений атомы нанокристаллитов отклоняются от их нормального положения в узлах решётки и это приводит к искажению решётки. Если $\overline{a}$ — средний параметр решётки искаженного кристаллита, а a_0 — параметр решётки совершенного кристаллита, то величина $\overline{a}/a_0$ характеризует отклонение параметра решётки нанокристаллита от его стандартного значения. Согласно работе [101] величина $\overline{a}/a_0$ непосредственно определяется такими

параметрами наноструктуры как избыточный объём границ зёрен ΔV, средняя ширина границ зёрен ξ, и средний размер зёрен D:

$$\frac{\bar{a}}{a_0} = \frac{1}{2D}\frac{\xi(\xi + 2r_0)}{\xi + r_0}(\sqrt{1 + \Delta V} - 1), \tag{4.21}$$

здесь r_0 — расстояние между ближайшими соседними атомами в совершенной решётке.

В общем случае избыточный объём границ зёрен ΔV является функцией размера зёрен D. По данным [104] избыточный объём почти линейно увеличивается с ростом размера зёрен. Исходя из данных [104] авторы [101] приняли, что $\Delta V \sim D$. В этом случае из формулы (4.21) следует, что уменьшение размера зерна в нанокристаллическом веществе должно приводить к увеличению периода решётки. В работе [101] отмечено, что расширение кристаллической решётки существует в основном вблизи границ зёрен, в тонком слое толщиной около $(\sqrt[3]{2} - 1)\xi/2$. Таким образом, согласно [101], уменьшение размера зёрен в наноматериале должно сопровождаться ростом периода решётки. Однако такой вывод следует из предположения, что избыточный объём границ зёрен увеличивается с ростом размера зёрен, основанного на данных единственной работы [104]. Но это предположение совсем не обязательно. Известно, что уменьшение размера зёрен сопровождается ростом относительного числа атомов, находящихся в границах зёрен, поэтому можно полагать, что уменьшение размера зёрен будет приводить к увеличению избыточного объёма границ зёрен, т. е. $\Delta V \sim D^{-1}$. Легко видеть, что и в этом случае уменьшение размера зерна должно приводить к росту параметра решётки. Если же $\Delta V \sim D^{-2}$ или $\Delta V \sim D^{-3}$, то параметр решётки может оставаться постоянным или уменьшаться при уменьшении размера наночастиц. Таким образом, теоретический анализ не дает однозначного ответа на вопрос, как должен меняться параметр кристаллической решётки нановещества в зависимости от размера наночастиц. По-видимому, возможно как увеличение, так и уменьшение параметра решётки при уменьшении размера наночастиц.

4.3. Фононный спектр и теплоёмкость

Основной причиной изменения термодинамических характеристик нанокристаллов в сравнении с массивным веществом являются изменения вида и границ фононного спектра, т. е. изменение функции распределения частот атомных колебаний (далее для краткости будем использовать термин "функция распределения частот"). Это подтверждают результаты изучения [105] массивного монокристаллического Si и порошка того же Si методом неупругого рассеяния медленных нейтронов. Функции распределения частот $g(\omega)$ для мелкого порошка и массивного кремния заметно отличались. Метод рассеяния нейтронов

был использован также для получения фононных спектров частиц MgO ($D \sim 11$, 16 и 23 нм) и TiN ($D \sim 30$ нм) и массивных образцов MgO и TiN [106–108].

Согласно [19] в фононном спектре малых частиц появляются низкочастотные моды, отсутствующие в спектрах массивных кристаллов. В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы D, поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой: $\omega_{\min} \sim c/2D$, где c — скорость звука; в массивных образцах такого ограничения нет. Значение $\omega_{\min}$ зависит от свойств вещества, формы и размеров частицы. Можно ожидать, что уменьшение размера частиц должно смещать фононный спектр в область высоких частот. Особенности колебательного спектра наночастиц в первую очередь будут отражаться на теплоёмкости.

Распределение собственных колебаний при наличии ограничений со стороны низких частот обсуждали авторы [109, 110]. Они предложили сходные выражения, описывающие число собственных колебаний $n(\omega)$ прямоугольной частицы с учётом её геометрических характеристик. Полученное в работе [110] выражение для $n(\omega)$ в несколько модифицированном виде было применено в работе [111] для описания размерного эффекта на низкотемпературной теплоёмкости. Согласно [109] функция распределения частот $g(\omega)$ фононного спектра малой частицы прямоугольной формы с ребрами L_x, L_y, L_z имеет вид

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c_3} + \frac{S\omega}{8\pi c_2} + \frac{L}{16\pi c_1}, \tag{4.22}$$

где $V = L_x L_y L_z$, $S = 2(L_x L_y + L_x L_z + L_y L_z)$, $L = 4(L_x + L_y + L_z)$ — объём, площадь поверхности и общая длина ребер; c_ℓ, c_t — скорости продольных и поперечных упругих колебаний; $c_j^{-1} = c_\ell^{-j} + 2c_t^{-j}$ — эффективная скорость (здесь для перехода от функции $g(\nu)$, приведенной в [111], к функции $g(\omega)$ использовано выражение $g(\omega) = (1/2\pi)g$ ($\nu = \omega/2\pi$)). Следует заметить, что в теории упругости физически точно определена только величина $c_3^{-1} = c_\ell^{-3} + 2c_t^{-3}$, соответствующая эффективной скорости звука в теле большого объёма, $V \to \infty$, когда граничные условия, обусловленные наличием поверхности, несущественны. Корректное выражение для величины c_2^{-1}, найденное в [112–114] с учётом точных граничных условий, $\sum_\ell [\delta_{k\ell}(A - B)\mathrm{div}\mathbf{u} + B(\partial_\ell \mathbf{u}_k + \partial_k \mathbf{u}_\ell)] = 0$, $(A + B)^{1/2} = c_\lambda$ и $B^{1/2} = c_t$, имеет вид

$$c_2^{-1} = \frac{2c_t^4 - 3c_t^2 c_\ell^2 + 3c_\ell^4}{c_t^2 c_\ell^2 (c_\ell^2 - c_t^2)}. \tag{4.23}$$

В выражении (4.23) учтен эффект взаимоперемешивания мод, обусловленный конечными размерами частицы [115]. Правильное выражение для величины c_1^{-1} до сих пор неизвестно.

Подобное (4.22), но более точное спектральное распределение найдено в работе [116]. Общее число нормальных мод для частицы, содержащей N атомов, равно

$$3N = \int\limits_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} g(\omega)\, d\omega, \tag{4.24}$$

откуда, с учётом (4.23),

$$\omega_{\max} \approx \omega_{\min} + \left(\frac{18\pi^2 N c_3}{V}\right)^{1/3} \times \\ \times \left[1 - \frac{S}{144\pi c_2 N^{1/3}}\left(\frac{18\pi^2 c_3}{V}\right)^{2/3} + \Delta\left(N^{-2/3}\right)\right], \tag{4.25}$$

где $\Delta(N^{-2/3})$ — поправочные члены порядка $N^{-2/3}$. Поскольку $\omega = 2\pi\nu$, то при $\omega_{\min} = 0$ выражение (4.25) полностью совпадает с аналогичным выражением для $\omega_{\max}$, полученным в [111]. С учётом границ фононного спектра теплоёмкость малой частицы можно найти как

$$C_V = \int\limits_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{\partial\varepsilon(\omega,T)}{\partial T} g(\omega) d\omega, \tag{4.26}$$

где $\varepsilon(\omega, T) = (\hbar\omega/2)\,\mathrm{cth}(\hbar\omega/2k_{\mathrm{B}}T)$ — средняя энергия осциллятора. Согласно [111], при $T \to 0$, теплоёмкость малой частицы в приближении $\omega_{\min} = 0$ можно представить в виде

$$C_V(r) = \frac{4k_{\mathrm{B}}V\omega_{\max}^3}{\pi^2 c_3}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\hbar\omega_{\max}}\right)^3 I_4 + \\ + \left(\frac{k_{\mathrm{B}}S\omega_{\max}^2}{2\pi c_2}\right)\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\hbar\omega_{\max}}\right)^2 I_3 + \\ + \left(\frac{k_{\mathrm{B}}L\omega_{\max}}{8\pi c_1}\right)\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\hbar\omega_{\max}}\right) I_2, \tag{4.27}$$

где $I_m = (4m!/2^{m+1}) \sum\limits_{N=1}^{\infty} N^{-m} \equiv (4m!/2^{m+1})\zeta(m)$; $\zeta(m)$ — дзета-функция Римана ($I_4 = \pi^4/30$; $I_3 = 1,8031$; $I_2 = \pi^2/6$). Если принять, что $\omega_{\max} = (18\pi^2 N c_3/V)^{1/3}$, т.е. совпадает с максимальной частотой массивного кристалла, то в (4.27) первый член представляет собой дебаевский вклад в теплоёмкость $(12\pi^4 N k_{\mathrm{B}}/5)(T/\vartheta_{\mathrm{D}})^3$, где $\vartheta_{\mathrm{D}} = \hbar\omega_{\max}/k_{\mathrm{B}}$ — температура Дебая массивного кристалла. Выражение (4.27) можно записать как

$$C_V(r) = a_3 V T^3 + a_2 S T^2 + a_1 L T, \tag{4.28}$$

где $a_{1,2,3}$ — положительные постоянные. Из (4.27) и (4.28) следует, что в случае малых частиц в теплоёмкости присутствует вклад, обусловленный их большой поверхностью, и поэтому можно ожидать увеличения низкотемпературной теплоёмкости и, соответственно, уменьшения температуры Дебая.

Выполненный в [111, 112] анализ размерных эффектов фононного спектра основан на квазиконтинуальном приближении. Квантовый подход [117–119] к вычислению функции распределения частот $g(\omega)$ малой частицы радиусом r, содержащей N атомов, базируется на выражении

$$g(\omega) = \sum_{\ell,s} \delta(\omega - \omega_{\ell,s}), \tag{4.29}$$

где δ — энергетический интервал между соседними разрешенными состояниями; $\omega_{\lambda,s} = k_{\ell,s}c_t = c_t a'_{\ell,s}/r$; $k_{\ell,s}$ — волновой вектор; c_t — скорость поперечных упругих колебаний; $a'_{\ell,s}$ — s-й нуль производной от сферической функции Бесселя порядка λ; вырождение $k_{\ell,s}$ (или $a'_{\ell,s}$) равно $(2\lambda + 1)$.

Согласно [117] для сферической частицы радиусом r, содержащей N атомов, в предельном случае больших волновых векторов общее число мод равно

$$N = \frac{2}{9\pi} r^3 k_n^3 + \frac{1}{4} r^2 k_n^2 + \frac{2}{3\pi} r k_n, \tag{4.30}$$

где k_n — граничный волновой вектор, соответствующий максимальной частоте колебаний $\omega_{\max}$ малой частицы. Слагаемые в правой части (4.30) учитывают объёмный, поверхностный и линейный вклады.

Молярная теплоёмкость конечного кристалла размером r имеет вид

$$C_V(r) = 3N_A k_B \sum_{j=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_j/k_B T)^2 \exp(\hbar\omega_j/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_j/k_B T)]^2}, \tag{4.31}$$

где частоты ω_j, с учётом уравнения (4.30), зависят от размера частицы. Асимптотическое разложение теплоёмкости (4.31) с использованием формулы Пуассона для области температур $\eta\omega_{\min}/k_B \ll T < \vartheta_D = \eta\omega_{\max}/k_B$ приводит к выражению [117, 118]

$$C_V(r) = C_V + v_m \frac{9\zeta(3) k_B^3 T^2}{4\pi\hbar^2 c^2 r} + v_m \frac{k_B^2 T}{6\hbar c r^2}, \tag{4.32}$$

где v_m — молярный объём; $\zeta(3) = 1,20206$. При $r \to \infty$ второй и третий члены в (4.32) обращаются в нуль, а первый член представляет собой выражение Дебая для теплоёмкости

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\vartheta_D}\right)^3 \int_0^{\vartheta_D/T} \frac{x^4 \exp\{x\}\, dx}{(\exp\{x\} - 1)^2} = 9R \left(\frac{T}{\vartheta_D}\right)^3 D(x). \tag{4.33}$$

При высоких температурах $T \gg \vartheta_D$ верхний предел интегрирования в (4.33) $1 \gg \vartheta_D/T \to 0$, интеграл $D(x) \to \frac{1}{3}(\vartheta_D/T)^3$ и теплоёмкость $C_V \to 3R$, т. е. стремится к предельному значению, определяемому законом Дюлонга–Пти.

Согласно точному решению [117] сумма второго и третьего членов в (4.32), т. е. прирост колебательной части теплоёмкости малой частицы с учётом квантовых размерных эффектов имеет вид

$$\Delta C = C_V(r) - C_V = v_m \sum_{\ell} \sum_{s} \frac{3(2\ell+1)k_B}{4\pi r^3} \xi^2 \frac{\exp\{\xi\}}{(\exp\{\xi\}-1)^2}, \qquad (4.34)$$

где $\xi = \hbar c a'_{\ell,s}/k_B r T$; суммирование в (4.34) ведется по всем s и λ вплоть до λ_{max}, определяемого из условия $\sum\limits_{\ell=0}^{\ell_{max}} (2\ell - 1) \leqslant N$. Из выражений (4.32) и (4.34) так же, как из формул (4.27) или (4.35), следует, что при $\eta\omega_{min}/k_B \ll T < \vartheta_D$ теплоёмкость малой частицы $C_V(r)$ больше теплоёмкости C_V массивного кристалла и с увеличением размера частицы ($r \to \infty$) разность теплоёмкостей $\Delta C = C_V(r) - C_V \to 0$.

В области низких температур ($T \to 0$) теплоёмкость (4.31) асимптотически можно представить [118] как

$$C_V(r) \approx 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega_{max}}{k_B T}\right)^2 \exp\left\{-\frac{\hbar\omega_{max}}{k_B T}\right\}. \qquad (4.35)$$

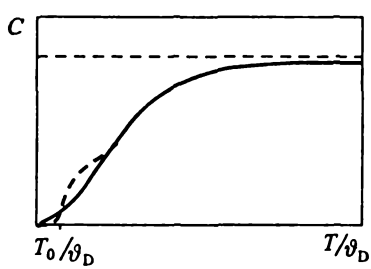


Рис. 4.10. Температурная зависимость теплоёмкости C: сплошная линия — теория Дебая; горизонтальный пунктир — предел Дюлонга–Пти; пунктирная кривая — связанное с квантовым размерным эффектом отклонение теплоёмкости от теории Дебая [118]

При $T \to 0$ теплоёмкость $C_V(r)$ (4.35) убывает быстрее, чем дебаевская теплоёмкость C_V (4.33), поэтому согласно [118] в области низких температур $\Delta C = C_V(r) - C_V < 0$. Это значит, что существует некоторая температура T_0, ниже которой $\Delta C < 0$, а при $T > T_0$ эта разность $\Delta C > 0$ (рис. 4.10).

В [111, 116–119] рассматривался размерный эффект колебательной (решёточной) части теплоёмкости. Для массивных металлов электронная подсистема в низко- и высокотемпературной областях вносит в теплоёмкость существенный электронный вклад $C_{el} = \gamma_e T$. Оценка электронной теплоёмкости наночастиц затруднена дискретностью электронных энергетических уровней, возникающей из-за ограниченного числа атомов. В случае малых частиц и низких температур, когда

среднее расстояние между уровнями $\delta = \eta p_F/2m^*D > k_B T$ (p_F — импульс Ферми, D — размер частицы, m^* — эффективная масса электрона проводимости), электронная теплоёмкость C_{el} может сильно отличаться от таковой для массивного (bulk) металла. Вид функциональной зависимости $C_{el}(T)$ определяется распределением энергетических уровней. В работах [120, 121] в предположении о случайном распределении электронных уровней была получена линейная зависимость электронной теплоёмкости от температуры с коэффициентом $\gamma_e^* = (2/3)\gamma_e$. Теоретический анализ теплоёмкости в двумерных системах [122] показал, что электронная часть теплоёмкости остается линейной функцией температуры, а колебательная часть является квадратичной функцией температуры. Это согласуется с выводами [111, 116–119], согласно которым в температурной зависимости теплоёмкости малых частиц появляется квадратичный член bT^2, обусловленный поверхностным вкладом.

Для массивного кристалла с граничным волновым вектором k в [123] после простых преобразований выражения (4.30) была получена размерная зависимость температуры Дебая. Если $k = (6\pi^2/v)^{1/3}$ — граничный волновой вектор в массивном теле и $v = V/N$ — атомный объём, то $N = (2/9\pi)k^3r^3$. С учётом этого выражение (4.30) можно записать в виде

$$k^3r^2 = r^2k_n^3 + \frac{9\pi}{8}rk_n^2 + 3k_n, \tag{4.36}$$

или, с точностью до членов первого порядка $k_n = k(1 + \Delta k/k_n)$,

$$\frac{k_n}{k} = \frac{\vartheta_D(r)}{\vartheta_D} \approx \frac{3r^2k^2 + (9\pi/8)rk}{3r^2k^2 + (9\pi/4)rk + 3}. \tag{4.37}$$

В пренебрежении последним слагаемым rk_n в (4.30) можно получить более простую размерную зависимость температуры Дебая:

$$\frac{k_n}{k} = \frac{\vartheta_D(r)}{\vartheta_D} \approx \frac{1 + (3\pi/8rk)}{1 + (3\pi/4rk)}. \tag{4.38}$$

С небольшой потерей точности выражение (4.38) можно записать в виде

$$\frac{\vartheta_D(r)}{\vartheta_D} \approx 1 - \frac{3\pi}{8rk}. \tag{4.39}$$

Для оценки $\vartheta_D(r)$ малой частицы произвольной формы, имеющей объём V и площадь поверхности S, формулы (4.38) или (4.39) можно применять с учётом приближения $r \approx 3V/S$:

$$\frac{\vartheta_D(r)}{\vartheta_D} \approx \frac{1 + (\pi S/8Vk)}{1 + (\pi S/4Vk)}. \tag{4.40}$$

Дополнительный учёт в [123] поверхностного натяжения σ позволил преобразовать соотношение (4.39) к виду

$$\frac{\vartheta_{\mathrm{D}}(r)}{\vartheta_{\mathrm{D}}} \approx 1 + \left[\frac{2K\sigma\gamma}{r} - \frac{3\pi}{8r\varkappa_T}\right], \tag{4.41}$$

где γ — постоянная Грюнайзена, $\varkappa_T$ — изотермическая сжимаемость.

Зависимость температуры Дебая $\vartheta_{\mathrm{D}}(r)$ от эффективной скорости звука c можно также найти, используя предложенное [117] выражение для максимальной частоты колебаний частицы $\omega_{\max} = a'_{\max}c(r)/r$:

$$\vartheta_{\mathrm{D}}(r) = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_{\mathrm{B}}} = \frac{\eta a'_{\max}c(r)}{k_{\mathrm{B}}r}. \tag{4.42}$$

Поскольку в большинстве случаев температура Дебая $\vartheta_{\mathrm{D}}(r)$ наночастиц меньше, чем ϑ_{D} соответствующих массивных материалов, то из (4.42) следует, что эффективная скорость звука в наночастицах уменьшается при уменьшении размера пропорционально r^m, где $m > 1$.

Изменения фононного спектра малых частиц должны сказываться также на величине среднеквадратических динамических атомных смещений:

$$\langle u^2\rangle = \frac{1}{Nm}\int\limits_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{\varepsilon(\omega,\mathrm{T})}{\omega^2}g(\omega)d\omega. \tag{4.43}$$

Теплоёмкость — одно из наиболее изученных свойств наночастиц. Очень интересны результаты исследования теплоёмкости коллоидных наночастиц серебра Ag и золота Au в области очень низких температур 0,05–10,0 K в магнитном поле с плотностью магнитного потока B от 0 до 6 Тл [124]. При $T > 1$ K теплоёмкость наночастиц Ag ($D = 10$ нм) и Au ($D = 4$, 6 и 18 нм) в 3–10 раз больше теплоёмкости массивных образцов серебра и золота. Теплоёмкость самых крупных частиц Au ($D = 18$ нм) в области 0,2–1,0 K почти совпадает с теплоёмкостью массивного образца. С уменьшением размера частиц Au от 18 до 6 нм дополнительный положительный вклад в теплоёмкость сначала растёт, а при дальнейшем уменьшении диаметра до 4 нм несколько уменьшается, но не исчезает и остается положительным даже для кластеров Au_{55} размером 1,5 нм. Измерения теплоёмкости наночастиц серебра Ag размером 10 нм в магнитном поле с $B = 6$ Тл обнаружили квантовый размерный эффект: при $T < 1$ K теплоёмкость наночастиц Ag была меньше, а при $T > 1$ K — больше теплоёмкости массивного серебра; в отсутствие магнитного поля теплоёмкость коллоидных наночастиц серебра во всем изученном температурном интервале больше теплоёмкости массивного Ag (рис. 4.11). Этот экспериментальный результат хорошо согласуется с теоретическими выводами [118] о квантовом размерном эффекте теплоёмкости наночастиц. Аналогичный эффект на коллоидных частицах Au наблюдать не смогли, так как их теплоёмкость с ростом плотности магнитного потока становится неизмеримо малой.

Измерения теплоёмкости наночастиц свинца Pb диаметром 2,2, 3,7 и 6,6 нм и наночастиц индия In диаметром 2,2 нм [125, 126] показали, что при $T < 10$ K теплоёмкость $C_V(r)$ наночастиц на 25–75% больше теплоёмкости C_V массивных металлов. Максимальное отклонение $\Delta C = C_V(r) - C_V$ наблюдали в области температур 3–5 K. Резкий спад $C_V(r)$ при $T \leqslant 2$ K обусловлен низкочастотным обрезанием фононного спектра вследствие размерного эффекта. Результаты [125, 126] были объяснены [117] с помощью формулы (4.34) и с использованием в теоретических расчетах модельной наночастицы размером 2,2 нм, состоящей из 184 атомов. Авторы [127] измерили ΔC наночастиц ванадия V диаметром 3,8 и 6,5 нм и наночастиц палладия Pd диаметром 3,0 и 6,6 нм, полученных конденсацией паров. Теплоёмкость частиц ванадия V при $T < 10$ K определяется, в основном, электронным вкладом и величина ΔC, обусловленная размерным эффектом решёточной теплоёмкости, сравнительно мала. Увеличение теплоёмкости наночастиц Pd по сравнению с массивным палладием при $1,4 < T < 30,0$ K (рис. 4.12) полностью обусловлено дополнительным решёточным вкладом, так как электронная теплоёмкость независимо от размера частиц описывалась обычным линейным законом $\gamma_e T$, причем коэффициент электронной теплоёмкости γ_e был такой же, как для массивного палладия.

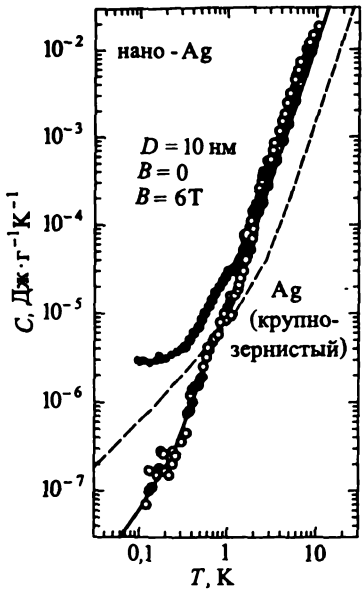


Рис. 4.11. Удельная теплоёмкость C коллоидных наночастиц Ag диаметром $D = 10$ нм при $T \leqslant 10$ K [124]: измерения выполнены в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле $B = 6$ Тл, пунктир соответствует удельной теплоёмкости крупнозернистого серебра

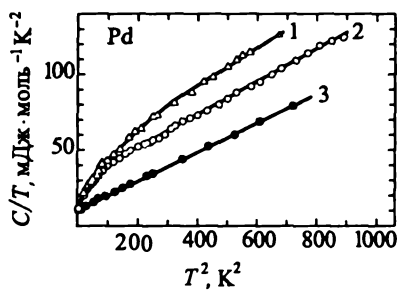


Рис. 4.12. Температурная зависимость теплоёмкости наночастиц Pd диаметром 3,0 нм (1) и 6,6 нм (2) и массивного палладия (3) [127]

Аналогичный размерный эффект на теплоёмкости нанокристаллического порошка Pd со средним диаметром частиц 8 нм наблюдали в работе [128]. Температурную зависимость теплоёмкости нанокристаллического палладия n-Pd при $1\,\text{K} \leqslant T < 20\,\text{K}$ описали степенной функцией $C(T) = aT + bT^2 + cT^3$, аналогичной формуле (4.28) при фиксированном значении r. В зависимости $C(T)$ массивного палладия квадратичный член bT^2 отсутствовал. Коэффициент электронной теплоёмкости $a = \gamma_e$ нанокристаллического палладия n-Pd оказался немного меньше, а температурный коэффициент решёточной теплоёмкости c был в два раза больше, чем те же коэффициенты a и c для массивного палладия (табл. 4.2). Результаты [128] находятся в хорошем согласии с данными [126] по теплоёмкости n-Pd.

Таблица 4.2

Коэффициенты полинома $C(T) = aT + bT^2 + cT^3$, описывающего теплоёмкость

Образец	a мДж· моль$^{-1}$К$^{-2}$	b мДж·моль$^{-1}$К$^{-3}$	c мДж·моль$^{-1}$К$^{-4}$	Литература
Pd (массивный)	9,7 ± 0,2	0	0,10 ± 0,03	[128]
нано-Pd ($D \sim 8$ нм)	8,5 ± 0,2	0,10 ± 0,03	0,20 ± 0,03	[128]
Cu (массивный)	0,68	0,01	0,051	[129]
нано-Cu ($D \sim 50$ нм)	1,03	0,32	0,066	[129]
нано-CuO ($D \sim 50$ нм)	0	0	0,410	[129]

Теплоёмкость массивной меди и нанокристаллических порошков Cu и CuO с размером частиц ~ 50 нм была исследована в интервалах температур 1–20 К и 300–800 К [129]. Для описания теплоёмкости при $T \leqslant 20\,\text{K}$ использовали полином $C(T) = aT + bT^2 + cT^3$ (значения коэффициентов полинома приведены в табл. 4.2). Квадратичный член bT^2 присутствовал только в температурной зависимости теплоёмкости наночастиц Cu. Заметим, что коэффициенты при линейном и кубическом членах теплоёмкости n-Cu больше соответствующих коэффициентов для массивного образца меди (табл. 4.2). При всех изученных температурах (от 1 до 20 К и от 300 до 800 К) наибольшую теплоёмкость имел нанопорошок CuO, а наименьшую — массивная медь. Теплоёмкость наночастиц Cu больше теплоёмкости массивной меди в 1,2–2,0 раза вплоть до 450 К. При дальнейшем повышении температуры происходит интенсивный рост наночастиц Cu и обусловленное этим уменьшение теплоёмкости до значений, соответствующих массивной меди.

Согласно [130] теплоёмкость наночастиц никеля Ni диаметром 22 нм примерно в 2 раза больше теплоёмкости массивного никеля при 300–800 К. На зависимости $C(T)$ n-Ni наблюдаются слабый размытый экзотермический эффект при 380–480 К, связанный с собирательной кристаллизацией частиц никеля, и большой эндотермический пик с максимумом при 560 К, обусловленный магнитным фазовым переходом. В массивном никеле слабый эндотермический пик, соответствующий магнитному превращению, наблюдался при 630 К.

Авторы [131] методом неупругого рассеяния нейтронов при 100–300 К изучили фононную плотность состояний крупнозернистого поликристаллического Ni и нанокристаллического никеля с размером частиц $\sim$ 10 нм в виде порошка и спрессованного компактного образца с относительной плотностью 80%. Наиболее заметным размерным эффектом является увеличение плотности фононных состояний образцов n-Ni в сравнении с крупнозернистым Ni в области энергий ниже 15 мэВ (рис. 4.13). Согласно [131] изменение фононного спектра n-Ni обусловлено малой плотностью вещества на границах зёрен.

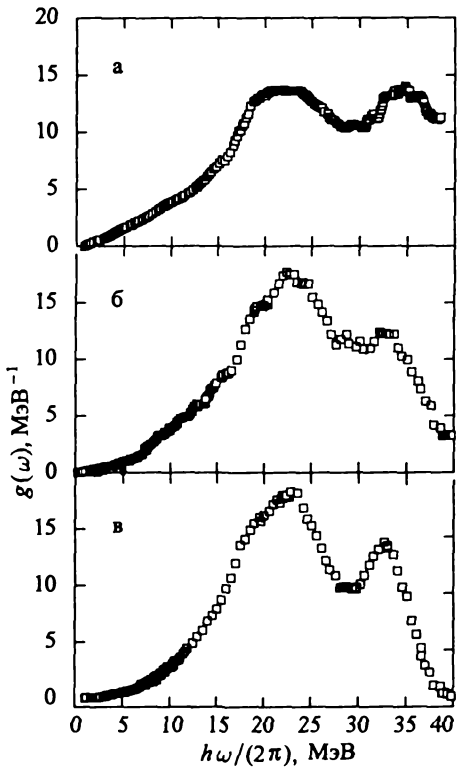


Рис. 4.13. Фононная плотность состояний $g(\omega)$ нанокристаллического никеля Ni в компактированном (а) и порошкообразном (б) виде и крупнозернистого никеля (в) [131]

Понижение температуры Дебая ϑ_D, связанное с уменьшением размера частиц, наблюдали многие исследователи (табл. 4.3). Относительную величину $\vartheta_D(r)/\vartheta_D$ определяли калориметрическим и дифракционными методами. Однако изучение малых частиц Au и Fe ($D = 5–7$ нм) с помощью эффекта Мессбауэра показало, что эти частицы имеют ту же температуру Дебая, как и массивные кристаллы [137, 138]. Сопоставление параметра решётки малых частиц Au и Fe с относительной интенсивностью рассеянного ими рентгеновского излучения [139] также показало, что наблюдаемые эффекты нельзя объяснить

только уменьшением дебаевской температуры. Согласно [5] отмеченная противоречивость экспериментальных данных по температуре Дебая малых частиц указывает на необходимость учёта колебаний кластеров (метастабильных атомных группировок с повышенной локальной устойчивостью), образующих наночастицу и имеющих иную симметрию, чем кристалл. Следует учитывать также ангармонические эффекты, которые в наночастицах должны быть достаточно велики.

Таблица 4.3

Зависимость температуры Дебая $\vartheta_D(D)$ малых частиц от их размера D (ϑ_D — температура Дебая массивного металла)

Металл	D (нм)	$\vartheta_D(D)/\vartheta_D$	Литература
Ag	~ 20	0,75	[132]
Ag	10–20	0,75–0,83	[133]
Ag	15	0,735	[134]
Al	15–20	0,50–0,67	[133]
Au	2,0	0,69	[135]
Au	1,0	0,92	[123]
Au	10,0	0,995	[123]
In	2,2	0,80	[126]
Pb	2,2	0,87	[126]
Pb	3,7	0,90	[126]
Pb	6,0	0,92	[126]
Pb	20,0	0,84	[136]
Pd	3,0	0,64–0,83	[127]
Pd	6,6	0,67–0,89	[127]
V	3,8	0,83	[127]
V	6,5	0,86	[127]

4.4. Магнитные свойства

Особенности магнитных свойств наночастиц связаны с дискретностью их электронных и фононных состояний. Одной из таких особенностей является осциляционная 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 учётом четного или нечетного числа электронов в них обсуждалось в работах [120, 121, 140]. В малых магнитных полях $\mu_p H \ll \Delta$ (μ_p — магнитная

проницаемость, Δ — расстояние между соседними электронными уровнями) электронный спиновый парамагнетизм металлических частиц с четным числом электронов при достаточно низкой температуре $k_B T/\Delta \ll 1$ уменьшается почти до нуля, но не исчезает полностью благодаря имеющемуся слабому спин-орбитальному взаимодействию. У частиц с нечетным числом электронов при уменьшении температуры парамагнитная восприимчивость растёт по закону Кюри [141]. При достаточно высокой температуре $k_B T/\Delta > 1$ парамагнетизм частиц с четным и нечетным числом электронов асимптотически стремится к парамагнетизму Паули.

Изменение магнитной восприимчивости χ наночастиц Li ($D \sim 1$ нм), Pt ($D \sim 2$ нм) и Al ($D \sim 2$ нм) в низкотемпературной области по закону Кюри было обнаружено в работах [142, 143]. Согласно [144] 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 размером от 1 до 1000 нм [145]: 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_{13} и Ga_{13} в магнитном поле с напряженностью до 15 кЭ показали, что они являются слабыми парамагнетиками независимо от температуры [146, 147]. Однако в поле с $H > 20$ кЭ при уменьшении температуры ниже 70–80 K восприимчивость кластеров Hg_{13} возрастала по закону Кюри до больших парамагнитных значений ($\chi \approx 1\,\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ при $H = 40$ кЭ), хотя массивная ртуть является диамагнетиком. Согласно [148, 149] 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–Вейсса при $T = 4$–300 K обнаружено в [150]. Рост парамагнитной восприимчивости наночастиц Mg ($D \sim 3$ нм) по сравнению с массивным магнием и резкое падение восприимчивости наночастиц при $T \to 0$ отмечены в [151]. По мнению авторов работы [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_6 [152] и туннельных явлений в кластерах Fe_{13} объёмом 0,15 нм^3 ($D \sim 0,5$ нм) [153] показали, что эти кластеры не являются металлами (хотя кластер Fe_{35} уже имеет металлические свойства). Согласно [154] в кластерах ртути, содержащих от 20 до 70 атомов, происходит переход от кристалла Ван-дер-Ваальса к металлу.

В работе [128] в интервале температур 1,8–300,0 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, уменьшение температуры приводит к росту восприимчивости. На зависимости $\chi(T)$ массивного палладия при $T \approx 80$ 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 [128] 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 [128] вызывают определенные сомнения, так как температурная зависимость восприимчивости массивного палладия весьма заметно отличается от таковой, полученной в надежных и точных экспериментах [155, 156].

Аномалии магнитной восприимчивости наночастиц проявляются в исследованиях методом ЭПР. Согласно работе [157] 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 [158, 159] обнаружило обратную зависимость — с уменьшением размера частиц натрия ширина линии ЭПР увеличивалась. Заметное уширение линий ЭПР наночастиц Gd ($D \sim 10$ нм) по сравнению с массивным Gd обнаружили авторы работы [160].

Наноструктурное состояние влияет на свойства ферромагнетиков. Ферромагнитные материалы имеют доменную структуру, которая возникает в результате минимизации суммарной энергии ферромагнетика в магнитном поле. Согласно [161] эта энергия включает 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 решётки 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.

При уменьшении размера ферромагнетика замыкание магнитных потоков внутри него оказывается все менее выгодным энергетически. Пока ферромагнитная частица имеет многодоменную структуру, её взаимодействие с внешним магнитным полем сводится к смещению граничного слоя (стенки) между доменами. По мере приближения ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию основным механизмом

перемагничивания становится когерентное вращение большинства магнитных моментов отдельных атомов. Этому препятствуют анизотропия формы частиц, кристаллографическая и магнитная анизотропия. При достижении некоторого критического размера D_c частицы становятся однодоменными, что сопровождается увеличением коэрцитивной силы H_c до максимального значения (для перемагничивания однодоменной сферической частицы путем когерентного вращения нужно приложить обратное магнитное поле (максимальную коэрцитивную силу) $H_c = 2K/I_s$, где K — константа анизотропии, I_s — намагниченность насыщения). Согласно [162] наибольший размер однодоменных частиц Fe и Ni не превышает 20 и 60 нм соответственно. Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к резкому падению коэрцитивной силы до нуля вследствие перехода в суперпарамагнитное состояние. Исходя из соотношения неопределенностей Гейзенберга в [161] показано, что критический линейный размер частицы, при котором из-за тепловых флуктуаций ориентации магнитного момента происходит разупорядочение и при всех температурах ниже температуры Кюри исчезает ферромагнетизм, составляет ~ 1 нм.

Действительно, если линейный размер ферромагнитной частицы равен некоторой величине δ_0, то импульс p электрона, который свободно распространяется в объёме частицы, обладает неопределенностью Δp. Из соотношения неопределенностей Гейзенберга следует, что $\Delta p \approx \eta/\delta_0$. Часть энергии электрона, обусловленная ограниченными размерами частицы, равна

$$\Delta\varepsilon_0 = \frac{(\Delta p)^2}{2m_e} \approx \frac{\eta^2}{2m_e\delta_0^2}, \tag{4.44}$$

или, с учётом значений η и m_e,

$$\Delta\varepsilon_0 \approx \frac{6,1\cdot 10^{-39}}{\delta_0^2}, \tag{4.45}$$

где энергия $\Delta\varepsilon_0$ измеряется в Дж, а размер δ_0 в метрах. Энергия $\Delta\varepsilon_0$ оказывает на магнитные моменты разупорядочивающее действие, аналогичное действию тепловых колебаний.

При нарушении однородности намагниченности возникает поправка к энергии обменного взаимодействия. Эта поправка является максимальной, когда вектор намагниченности меняет свое направление на обратное на расстояниях порядка расстояния между соседними металлическими атомами, т. е. на расстояниях порядка периода решётки a. Физический смысл поправки состоит в том, что энергия обмена стремится сохранить однородность намагниченности при любом ее нарушении. Иначе говоря, энергия обмена является энергией магнитного упорядочения. Максимальная поправка к энергии обмена равна $\Delta\varepsilon_{\text{обм}}^{\max} \approx AV/a^3$, где A — энергия обмена, V — объём тела. Полное нарушение однородности намагниченности и разориентация магнитных

моментов происходят при температуре Кюри T_C, когда исчезает самопроизвольная намагниченность ферромагнетика. Поэтому поправка $\Delta\varepsilon_{обм}^{max}$ должна быть равна или несколько меньше тепловой энергии $k_B T_C V/a^3$, откуда следует, что энергия обмена

$$A \approx k_B T_C. \tag{4.46}$$

Приравнивая разупорядочивающую энергию $\Delta\varepsilon_0$ (4.45) и упорядочивающую энергию обмена A (4.46), можно оценить критический линейный размер δ_0 ферромагнитной частицы, при котором ферромагнетизм исчезает при всех температурах из-за разупорядочения магнитных моментов под действием энергии $\Delta\varepsilon_0$:

$$\delta_0\,[\text{м}] \approx 2 \cdot 10^{-8} T_C^{-1/2}. \tag{4.47}$$

Согласно (4.47) для ферромагнетиков с температурой Кюри 500–1000 К критический линейный размер частицы, при котором ферромагнетизм исчезает и происходит переход в суперпарамагнитное состояние, составляет $\sim$ 1 нм. Фактически энергия обмена несколько меньше $k_B T_C$, поэтому величина δ_0 может быть несколько больше, чем следует из оценки по (4.47). Для типичных ферромагнетиков переход в суперпарамагнитное состояние возможен, когда размер частицы становится меньше 1–10 нм.

Выполненный в [4] анализ литературных данных по зависимости коэрцитивной силы H_c от средних размеров ферромагнитных частиц подтверждает рост H_c при уменьшении частицы до некоторого критического размера; максимальные значения H_c достигаются для частиц Fe, Ni и Co со средним диаметром 20–25, 50–70 и 20 нм соответственно. Эти величины близки к теоретическим оценкам D_c однодоменных частиц [162]. Что касается уменьшения H_c при $D < D_c$, то оно может быть связано не только с эффектом суперпарамагнетизма, но и с иными магнитными свойствами поверхностного слоя: так, если поверхностный слой имеет меньшую анизотропию, то он будет перемагничиваться в более слабых полях и облегчать перемагничивание всей наночастицы [162]. Зависимость относительной остаточной намагниченности I_r/I_s (здесь I_s — намагниченность насыщения массивного металла) от размера частиц Fe, Co и Ni также проходит через максимум вблизи соответствующих значений D_c [4].

Понижение намагниченности насыщения при уменьшении размера наночастиц Fe, Ni и Co и ферромагнитных сплавов наблюдали во многих работах [163–170]. Авторы [4, 163–167] рассматривают уменьшение I_s как результат окисления поверхностного слоя металлических наночастиц, тогда как в [168–170] уменьшение I_s объясняли непосредственно размерным эффектом.

В работе [170] были изучены магнитные свойства сферических частиц железа диаметром 14–100 нм при температурах 4,2–300 К в полях напряженностью до 25 кЭ. Частицы были взвешены в парафине,

их объёмная концентрация составляла 0.01. Исследование с помощью ядерного гамма-резонанса показало, что изучаемые частицы железа не окислены. Измерения коэрцитивной силы частиц разного размера при 4,2, 77 и 300 К обнаружили отчетливый максимум H_c при $D \sim$ ~ 24 нм. По мнению [170] этот максимум обусловлен наложением двух процессов — увеличением H_c при переходе частиц в однодоменное состояние и появлением суперпарамагнетизма у однодоменных частиц при достижении ими критического размера. Намагниченность насыщения I_s даже для самых крупных частиц железа ($D \sim 98$ нм) была меньше намагниченности насыщения массивного железа; при уменьшении размера частиц до ~ 40 нм I_s сначала уменьшалась, а начиная с $D = 35$ нм оставалась постоянной. Максимум отношения I_r/I_s (I_r — остаточная намагниченность) наблюдался для частиц размером 24 нм. Согласно результатам [170] переход частиц железа из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние происходит при размере частиц $D \leqslant 24$ нм.

Исследование намагниченности насыщения массивного Ni и нанокристаллического порошка Ni ($D = 12, 22$ и 100 нм) при 10–300 К [130] показало, что с уменьшением размера частиц до 12 нм величина I_s уменьшается почти в два раза по сравнению с массивным Ni. При температуре ниже 50 К для наночастиц Ni с $D < 50$ нм петля магнитного гистерезиса была асимметричной. Согласно [130] смещение петли гистерезиса и уменьшение I_s связаны с наличием на поверхности частиц никеля оксидной оболочки и обусловлены анизотропией обменного взаимодействия ферромагнитного Ni с антиферромагнитным оксидом NiO, образующим оболочку наночастиц.

В целом, единого мнения о причинах изменения намагниченности насыщения ферромагнитных наночастиц нет. В этой связи следует упомянуть результаты исследования компактированного нанокристаллического nc-Ni со средним размером зерна 70–100 нм [171] (аббревиатура "nc" означает нанокристаллический образец, получением компактированием из нанокристаллического порошка). Намагниченность насыщения nc-Ni была примерно на 10% меньше намагниченности крупнозернистого никеля; то же самое наблюдали в субмикрокристаллическом Ni, полученном деформационно-термической обработкой [172]. Для объяснения этого эффекта авторы [173] предположили, что атомы, расположенные вблизи границ зёрен, находятся в неравновесном состоянии, динамически более активны, чем атомы в зёрнах, и образуют зернограничную фазу. Отличие магнитных свойств зернограничной фазы от свойств фазы в зерне служит причиной уменьшения намагниченности насыщения субмикрокристаллического Ni. С учётом этого нельзя исключить, что уменьшение намагниченности насыщения наночастиц может быть связано не только с окислением поверхности или непосредственно с размерным эффектом, но и с особым состоянием поверхностного слоя изолированных наночастиц или наночастиц

в порошках. Вместе с тем наличие развитой поверхности наночастиц само по себе является следствием их малого размера.

В последнее время зависимость коэрцитивной силы от размера наночастиц Fe, Ni и наночастиц сплава $Fe_{0,91}Si_{0,09}$ изучали авторы [174, 175]. Нанокристаллические порошки Fe, Ni и сплава $Fe_{0,91}Si_{0,09}$ с минимальным размером частиц 8, 12 и 6 нм, соответственно, были получены размолом в шаровой мельнице в течение 380, 350 и 180 часов. Магнитные измерения показали, что уменьшение размера наночастиц Fe от 80 до 8–10 нм сопровождается увеличением коэрцитивной силы H_c почти в три раза. На зависимости коэрцитивной силы от размера частиц n-Ni наблюдался максимум, соответствующий наночастицам диаметром 15–35 нм; при уменьшении размера частиц от 15 до 12 нм H_c резко уменьшалась почти в 5 раз. Намагниченность насыщения I_s частиц n-Ni ($D = 10$ нм) оказалась на 37% больше, чем I_s массивного никеля, но это было связано с появлением в результате размола примеси 15 ат.% Fe. Уменьшение размера наночастиц сплава $Fe_{0,91}Si_{0,09}$ от 40 до 6 нм приводило к росту коэрцитивной силы в 5 раз.

Размерная и температурная зависимости коэрцитивной силы азотированных и оксидированных (окисленных) с поверхности наночастиц кобальта Co размером от 15 до 60 нм была изучена в [176]. Коэрцитивная сила азотированных и оксидированных частиц Co растёт при уменьшении температуры от 240 K и 200 K для частиц размером $\sim$ $\sim$ 10 нм и 30–50 нм соответственно. Наибольшая величина $H_c \approx 2$ кЭ была получена при 5 K для наночастиц диаметром 34 нм. Согласно [176] окисление приводит к большему увеличению H_c наночастиц кобальта Co, чем азотирование. Заметим, что рост H_c при окислении наночастиц Fe и Co наблюдался ранее [177–179].

Значительное (до $\sim$800 K) повышение температуры Нееля было обнаружено в наночастицах ОЦК-Cr диаметром 38–75 нм [180], хотя массивный хром является антиферромагнетиком с температурой Нееля 311 K.

Интересные результаты получены при изучении магнитных свойств наночастиц гематита α-Fe_2O_3 [181]. В обычном состоянии гематит является антиферромагнетиком. Измерения показали, что при уменьшении диаметра частиц от 300 до 100 нм сохраняется величина магнитной восприимчивости, соответствующая массивному кристаллу, а дальнейшее уменьшение диаметра от 100 до 20 нм приводит к быстрому росту магнитной восприимчивости.

Анализ спонтанной намагниченности наночастиц, выполненный в [182] в приближении молекулярного поля, показал наличие размерной зависимости температуры Кюри. Согласно [182] уменьшение температуры Кюри становится заметным для частиц с размером $D <$ < 10 нм; для наночастиц с $D = 2$ нм уменьшение T_C в сравнении с массивным металлом не превышает 10%. Напротив, из результатов изучения термодинамики суперпарамагнитных частиц методом Монте-Карло [183] следует, что из-за отсутствия в этих частицах явно

выраженного магнитного перехода нельзя говорить о каком-либо смещении температуры Кюри в зависимости от размера частиц. Действительно, переход наночастиц из суперпарамагнитного в парамагнитное состояние происходит плавно, без явно видимой резкой точки магнитного превращения. Измерения температуры Кюри наночастиц Ni ($D = 2,1-6,8$ нм) [184], намагниченности насыщения и температуры Кюри плёнок Fe толщиной $\geqslant 1,5$ нм [185], намагниченности насыщения наночастиц Fe ($D = 1,5$ нм) [186] и Co ($D = 0,8$ нм) [187] показали, что эти величины в пределах погрешности измерений совпадают с таковыми для массивных металлов. Согласно [4, 5] температура Кюри ферромагнитных частиц при уменьшении их размера до 2 нм не отличается от T_C массивных металлов. Однако в [188] обнаружено уменьшение T_C на 7 и 12% для наночастиц Ni диаметром 6,0 и 4,8 нм соответственно. Следует отметить, что явление суперпарамагнетизма существенно затрудняет исследование размерных зависимостей коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и температуры Кюри ферромагнитных наночастиц.

Как уже указывалось, уменьшение размеров однодоменной частицы приводит к переходу из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние. Тепловые флуктуации могут вызвать вращение магнитных моментов, если средняя тепловая энергия $k_B T$ равна или больше энергии анизотропии $E = KV$, где K — константа суммарной анизотропии, V — объём частицы. Полная намагниченность частицы, возникающая в достаточном для насыщения внешнем магнитном поле, после выключения поля за время релаксации τ_r становится равной нулю. В модели дискретных ориентаций [189] время релаксации равно

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left\{\frac{KV}{k_B T}\right\}. \tag{4.48}$$

Если время измерения τ_m значительно меньше времени релаксации τ_r, то частица сохраняет свое первоначальное ферромагнитное состояние. В противоположном случае, когда время измерения больше τ_r, тепловые флуктуации полностью разориентируют магнитные моменты и частица будет вести себя как суперпарамагнитная. Переход из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние происходит при некоторой температуре блокирования $T = T_b$, для которой $\tau_r = \tau_m$. С учётом 4.48 температура блокирования равна

$$T_b = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)}. \tag{4.49}$$

Наночастица из ферромагнитного материала, имеющая объём V, при $T < T_b$ ведет себя как ферромагнетик, а при $T > T_b$ находится в суперпарамагнитном состоянии.

Для заданной температуры условие $\tau_r = \tau_m$ определяет также критический объём V_b (объём блокирования): наночастица с $V < V_b$ находится в суперпарамагнитном состоянии, а наночастица, объём которой

больше критического ($V > V_b$), является ферромагнетиком. Оценки [161] показывают, что для типичных ферро- или ферримагнетиков при 100 К критический объём составляет $10^{-27}-10^{-23}$ м^3, что соответствует наночастицам с линейными размерами менее 1–15 нм.

Суперпарамагнетизм наблюдался на наночастицах ($D \leqslant 10$ нм) никеля в матрицах из силикагеля [190] и свинца [191]; кобальта в матрице меди [192] и в ртути [193]; железа в ртути [186, 193] и в β-латуни [194]. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по суперпарамагнетизму достаточно подробно рассмотрены в [4, 5], поэтому кратко обсудим лишь более поздние экспериментальные исследования.

Детальное изучение магнитных свойств наночастиц кобальта диаметром от 1,8 до 4,4 нм, полученных осаждением из коллоидного раствора, выполнено в работе [195]. Магнитные свойства измеряли с помощью СКВИД-магнитометра в области температур 2–300 К в поле напряженностью до 55 кЭ. При 300 К наночастицы Co были суперпарамагнитными. Изменение температуры блокирования T_b от 22 до 50 К при увеличении размера частиц от 1,8 до 4,4 нм было описано зависимостью $T_b = KV/30k_B$, т. е. функцией (4.49). Используя найденную зависимость $T_b(V)$ и экспериментальные результаты по T_b и размеру частиц, авторы [195] нашли размерную зависимость константы анизотропии K: с уменьшением размера частиц константа анизотропии растёт и во всем изученном интервале $1,8K \leqslant D \leqslant 4,4$ нм оказывается больше, чем K массивного ГЦК кобальта. Размерная зависимость коэрцитивной силы H_c была измерена при 10 К, когда наночастицы всех размеров находились в ферромагнитном состоянии. Рост H_c с увеличением размера частиц n-Co вполне соответствует поведению однодоменных частиц. Результаты по размерным зависимостям T_b, K, H_c наночастиц кобальта хорошо согласуются с аналогичными данными для наночастиц других ферромагнитных металлов. Иначе обстоит дело с намагниченностью. Измерения показали, что при $T = 2$ К наночастицы Co не достигают магнитного насыщения даже в поле 55 кЭ. По этой причине значения намагниченности насыщения I_s были получены экстраполяцией зависимости $I(1/H)$ на бесконечно большое поле, т. е. $1/H \to 0$. Величина I_s росла с уменьшением размера D и для частиц с $D < 3,3$ нм была больше, чем I_s массивного кобальта. Намагниченность насыщения самых мелких частиц Co ($D = 1,8$ нм) была на 20% больше I_s массивного кобальта. Увеличение магнитного момента атома кобальта в наночастицах было теоретически предсказано [196, 197] и экспериментально наблюдалось [198] на кластерах кобальта.

Нанокристаллический порошок γ-Fe_2O_3 ($D \sim 4-7$ нм) был синтезирован плазмохимическим методом с применением СВЧ-генератора [199]. Магнитные измерения показали, что наночастицы γ-Fe_2O_3 являются суперпарамагнитными с температурой блокирования $T_b \approx 80$ К. При уменьшении $T < T_b$ частицы γ-Fe_2O_3 ведут себя как ферримагнетик, их остаточная намагниченность растёт, достигая максимума при 20 К, а затем начинает уменьшаться.

Размерная зависимость температуры блокирования наночастиц γ-Fe_2O_3 размером от 3 до 10 нм, распределенных в полимерной матрице, была определена авторами работы [200]. Зависимость $T_b(V)$ была близка к линейной и описывалась функцией вида (4.49). Для частиц объёмом $\sim 100\,нм^3$ ($D \sim 4-5$ нм) $T_b \approx 75$ К, что хорошо согласуется с результатами [199].

Исследование суперпарамагнетизма наночастиц Fe, распределенных в медной матрице, было проведено авторами [201]. Исходная медь, содержащая около 0,01 ат.% растворённого Fe, была диамагнитной во всей изученной области температур 300–1225 К, полученная для нее зависимость $\chi(T)$ хорошо согласуется с данными работы [202]. В результате интенсивной пластической деформации исходной меди методом равноканального углового прессования (истинная логарифмическая степень деформации e составляла 3,5) была получена субмикрокристаллическая медь n-Cu с размером зёрен 130–150 нм и произошло выделение частиц железа, ранее растворённого в меди.

Магнитные измерения выполняли в вакууме $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па (10^{-5} мм рт. ст.) на высокочувствительных магнитных весах в поле с индукцией 8,8 кГс. Для понимания результатов важна методика измерений: нагрев от 300 К до температуры отжига T; выдержка в течение 1 часа при этой температуре и измерение восприимчивости в конце выдержки; охлаждение до 300 К и измерение восприимчивости; нагрев до следующей температуры отжига и т. д. (рис. 4.14) [203].

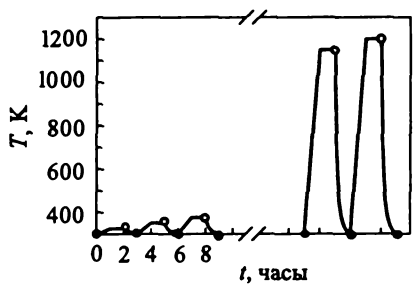


Рис. 4.14. Последовательность измерений в отжиговом эксперименте [203]: o — измерение при температуре отжига T; • — измерение после охлаждения от температуры отжига до 300 К

Температура отжига изменялась от 300 до 1225 К через каждые 25 К. Измерения, сделанные непосредственно при температуре отжига, относятся к температурной зависимости восприимчивости и обозначаются далее $\chi(T)$. Измерения восприимчивости, выполненные после отжига и последующего охлаждения до 300 К, относятся к отжиговой кривой и обозначаются далее $\chi(300, T)$. Результаты измерений показаны на рис. 4.15.

Измерения показали, что восприимчивость субмикрокристаллической меди заметно больше восприимчивости исходной меди. Кроме того, появилась зависимость восприимчивости n-Cu, обратно пропорциональная напряженности магнитного поля H, что указывало на присутствие в образце ферромагнитной примеси железа Fe. Известно, что растворённое железо выделяется из меди при прокатке [204]. В работе

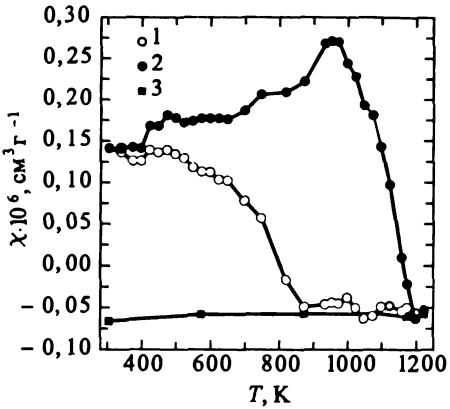


Рис. 4.15. Магнитная восприимчивость χ нанокристаллической медной (n-Cu) матрицы с примесным железом в поле с индукцией 8,8 кГс [201]: 1 — температурная зависимость $\chi(T)$; 2 — отжиговая зависимость $\chi(300, T)$; 3 — обратный температурный ход восприимчивости, соответствующий восприимчивости меди с растворённой в ней примесью железа Fe в количестве 0,01 %

[201] выделение частиц железа, до того растворённого в меди, было инициировано интенсивной пластической деформацией.

На отжиговой зависимости $\chi(300, T)$ вблизи температуры нанопереходa $T_п \approx 425$ К (переход меди из субмикрокристаллического в крупнозернистое состояние) наблюдается скачкообразное повышение восприимчивости; затем в интервале 450–650 К восприимчивость почти не меняется, а при дальнейшем подъеме температуры растёт, проходит через максимум при 975 К и резко уменьшается до диамагнитных значений, соответствующих восприимчивости меди (рис. 4.15). Восприимчивость $\chi(300, T)$ перестает зависеть от напряженности магнитного поля H после отжига при $T > 1200$ К.

На температурной зависимости восприимчивости $\chi(T)$ заметное уменьшение χ происходит при $T < 425$ К; после некоторого роста восприимчивости в интервале 425–475 К кривая опускается до диамагнитных значений и при 850 К переходит в температурную зависимость восприимчивости меди. Зависимость χ от напряженности поля H исчезает при $T > 850$ К.

Обратный температурный ход восприимчивости от 1225 до 300 К (рис. 4.15) соответствует восприимчивости меди с растворённой в ней примесью железа в количестве 0,01 ат.% [205]. Зависимость восприимчивости от напряженности магнитного поля отсутствует.

Одним из наиболее интересных экспериментальных фактов, обнаруженных в [201, 206–208], является скачок на отжиговой и температурной зависимостях магнитной восприимчивости при температуре $T_п \approx 425$ К, соответствующей переходу субмикрокристаллической меди в крупнозернистую. Связан ли наблюдаемый скачок с изменением восприимчивости собственно меди? Основными вкладами в магнитную восприимчивость кристаллической меди являются диамагнетизм атомных остовов, спиновый парамагнетизм Паули и диамагнетизм Ландау электронов проводимости. Сумма этих вкладов для меди отрицательна,

и поэтому медь является диамагнетиком. Слабая квадратичная температурная зависимость восприимчивости [202] обусловлена вкладом парамагнетизма Паули. В рассматриваемом случае восприимчивость n-Cu по знаку положительна из-за выделения частиц железа. Более низкая восприимчивость субмикрокристаллической меди (рис. 4.15, зависимость $\chi(300, T)$) могла бы быть следствием меньшей плотности состояний на уровне Ферми и эффективной массы электронов проводимости. Однако это не должно было привести к существенному изменению температурной зависимости. Поэтому объяснить разницу в значениях восприимчивости на отжиговой и температурной кривых n-Cu после наноперехода ($\Delta\chi = \chi(300, T) - \chi(T)$ при $T \sim 500$ K) только изменением состояния меди невозможно.

Выполненный А. А. Ремпелем в работах [201, 206–208] анализ показал, что скачок χ на отжиговой и температурной зависимостях восприимчивости при 425–450 K скорее всего связан не с изменением восприимчивости меди, а с изменением магнитного вклада от примеси железа, выделяющейся в виде наночастиц в стыках зёрен меди.

Если предположить, что скачок на зависимостях $\chi(T)$ и $\chi(300, T)$ при нанопереходе в n-Cu связан с изменением магнитного вклада от примеси, то из $\chi(T)$ можно вычесть восприимчивость меди $\chi_{Cu}(T)$ и определить вклад в восприимчивость от ферромагнитной фазы $\chi_{Fe}(T)$ (рис. 4.16). Эта фаза может быть поверхностной или объёмной. Если фаза поверхностная (двумерная), то она может располагаться на границе двух зёрен, если же фаза трехмерная, то, скорее всего, она будет располагаться в стыках трех или более зёрен. Рассмотрим более подробно выполненную авторами [201, 208] аппроксимацию зависимости $\chi_{Fe}(T)$. Аппроксимация проводилась в приближении выделения частиц железа одинакового размера и независимости температуры Кюри T_C железа от размера наночастиц.

Температурная зависимость восприимчивости в насыщающих магнитных полях при низких температурах для обычных ферромагнетиков не такая сильная, как наблюдалось в эксперименте (рис. 4.16) [201]. Сильная зависимость при низких температурах возможна в случае суперпарамагнетизма выделившихся частиц железа. Суперпарамагнитный вклад χ_{sp}, выраженный в безразмерных единицах, при температуре T в магнитном поле H можно представить в виде [161]

$$\chi_{sp} = n_{sp} V_{sp} \frac{M_s(T)}{H} L\left(\frac{V_{sp} M_s(T) H}{k_B T}\right), \tag{4.50}$$

где $L = [\mathrm{cth}(x) - 1/x]$ — функция Ланжевена; n_{sp} — число суперпарамагнитных частиц в единице объёма; V_{sp} — объём суперпарамагнитной частицы; $M_s(T)$ — намагниченность насыщения ферромагнитной фазы при температуре T.

Температурная зависимость намагниченности насыщения кристаллической ферромагнитной фазы $M_s(T)$ определяется решением

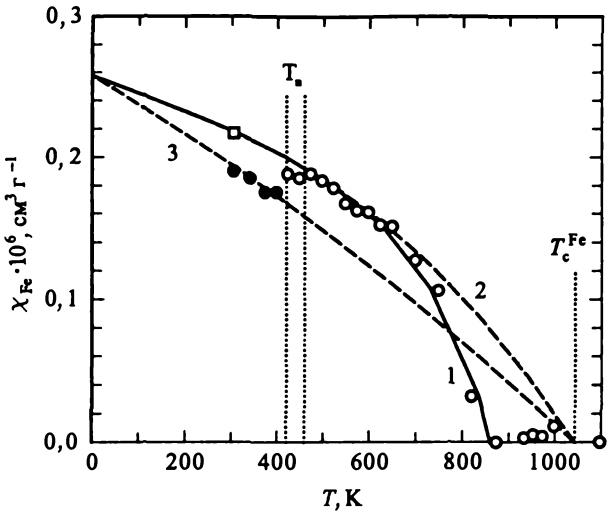


Рис. 4.16. Аппроксимация температурной зависимости восприимчивости примесной суперпарамагнитной фазы [201]: (1, 2) — изменение восприимчивости после наноперехода с учётом и без учёта растворения примеси Fe; (3) — изменение восприимчивости до наноперехода; (□) — значение восприимчивости суперпарамагнитной примеси при 300 K после наноперехода в меди. Вертикальными штриховыми линиями показаны область наноперехода вблизи температуры T_n и температура Кюри T_C^{Fe} железа

уравнения

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)} = \mathrm{th}\left(\frac{M_s(T)T_C}{M_s(0)T}\right), \tag{4.51}$$

где $M_s(0)$ — намагниченность насыщения при $T = 0$ K. Для кристаллического железа $M_s(0) = 1740$ Гс и $T_C = 1043$ K [209]. Намагниченности насыщения $M_s(0) = 1740$ Гс соответствует магнитный момент атомов железа $2,22\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора).

Исчезновение ферромагнитного вклада происходит при 850 K — гораздо более низкой температуре, чем температура Кюри обычного поликристаллического железа (рис. 4.15, 4.16). Это может быть связано с полным растворением ферромагнитной примеси в меди уже при температуре 850 K. Согласно фазовой диаграмме [204] концентрация растворённого в меди железа $c_{Fe}(T)$ растёт при увеличении температуры в соответствии с выражением

$$c_{Fe}(T) = c_{Fe}(0) - C\exp\left\{-\frac{E_m}{k_B T}\right\}, \tag{4.52}$$

где $c_{Fe}(0) \approx c_{Fe}(300)$ — максимальная атомная концентрация растворённого Fe при 0 K или практически равная ей концентрация при 300 K; C — константа; E_m — энергия смешения. Согласно [204] $C = 43$, $E_m/k_B = 9217$ K, или $E_m = 0,79$ эВ.

Для перехода от безразмерной объёмной восприимчивости χ_{sp} и атомной концентрации c_{Fe} к массовой восприимчивости ферромагнитной фазы, концентрация которой меняется в результате растворения, можно использовать соотношение

$$\chi_{Fe}(T) = \chi_{sp}(T, n_{sp}, V_{sp}) c_{Fe}(T) \frac{A_{Fe}}{A_{Cu}\rho_{Fe}}, \qquad (4.53)$$

где $A_{Cu} = 63,55$ и $A_{Fe} = 55,85$ — атомный вес меди и железа, $\rho_{Fe} = 7,86$ г см$^{-3}$ — плотность железа. Аппроксимируя температурную зависимость восприимчивости $\chi_{Fe}(T)$ в интервале температур 425–1043 К выражением (4.53) с учётом (4.50)–(4.52) и полагая температуру Кюри равной 1043 К, а энергию смешения равной $E_m = 0,79$ эВ, авторы [201, 208] получили хорошую сходимость с экспериментом (рис. 4.16, кривая 1). Кривая 1 проходит также при 300 К через точку, обозначенную □, которая соответствует значениям $\chi(300, T)$ в интервале температур отжига 450–600 К и находилась бы на температурной кривой, если бы не было скачка восприимчивости при нанопереходе в меди. Кривая 2 (рис. 4.16) построена без учёта растворения железа, т. е. при неизменной концентрации ферромагнитной примеси вплоть до температуры Кюри. Аппроксимация (рис. 4.16, кривая 1) дала значения объёма суперпарамагнитной частицы $V_{sp} = 1,8 \cdot 10^{-20}$ см^3 и их числа $n_{sp} = 5,7 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ после наноперехода, а также константу $C = 0,4$. Это значение константы C приблизительно в 100 раз меньше, чем в [204], и означает, что по данным [201, 208] скорость растворения железа выше, чем по данным [204]. Более высокая, чем в равновесных условиях, скорость растворения железа является следствием того, что выделение наночастиц Fe и их существование в матрице меди термодинамически неравновесно.

Если пренебречь растворением железа в меди до температуры 650 К, то относительная объёмная концентрация суперпарамагнитной примеси $n_{sp}V_{sp}$ в меди до и после наноперехода одинакова. Следовательно, в соответствии с (4.50) суперпарамагнитные вклады при 0 К тоже одинаковы. Полагая, что температура Кюри не зависит от размера суперпарамагнитных частиц, а восприимчивость меди при нанопереходе не меняется, можно аппроксимировать экспериментальные данные по восприимчивости до наноперехода (рис. 4.16, кривая 3). Аппроксимация показала, что до наноперехода объём суперпарамагнитных частиц был в 1.62 раза меньше, а средний размер частиц в $(1,62)^{1/3} = 1,17$ раза меньше, чем после перехода. Различие в температурных зависимостях восприимчивости до и после наноперехода связано с увеличением среднего размера суперпарамагнитных наночастиц с 2,8 до 3,3 нм.

На одну суперпарамагнитную примесную частицу приходится объём меди, равный $V = 1/n_{sp}$. Это позволяет найти линейный размер частицы меди. Оказывается, на каждую суперпарамагнитную частицу приходится частица меди диаметром 128 нм до наноперехода и 150 нм

после перехода. Эти размеры близки к размерам зёрен меди в образце до и после перехода, поэтому можно предположить, что частицы примеси распределены в меди равномерно и на каждое медное зерно приходится одна частица железа. Она может находиться, например, в стыке, т.е. в узле соединения нескольких зёрен. При укрупнении зёрен меди, вследствие перехода из субмикрокристаллического в более крупнозернистое состояние, число стыков зёрен уменьшается и атомы примесного железа вынуждены диффундировать по поверхности зёрен меди в остающиеся узлы. При этом уже имеющиеся наночастицы примеси укрупняются и число их уменьшается. Аналогичные процессы происходят и при более высоких температурах отжига, когда рост зёрен меди продолжается.

В интервале температур 450–600 К отжиговая зависимость $\chi(300, T)$ (рис. 4.15) почти постоянна. Это означает, что состояние суперпарамагнитной примеси, т.е. число и размер частиц, при нагреве в этом температурном интервале и последующем охлаждении не меняется. Для температурной зависимости $\chi(T)$ это подтверждают результаты расчета (рис. 4.16, кривые 1 и 2), из которого следует, что растворение железа при 450–600 К пренебрежимо мало. Наблюдаемый после отжига при температуре от 650 до 975 К рост восприимчивости $\chi(300, T)$ (рис. 4.15) на $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ см^3·г$^{-1}$ частично связан с увеличением размеров суперпарамагнитных частиц в охлажденной до 300 К меди и, соответственно, с увеличением вклада от примеси при 300 К. Однако этим можно объяснить рост $\chi(300, T)$ лишь на величину $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ см^3·г$^{-1}$. Остальное повышение восприимчивости связано с другими факторами, например, с меньшей намагниченностью насыщения M_s наночастиц в сравнении с массивным кристаллом или выделением большего количества ферромагнитной фазы при охлаждении.

Согласно работам [201, 206–208] уменьшение восприимчивости в интервале температур 1000–1225 К наблюдается лишь при большой скорости охлаждения образца, т.е. при закалке высокотемпературного состояния, когда вся ферромагнитная примесь растворена в меди. Если охлаждение после отжига проводить медленно, то примесь железа успевает выделиться в ферромагнитную фазу и наблюдаемое на рис. 4.15 уменьшение восприимчивости $\chi(300, T)$ после максимума отсутствует.

Исследования [201, 206–208] показали, что измерение магнитной восприимчивости является информативным методом изучения ферромагнитных наночастиц в диамагнитной матрице. Наличие матрицы препятствует интенсивному росту наночастиц при температуре структурной релаксации ферромагнитного поликристалла и тем самым значительно увеличивает температурный интервал существования наносостояния ферромагнетика.

4.5. Оптические свойства

Рассеяние и поглощение света наночастицами по сравнению с макроскопическим твёрдым телом имеет ряд особенностей [210]. Экспериментально эти особенности наиболее отчетливо проявляются при изучении большого числа частиц. Так, коллоидные растворы и гранулированные плёнки могут быть интенсивно окрашены вследствие специфических оптических свойств наночастиц. Классическим объектом изучения оптических свойств дисперсных сред является золото. Еще Фарадей обратил внимание на подобие цвета коллоидного раствора и плёнки золота и высказал предположение о дисперсном строении последней.

При поглощении света тонкозернистыми плёнками металлов в видимой части спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов (в металлах оптическое поглощение электронами проводимости происходит в широком диапазоне длин волн λ). Например, гранулированные плёнки из частиц Au диаметром 4 нм имеют явно выраженный максимум поглощения в области $\lambda = 560-600$ нм [211, 212]. Спектры поглощения наночастиц Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K также имеют максимумы в оптическом диапазоне [4, 213].

Еще одной особенностью гранулированных плёнок является уменьшение их поглощения при переходе из видимой в инфракрасную область спектра в отличие от сплошных металлических плёнок, у которых поглощение излучения растёт с увеличением длины волны [4, 212, 214–218].

Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц, размер которых заметно меньше длины волны и не превышает 10–15 нм [9, 210].

Различия спектров поглощения наночастиц и массивных металлов обусловлены различием их диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Диэлектрическая проницаемость наночастиц с дискретным энергетическим спектром зависит как от размера частиц, так и от частоты излучения. Более того, значение диэлектрической проницаемости зависит от частоты не монотонно, а осциллирует вследствие переходов между электронными состояниями [219].

Минимальное число частиц, необходимое для экспериментального исследования оптических свойств, составляет не менее 10^{10}. Получить $10^{10} - 10^{13}$ частиц одного размера и формы невозможно, поэтому в реальном эксперименте для ансамбля частиц эти осцилляции сглаживаются. Тем не менее даже усредненное по ансамблю значение ε отличается от значения диэлектрической проницаемости массивного вещества. Согласно работам [219, 220] мнимая часть диэлектрической проницаемости обратно пропорциональна радиусу r частицы:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{\infty,2}(\omega) + \frac{A(\omega)}{r}, \tag{4.54}$$

где $\varepsilon_{\infty 2}(\omega)$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости макроскопического кристалла; $A(\omega)$ — некоторая функция частоты. Экспериментальные результаты [221, 222], полученные на частицах золота с $r = 0,9-3,0$ нм при постоянной длине волны $\lambda = 510$ нм, подтверждают зависимость $\varepsilon_2 \sim 1/r$. От размера частиц зависят также ширина полосы поглощения и форма низкочастотного края полосы поглощения. Уширение полосы поглощения света наночастицами Au и Ag при уменьшении их размера наблюдали авторы [221, 223, 224].

Другим размерным эффектом является смещение резонансного пика поглощения света. Длина свободного пробега электрона в металлических частицах, диаметр которых меньше длины свободного пробега электронов λ_∞ в массивном металле, равна радиусу частицы r [4, 5]. В этом случае при поглощении света эффективное время релаксации τ_{ef} можно представить в виде

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau^{-1} + \frac{v_F}{r}, \tag{4.55}$$

где $\tau = \lambda_\infty / v_F$ — время релаксации в массивном металле; v_F — скорость электрона на уровне Ферми. Согласно работе [225] в пренебрежении межзонными переходами и при учёте движения только свободных электронов

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_1^2 + 1/\tau_{ef}}, \tag{4.56}$$

где $\omega_p = 4\pi N e^2/m^*$ — плазменная частота; N, e, m^* — концентрация, заряд и эффективная масса свободных электронов. В теории Ми [226] максимум поглощения света достигается при условии $\varepsilon_m = -\varepsilon_1(\omega_1)$; с учётом этого для очень малых частиц с $\tau_{ef}^{-1} \sim v_F/r$ из (4.56) следует выражение для резонансной частоты

$$\omega_1 = \left(\frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m} - \frac{v_F^2}{r^2} \right)^{1/2} \tag{4.57}$$

Согласно (4.57) резонансная частота уменьшается при уменьшении размера частицы, т. е. полоса поглощения должна смещаться в низкочастотную область. Красное смещение резонансного пика поглощения света при уменьшении размера частиц предсказывает теория [227]. С другой стороны, квантовомеханические расчеты [219, 228] предсказывают повышение частоты резонансного пика, т. е. голубое (синее) смещение полосы поглощения при уменьшении размера наночастиц.

Экспериментальные результаты по смещению частоты резонансного поглощения в зависимости от размера наночастиц также противоречивы. В работах [229–231] при уменьшении размера частиц Ag от 10 до 1 нм наблюдали сильное красное смещение пика поглощения, тогда как по данным [232–234] положение пика поглощения частиц Ag и Au диаметром 2,5–10,0 нм не зависит от размера частиц. Голубое (синее)

смещение пика поглощения наночастиц Ag при уменьшении их размера до 1–2 нм установлено работам [219, 223, 224, 235].

В работах [236, 237] показано, что в зависимости от степени размытия электронного облака по поверхности частицы может наблюдаться как голубое (синее), так и красное смещение; для перехода от одного эффекта к другому достаточно незначительного изменения размера области диффузного размытия электронов. Согласно работам [236, 237] ширина полосы поглощения света является сложной функцией размера частиц и достигает максимума вблизи $D \approx 1,1$ нм.

В последние годы большой интерес вызывают исследования размерных эффектов на оптических и люминесцентных свойствах полупроводниковых веществ, так как оптическое поглощение — один из основных методов изучения зонной структуры полупроводников.

В полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика, поэтому при описании электронных свойств макроскопический полупроводниковый кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электронно-дырочной пары — экситона. Область делокализации экситона может во много раз превосходить период кристаллической решётки полупроводника. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами экситона, влияет на его свойства.

Таким образом, специфические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тем, что размер наночастиц сравним как с размерами молекул, так и с боровским радиусом экситонов в макроскопическом кристалле $r_{ex} \approx n^2\eta^2\varepsilon/\mu_{ex}e^2$; $\mu_{ex} = m_e m_h/(m_e + m_h)$ — приведенная масса экситона; m_e, m_h — эффективные массы электрона и дырки; $n = 1, 2, 3, \ldots$). Для полупроводников боровский радиус экситона меняется в широких пределах — от 0,7 нм для CuCl до 10 нм для GaAs. Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно заметно больше энергии межзонного перехода (ширины запрещенной зоны) в макроскопическом полупроводнике. Отсюда следует, что при переходе от кристалла к молекуле, т. е. при уменьшении частицы должна существовать область размеров, в которой энергия электронного возбуждения плавно меняется от меньшего значения к большему. Иначе говоря, уменьшение размера полупроводниковых наночастиц должно сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область. Проявлением этого эффекта является голубое (синее) смещение экситонной полосы поглощения полупроводниковых наночастиц при уменьшении их размеров [238–242]. В наиболее изученном полупроводнике CdS голубое (синее) смещение полосы поглощения наблюдается для наночастиц с $D \leqslant 10$–12 нм. Влияние размеров наночастиц на оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников [239–254].

В макроскопическом кристалле энергия экситона E состоит из ширины запрещенной зоны E_g (разности энергий между зоной

проводимости и валентной зоной), уменьшенной на энергию связи электрона и дырки (эффективную энергию Ридберга $E_{\mathrm{Ry}} = \mu_{\mathrm{ex}} e^4/2n^2\eta^2$), и кинетической энергии центра тяжести экситона. Для полупроводниковой наночастицы радиуса r последнее слагаемое равно $n^2\pi^2\eta^2/2\mu_{\mathrm{ex}}r^2$ [238], т.е. обратно пропорционально квадрату радиуса. Более строгий анализ [240, 255] влияния размеров наночастицы на энергию экситона и учёт кулоновского взаимодействия электрона и дырки дают следующее выражение:

$$E = E_{\mathrm{g}} - 0,248E_{\mathrm{Ry}} + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu_{\mathrm{ex}}r^2} - \frac{1,78e^2}{\varepsilon r}. \qquad (4.58)$$

Сумма первого и третьего слагаемых в (4.58) представляет собой эффективную ширину запрещенной зоны. Из (4.58) следует, что уменьшение размера частиц должно сопровождаться ростом эффективной ширины запрещенной зоны. Именно такой эффект уширения отмечен на наночастицах CdTe: при переходе от массивного кристалла к наночастицам диаметром 4 и 2 нм эффективная ширина запрещенной зоны увеличилась с 1,5 эВ до 2,0 и 2,8 эВ соответственно [256]. Рост ширины запрещенной зоны тонкодисперсного порошка Si_3N_4 в сравнении с массивным кристаллом обнаружен при изучении ИК- и флуоресцентных эмиссионных спектров [257].

Поскольку энергия возбуждения экситона $E = \eta\omega$ (ω — частота падающего света), то из уравнения (4.57) следует, что с уменьшением размера наночастиц линии оптического спектра должны смещаться в высокочастотную область. Такое смещение (до 0,1 эВ) полос поглощения в спектрах наночастиц CuCl ($D = 31$, 10 и 2 нм), диспергированных в стекле, наблюдали в работе [239].

На рис. 4.17 в качестве примера показаны оптические спектры наночастиц CdSe [254]: при уменьшении диаметра наночастиц CdSe полоса поглощения сдвигается в область более высоких энергий, т.е. наблюдается голубое (синее) смещение. В первом приближении энергия максимума полосы поглощения обратно пропорциональна квадрату радиуса частиц CdSe. Большая ширина полос поглощения ($\sim 0,15$ эВ, или 1200 см$^{-1}$) обусловлена дисперсией размера наночастиц — отклонение диаметра частиц от среднего значения составляло $\pm 5\,\%$. Действительно, даже при изучении самых монодисперсных образцов наблюдаются уширенные спектры поглощения, т.е. так называемое негомогенное уширение. Поэтому в работе [254] для изучения динамики экситонов в нанокристаллическом CdSe была применена фемтосекундная фотон-эхо техника. Это позволило исключить негомогенное уширение и найти "гомогенную" ширину линий, точно соответствующую данному размеру частиц [254]. В результате было показано, что уменьшение диаметра наночастиц приводит к увеличению ширины линий поглощения (рис. 4.18, кривая 4).

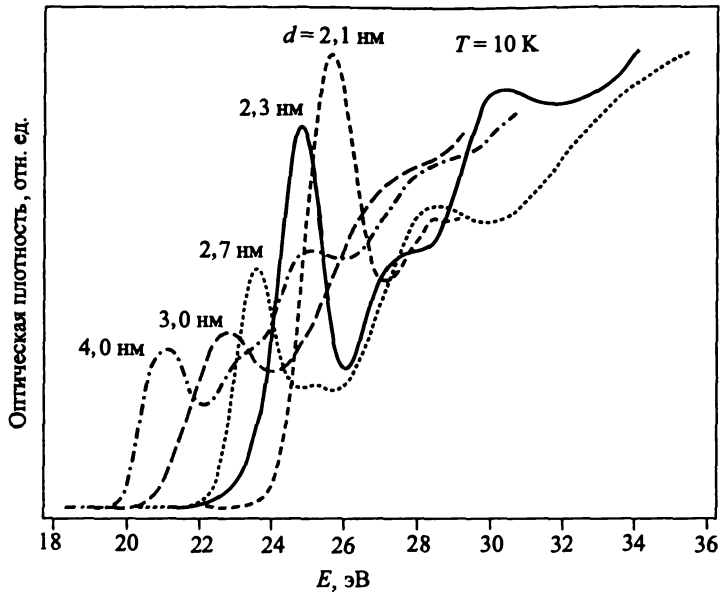


Рис. 4.17. Оптические спектры поглощения наночастиц CdSe диаметром от 2,1 до 4,0 нм при 10 К (указан средний диаметр $\langle D \rangle$ частиц) [254]

Авторы [254] выделили в "гомогенной" ширине линии поглощения три вклада. Наиболее существенный вклад (рис. 4.18, кривая 1) в ширину линии обусловлен упругим рассеянием излучения на примесях и дефектах решётки. Этот вклад зависит от размера наночастицы (точнее — от эффективной площади поверхности рассеяния, пропорциональной отношению S/V, где S — площадь поверхности и V — объём наночастицы) и не зависит от температуры. Второй вклад (рис. 4.18, кривая 2) обусловлен связыванием низкочастотных колебательных мод нанокристалла. Этот вклад сильно зависит от температуры и вызывает уширение линии, которое линейно растёт с увеличением температуры. Фононное уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебаний, дает значительный (до 20–35 %) вклад в "гомогенную" ширину не только при высоких, но даже при низких температурах. Третий вклад в ширину линии (рис. 4.18, кривая 3) является наименьшим. Он связан с временем жизни, которому соответствует быстрый распад исходного состояния в другую электронную конфигурацию, слабо связанную с основным состоянием. Изменение состояния заметно зависит от размера частицы вследствие захвата экситона локализованными поверхностными состояниями. Если захват связан с простым перекрытием внутренних волновых функций с локализованными поверхностными состояниями, тогда скорость захвата должна меняться пропорционально отношению площади поверхности частицы к ее объёму, т. е. S/V.

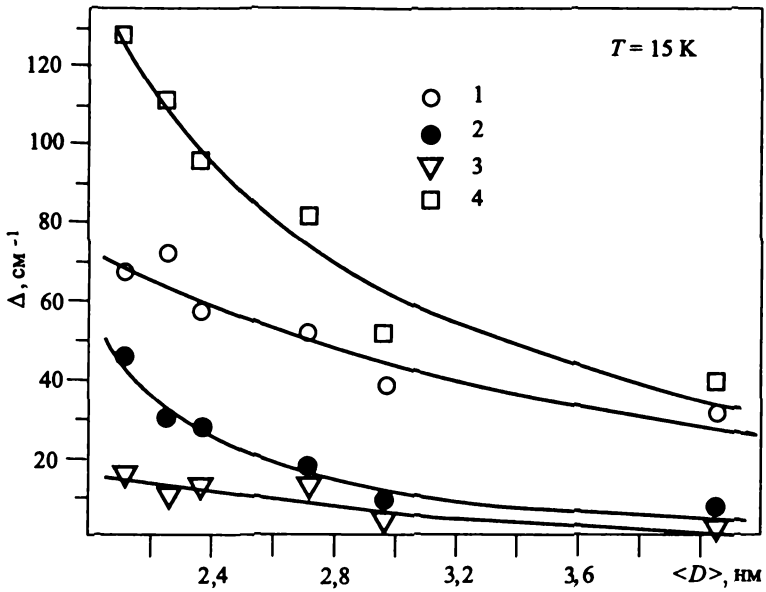


Рис. 4.18. Зависимость истинной ("гомогенной") ширины Δ оптической линии поглощения и вкладов в нее от диаметра наночастиц CdSe при 15 K [254]: 1 — вклад, обусловленный упругим рассеянием на примесях и дефектах решётки; 2 — фононное уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебательных мод; 3 — вклад, учитывающий время жизни экситона. Истинная ("гомогенная") ширина линии (4) является суммой трёх указанных вкладов

Рекомбинация генерированных светом зарядов приводит к люминесценции наночастиц. Изучение спектров люминесцеции наночастиц ZnO [258], ZnS [259, 260], CdS [261-264], CdSe [265, 266] также обнаружило голубое (синее) смещение, т. е. сдвиг спектров в коротковолновую область при уменьшении размера частиц. При заданном размере наночастицы время затухания люминесценции зависит от длины волны и тем меньше, чем больше энергия и меньше длина волны испускаемого кванта света. Зависимость времени жизни возбужденного состояния от длины волны λ люминесценции обусловлена вкладом кулоновского взаимодействия электрона и дырки в энергию излучаемого светового кванта, $\eta\omega \approx 2\pi\eta c/\lambda$ [267]:

$$\frac{2\pi\eta c}{\lambda} \approx E_{\min} - (D_{\mathrm{h}} - D_{\mathrm{e}}) + \frac{e^2}{\varepsilon r_{\mathrm{eh}}}, \qquad (4.59)$$

где $E_{\min}$ — минимальная энергия возбуждения люминесценции наночастицы радиуса r; D_h, D_e — глубины ловушек дырки и электрона; r_{eh} — расстояние между электроном и дыркой. Электронно-дырочные пары с малыми расстояниями r_{eh} при туннельной рекомбинации дырок и электронов излучают свет быстрее и с меньшей длиной волны, чем пары с большими r_{eh}.

Литература к главе 4

1. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.

2. *Морохов И.Д., Петинов В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф.* Структура и свойства малых металлических частиц. // УФН. 1981. Т. 133. №4. С. 653–692.

3. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.

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.* Дисперсные конденсаты металлического пара. // Успехи химии. 1969. Т. 38. №12. С. 2249–2278.

7. *Богомолов В.Н.* Жидкости в ультрадисперсных каналах. // УФН. 1978. Т. 124. №2. С. 171–182.

8. *Непийко С.А.* Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наукова думка, 1985. – 248 с.

9. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986. – 660 с.

10. *Perenboom J., Wyder P., Meier F.* Electronic properties of small metallic patricles. // Phys. Rep. 1981. V. 78. №2. P. 173–292.

11. *Halperin W.* Quantum size effects in metal particles. // Rev. Modern Phys. 1986. V. 58. №3. P. 533–606.

12. *Нагаев Э.Л.* Малые металлические частицы. // УФН. 1992. Т. 162. №9. С. 49–124.

13. *Гладких Н.Т., Хоткевич В.Н.* Определение поверхностной энергии твёрдых тел по температуре плавления дисперсных частиц. // Укр. физ. журн. 1971. Т. 16. №9. С. 1429–1436.

14. *Hori A.* Properties and expected applications of ultrafine metal powders. // Chem. Econ. Eng. Rev. 1975. V. 7. №6. P. 28–33.

15. *Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петинов В.И., Чижов П.Е.* Низкотемпературный парамагнетизм малых частиц гадолиния. // Физ. низк. темп. 1975. Т. 1. №11. С. 1407–1408.

16. *Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петров А.Е. и др.* Исчезновение магнитного упорядочения в малых частицах тербия. // ФТТ. 1976. Т. 18. №5. С. 1394–1396.

17. *Fujime S.* Electron diffraction at low temperature. IV. Amorphous films of iron and chromium prepared by low temperature condensation. Japan. // J. Appl. Phys. 1966. V. 5. №11. P. 1029–1035.

18. *Hoare M.R., Pal P.* Statistics and stability of small assemblies of atoms. // J. Cryst. Growth. 1972. V. 17. №1. P. 77–96.

19. *Hoare M.R., Pal P.* Physical cluster mechanics. Statics and energy surfaces for monatomic systems. // Adv. Phys. 1971. V. 20. №84. P. 161–196.

Physical cluster mechanics. Statistical thermodynamics and nucleation theory for monatomic systems. // Adv. Phys. 1975. V. 24. №5. P. 645–678.

20. *Hoare M.R., Pal P.* Geometry and stability of spherical fcc microcrystallites. // Nature — Phys. Sci. 1972. V. 236. №64. P. 35–37.

21. *Hoare M. R., McInnes J.* Statistical mechanics and morphology of very small atomic clusters. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1976. V. 61. Precipitation. P. 12–24.

22. *Tolbert S. H., Alivisatos A. P.* Size dependence of a first order solid-solid transition: The wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals. // Science. 1994. V. 265. № 5170. P. 373–376.

23. *Haase M., Alivisatos A. P.* Arrested solid-solid phase transition in 4-nm-diameter cadmium sulfide nanocrystals. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 16. P. 6756–6762.

24. *Alivisatos A. P.* Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 13226–13229.

25. *Qadri S. B., Yang J., Ratha B. R., Skelton E. F.* Pressure induced structural transitions in nanometer size particles of PbS. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 15. P. 2205–2207.

26. *Gibbs J. W.* On the equilibrium of heterogeneous substances. // Trans. Connecticut Acad. 1875–1876. V. 3. P. 108–248; 1877–1878. P. 343–524.

27. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D. H.* Surface Tension and Adsorption. – London: Longmans, Green & Company, 1966. – 432 p.

28. *Thomson W.* On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. //Philosoph. Mag. 1871. S. 4. V. 42. № 282. P. 448–452.

29. *Sambles J. R., Skinner L. M., Lisgarten N. D.* An electron microscope study of evaporating small particles: The Kelvin equation for liquid lead and the mean surface energy of solid silver. // Proc. Roy. Soc. London A. 1970. V. 318. № 1535. P. 507–522.

30. *Kuhrt F.* Das Tröpfchenmodel realer Gase. // Z. Physik. 1952. Bd. 131. № 2. S. 185–204.

31. *Kuhrt F.* Das Tröpfchenmodel übersättigter realer Gase. // Z. Physik. 1952. Bd. 131. № 2. S. 205–214.

32. *Rowlinson W., Widom B.* Molecular Theory of Capillarity. – Oxford: Clarendon Press, 1982. Chap. 2. P. 25–47.

33. *Krishnamachari B., McLean J., Cooper B., Sethna J.* Gibbs-Thomson formula for small island sizes: Corrections for high vapor densities. // Phys. Rev. B. 1966. V. 54. № 12. P. 8899–8907.

34. *Pawlow P.* Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers. // Ztschr. physik. Chem. 1908. Bd. 65. № 1. S. 1–35, 545–548;

Über den Dampfdruck der Körner einer festen Substanz. // Ztschr. physik. Chem. 1910. Bd. 68. № 3. S. 316–322.

35. *Hanszen K.-J.* Theoretische Untersushungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen: Ein Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächen. // Ztschr. Phys. 1960. Bd. 157. № 5. S. 523–553.

36. *Wronski C. R. M.* The size dependence of the melting point of small patricles of tin. // Brit. J. Appl. Phys. 1967. V. 18. № 12. P. 1731–1737.

37. *Coombes C. J.* The melting of small particles of lead and indium. // J. Phys. F: Metal. Phys. 1972. V. 2. № 3. P. 441–449.

38. *Hill T. L.* Thermodynamics of Small Systems. – New York: Dover Publications, 1994. – 416 p.

39. *Patterson B. M., Unruh K. M., Shah S. I.* Melting and freezing behavior of ultrafine granular metal films. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. № 1. P. 65–70.

40. *Gladkikh N. T., Niedermayer R., Spiegel K.* Nachweis großer Schmelzpunkt serniedrigungen bei dünnen Metallschichten. // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 15. № 1. P. 181–192.

41. *Бойко Б. Т., Пугачев А. Т., Брацыхин В. М.* О плавлении конденсированных плёнок индия докритической величины. // ФТТ. 1968. Т.10. № 12. С. 3567–3570.

42. *Blackman M., Sambles J. R.* Melting of very small particles during evaporation at constant temperature. // Nature. 1970. V. 226. № 5249. P. 938–939.

43. *Buffat P., Borel J.* Size effect on the melting temperature of gold particles. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. № 6. P. 2287–2298.

44. *Sambles J. R.* An electron microscope study of evaporating gold particles: The Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles. // Proc. Roy. Soc. London A.1971. V. 324. № 1558. P. 339–351.

45. *Коверда В. П., Скоков В. Н., Скрипов В. П.* Влияние флуктуаций и неравновесной огранки на плавление маленьких металлических кристаллов. // ФММ. 1981. Т. 51. № 6. С. 1238–1244.

46. *Skripov V. P., Koverda V. P., Skokov V. N.* Size effect on melting of small particles. // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. V. 66. № 1. P. 109–118.

47. *Скоков В. Н., Коверда В. П., Скрипов В. П.* Фазовый переход жидкость-кристалл в островковых плёнках галлия. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 562–567.

48. *Коверда В. П., Скоков В. Н., Скрипов В. П.* Кристаллизация малых частиц в островковых плёнках олова, свинца и висмута. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 2. С. 358–362.

49. *Castro T., Reifenberger R., Choi E., Andres R. P.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 13. P. 8548.

50. *Богомолов В. Н., Задорожний А. И., Капанадзе А. А. и др.* Влияние размера на температуру плавления 9 Å металлических частиц. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 10. С. 3050–3053.

51. *Goldstein A. N., Echer C. M., Alivisatos A. P.* Melting in semiconductor nanocrystals. // Science. 1992. V. 256. № 5062. P. 1425–1427.

52. *Kai H. Y.* Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization. PhD Thesis. – Netherlands, Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993. – 113 p.

53. *Ercolessi F., Andreoni V., Tosatti E.* Melting of small gold particles: Mechanism and size effects. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 7. P. 911–914.

54. *Frenken J. W. M., van der Veen J.* Observation of surface melting. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. № 2. P. 134–137.

55. *Frenken J. W. M., Maree P. M., van der Veen J.* Observation of surface-initiated melting. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 11. P. 7506–7516.

56. *Zhu D.-M., Dash // J.* Surface melting and roughening of adsorbed argon films. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. № 23. P. 2959–2962.

57. *Krim J., Coulomb J., Bouzidi J.* Triple-point wetting and surface melting of oxygen films adsorbed on graphite. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 6. P. 583–586.

58. *McRae E., Malic R.* A new phase transition at Ge(111) surface observed by low-energy-electron diffraction. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 14. P. 1437–1439.

59. *Zhu Da-Ming, Dash J.* Surface melting of neon and argon films: Profile of the crystal-melt interface. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. №5. P. 432–435.

60. *Berry R., Jellinek J., Natanson G.* Melting of clusters and melting. // Phys. Rev. A. 1984. V. 30, №3. P. 919–931.

61. *Berry R., Wales D.* Freezing, melting, spinodals, and clusters. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. №11. P. 1156–1159.

62. *Iijima S., Ichihashi T.* Structural instability of ultrafine particles of metals. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. №6. P. 616–619.

63. *Bovin J., Wallenberg R., Smith D.* Imaging of atomic clouds outside the surface of gold crystals by electron microscopy. // Nature. 1985. V. 317. №6032. P. 47–49.

64. *Vergand F.* Effect of grain size on the atomic distance in heavy rare earth metals. // Phil. Mag. 1975. V. 31. №3. P. 537–550.

65. *Wasserman H. J., Vermaak J. S.* On the determination of a lattice contraction in very small silver particles. //Surface Sci. 1970. V. 22. №1. P. 164–172;

On the determination of the surface stress of copper and platinum. // Surface Sci. 1972. V. 32. №1. P. 168–174.

66. *Nepijko S. A., Pippel E., Woltersdorf J.* Dependence of lattice parameter on particle size. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 61. №2. P. 469–475.

67. *Woltersdorf J., Nepijko S. A., Pippel E.* Dependence of lattice parameters of small particles on the size of the nuclei. // Surface Sci. 1981. V. 106. №1–3. P. 64–69.

68. *Deutscher G., Gershenson M., Grunbaum E., Imry Y.* Granular superconducting films. // J. Vac. Sci. Technol. 1973. V. 10. №5. P. 697–701.

69. *Yokozeki A., Stein G. D.* A metal cluster generator for gas-phase electron diffraction and its application to bismuth, lead, and indium: Variation in microcrystal structure with size. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. №4. P. 2224–2232.

70. *Harada J., Yao S., Ichimiya A.* X-ray diffraction study of fine gold particles prepared by gas evaporation technique. I. General features. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 48. №5. P. 1625–1630.

71. *Harada J., Ohshima K.* X-ray diffraction study of fine gold particles prepared by gas evaporation technique. // Surface Sci. 1981. V. 106. №1–3. P. 51–57.

72. *Montano P., Shenoy G., Alp E. et al.* Structure of copper microclusters isolated in solid argon. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. №19. P. 2076–2079.

73. *Solliard C., Buffat P.* Crystal size variation of small gold crystals due to size effect. // J. de Physique Colloque C2. 1977. V. 38. Suppl. №7. P. C2-167–C2-170.

74. *Gamarnik M. Ya., Sidorin Yu. Yu.* Change of the unit cell parameters in highly dispersed gold, silver, and copper powders. // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 156. №1. P. K1–K4.

75. *Гамарник М. Я., Сидорин Ю. Ю.* Изменение параметров элементарной ячейки в высокодисперсных порошках платины. // Поверхность. 1990. №4. С. 124–129.

76. *Петрунин В. Ф., Погонин В. А., Трусов Л. И. и др.* Структура ультрадисперсных частиц нитрида титана. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. №1. С. 59–63.

77. *Петрунин В. Ф., Андреев Ю. Г., Миллер Т. Н., Грабис Я. П.* Нейтронография ультрадисперсных порошков нитрида циркония. // Порошковая металлургия. 1987. №9. С. 90–97.

78. *Петрунин В. Ф., Андреев Ю. Г., Троицкий В. Н., Гребцова О. М.* Нейтронографическое исследование нитридов ниобия в ультрадисперсном состоянии. // Поверхность. 1982. №11. С. 143–148.

79. *Петрунин В. Ф., Андреев Ю. Г., Миллер Т. Н. и др.* Структурные искажения ультрадисперсных порошков нитрида титана. // Порошковая металлургия. 1984. №8. С. 12–15.

80. *Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П.* Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.

81. *Гусев А. И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. – М.: Наука, 1991. – 286 с.

82. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. – М.: Наука, 1988. 308 с.

83. *Moroz E., Bogdanov S., Ushakov V.* X-ray characteristics of iridium and platinum blacks of various dispersity. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1978. V. 9. №2. P. 112.

84. *Гамарник М. Я.* Размерный эффект в кварце. // ДАН Укр. ССР. Сер. Б (математическая). 1982. №4. С. 6–8.

85. *Veprek S., Iqbal Z., Oswald H. R. et al.* Lattice dilatation of small silicon crystallites — implications for amorphous silicon. // Solid State Commun. 1981. V. 39. №3. P. 509–512.

86. *Гамарник М. Я.* Размерный эффект в CeO_2. // ФТТ. 1988. Т. 30. №5. С. 1399–1404.

87. *Cimino A., Porta P., Valigi M.* Dependence of the lattice parameter of magnesium oxide on crystallite size. // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49. №3. P. 152–156.

88. *Apai G., Hamilton J. F., Stohr J., Thompson A.* Extended X-ray-absorption fine structure of small Cu and Ni clusters: Binding-energy and bond-length changes with cluster size. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. №2. P. 165–169.

89. *Montano P. A., Shenoy G. K.* EXAFS study of iron monomers and dimers isolated in solid argon. // Solid State Commun. 1980. V. 35. №1. P. 53–56.

90. *Лидоренко Н. С., Чижик С. П., Гладких Н. Т. и др.* Сдвиг электронного химического потенциала в высокодисперсных системах. // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. №6. С. 91–95.

91. *Лидоренко Н. С., Чижик С. П., Гладких Н. Т. и др.* К исследованию природы размерного вакансионного эффекта. // ДАН СССР. 1981. Т. 258. №4. С. 858–861.

92. *Чижик С. П., Лидоренко Н. С., Гладких Н. Т. и др.* Сдвиг фазового равновесия в высокодисперсных системах. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. №1. С. 80–81.

93. *Лидоренко Н. С., Чижик С. П., Гладких Н. Т. и др.* Размерный вакансионный эффект в теории гомогенного зародышеобразования. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. №1. С. 82–86.

94. *Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К. и др.* Размерные сдвиги в фононных спектрах. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. №3. С. 165–167.

95. *Горчаков В. И., Нагаев Э. Л., Чижик С. П.* Сжимает ли давление Лапласа физические тела? //ФТТ. 1988. Т. 30. №4. С. 1068–1075.

96. *Петров Ю. И.* О равновесном внутреннем давлении в конденсированной среде. // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 10. С. 2757–2762.

97. *Петров Ю. И.* О поверхностном натяжении и поверхностном давлении в кластерах и малых частицах. //Изв. РАН. Сер. физич. 1998. Т.62. №6. С. 1142–1148.

98. *Горчаков В. И., Григорьева Л. К., Нагаев Э. Л., Чижик С. П.* Осцилирующая релаксация поверхности с большой глубиной проникновения. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. №6. С. 2090–2101.

99. *Горчаков В. И., Нагаев Э. Л.* Осцилирующая релаксация поверхности с большой глубиной проникновения. // Поверхность. 1988. № 11. С. 28–35.

100. *Loffler J., Weissmuller J., Gleiter H.* Characterization of nanocrystalline palladium by x-ray atomic density distribution functions. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 567.

101. *Qin W., Chen Z. H., Huang P. Y., Zhuang Y. H.* Crystal lattice expansion of nanocrystalline materials. // J. Alloys Comp. 1999. V. 292. P. 230–232.

102. *Kronmüller H., Fähnle M., Domann M. et al.* Magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys. // J. Magn. Magn. Mater. 1979. V. 13. № 1-2. P. 53–70.

103. *Schaefer H. E.* Interfaces and physical properties of nanostructurd solids. – Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure. / Ed. *M. A. Nastasi, D. M. Parkin, H. Gleiter.* – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. P. 81–106.

104. *Lu K., Lück R., Predel B.* Variation of the interfacial energy with grain size in nanocrystalline materials. // Mater. Sci. Eng. A. 1994. V. 179/180. P. 536–540.

105. *Нестеренко Б. А., Горбачев Б. И., Зражевский В. А. и др.* Фононный спектр решётки кремния. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 12. С. 3513–3515.

106. *Rieder K. H., Horl E. M.* Search for surface modes of lattice vibrations in magnesium oxide. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 20. №5. P. 209–211.

107. *Rieder K. H.* Vibrational surface thermodynamic functions magnesium oxide. // Surface Sci. 1971. V. 26. №2. P. 637–648.

108. *Rieder K. H., Drexler W.* Observation of vibrational surface modes in the acousto-optical bulk gap of TiN. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. №3. P. 148–151.

109. *Bolt R. H.* Frequency distribution of eigentones in a three-dimensional continuum. // J. Acoust. Soc. Amer. 1939. V. 10. №3. P. 228–234.

110. *Maa D.-Y.* Distribution of eigentones in a rectangular chamber at low frequency range. // J. Acoust. Soc. Amer. 1939. V. 10. №3. P. 235–238.

111. *Montrol E. W.* Size effect in low temperature heat capacities. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. №2. P. 183–185.

112. *Maradudin A. A., Wallis R. F.* Lattice-dynamical calculation of the surface specific heat of a crystal at low temperatures. // Phys. Rev. 1966. V. 148. №2. P. 945–961.

113. *Iosilevskii Ya. A.* On the dynamics of surface atoms. // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. V. 46. № 1. P. 125–135.

The Debye frequency tensor of single crystals. // Phys. Stat. Sol. (b). 1972. V. 53. №2. P. 405–418.

The surface density of the acoustical phonon states. // Phys. Stat. Sol. (b). 1973. V. 60. № 1. P. 39–50.

114. *Burt M. G.* A method for calculating the low temperature surface specific heat of a crystal lattice. // J. Phys. C: // Solid State Phys. 1973. V. 6. № 5. P. 855–867.

115. *Baltes H. P.* Phonon in small particles. // J. de Physique – Colloque C2. 1977. V. 38, Suppl. № 7. P. C2-151 – C2-156.

116. *Baltes H., Steinle B., Pabst M.* Poincaré cycles and coherence of bounded thermal radiation fields. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. № 5. P. 1866–1873.

117. *Baltes H. P., Hilf E. R.* Specific heat of lead grains. // Solid State Commun. 1973. V. 12. № 5. P. 369–373.

118. *Nonnenmacher Th. F.* Quantum size effect on the specific heat of small particles. // Phys. Lett. 1975. V. 51A. № 4. P. 213–214.

119. *Lautenschlager R.* Improved theory of the vibrational specific heat of lead grains. // Solid State Commun. 1975. V. 16. № 12. P. 1331–1334.

120. *Kubo R.* Electronic properties of metallic fine particles. // J. Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. № 6. P. 975–986.

121. *Kubo R.* Discreteness of energy levels in small metallic particles. // J. de Physique — Colloque C2. 1977. V. 38. Suppl. № 7. P. C2-69–C2-75.

122. *Chu H. T.* Two-dimension motion of charge of carriers in ultrafine films. // J. Phys. and Chem. Solids. 1988. V. 49. № 10. P. 1191–1196.

123. *Couchman P. R., Karasz F. E.* The effect of particle size on Debye temperature. // Phys. Lett. A. 1977. V. 62. № 1. P. 59–61.

124. *Goll G., Lohneyen H.* Specific heat of nanocrystalline and colloidal noble metals at low temperatures. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 559–562.

125. *Novotny V., Meincke P. P. M., Watson J. H. P.* Effect of size and surface on the specific heat of small lead particles. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. № 14. P. 901–903.

126. *Novotny V., Meincke P. P. M.* Thermodynamic lattice and electronic properties of small particles. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. № 9. P. 4186–4199.

127. *Comsa G. H., Heitkamp D., Rade H. S.* Specific heat of ultrafine vanadium particles in the temperature range 1,3–10 K. // Solid State Commun. 1976. V. 20. № 9. P. 877–880;

Effect of size on the vibrational specific heat of ultrafine palladium particles. // Solid State Commun. 1977. V. 24. № 8. P. 547–550.

128. *Chen Y. Y., Yao Y. D., Jen S. U. et al.* Magnetic susceptibility and low temperature specific heat of palladium nanocrystals. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 605–608.

129. *Chen Y. Y., Yao Y. D., Lin B. T. et al.* Specific heat of fine copper particles. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 597–600.

130. *Yao Y. D., Chen Y. Y., Hsu C. M. et al.* Thermal and magnetic studies of nanocrystalline Ni. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 933–936.

131. *Trampenau J., Bauszus K., Petry W., Herr U.* Vibrational behaviour of nanocrystalline Ni. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 551–554.

132. *Fujita T., Ohshima K., Kuroishi T.* Temperature dependence of electrical conductivity in films of fine particles. // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 40. № 1. P. 90–92.

133. *Ohshima K., Fujita T., Kuroishi T.* The phonon softening in metallic fine particles. // J. de Physique — Colloque C2. 1977. V. 38, Suppl. № 7. P. C2-163–C2-165.

134. *Kashiwase Y., Nishida I., Kainuma I., Kimoto K.* X-ray diffraction study on lattice vibration of fine particles. // J. de Physique — Colloque C2. 1977. V. 38, Suppl. №7. P. C2-157–C2-160.

135. *Buffat P.* Size effect modifications of the Debye-Waller factor in small gold particles. // Solid State Commun. 1977. V. 23. №8. P. 547–550.

136. *Петров Ю. И.* Влияние тепловых дефектов в металлах при высоких температурах на интенсивность рассеянных рентгеновских лучей. // ФММ. 1965. Т. 19. №5. С. 667–674.

137. *Viegers M.P.A., Trooster J.M.* Mössbauer spectroscopy of small gold particles. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. №1. P. 72–83.

138. *Eynatten G. von, Bommel H.E.* Size and temperature dependence of the Mössbauer Debye Waller factor of iron microcrystals. // Appl. Physics. 1977. V. 14. №4. P. 415–421.

139. *Петров Ю. И., Котельников В. А.* О факторе Дебая–Валлера и параметре решётки для малых частиц металлов. // ФТТ. 1971. Т. 13. №1. С. 313–315.

140. *Горьков Л. П., Элиашберг Г. М.* Мелкие металлические частицы в электромагнитном поле. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. №5. С. 1407–1418.

141. *Kawabata A.* Electronic properties of fine metallic particles. III. ESR absorption line shape. // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 29. №4. P. 902–911.

142. *Monot R., Narbel C., Borel J. P.* Electron spin resonance in small particles of silver. Quantum size effect. // Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. B. 1974. V. 16. №2. P. 253–260.

143. *Marzke R. F., Glaunsinger W. S., Bayard M.* Magnetic susceptibility of uniform microcrystals of platinum. // Solid State Commun. 1976. V. 18. №8. P. 1025–1030.

144. *Borel J., Millet // J.* Conduction electron spin resonance in small particles suspended in solid matrix. // J. de Physique — Colloque C2. 1977. V. 38, Suppl. №7. P. C2-115–C2-119.

145. *Задорожний А. И., Панина Л. К., Сакаш В. Ф. и др.* Изменение магнитных свойств селена и теллура в мелкодисперсном состоянии. // ФТТ. 1980. Т. 22. №10. С. 2934–2938.

146. *Bogomolov V. N., Zadorozhnyi A. I., Panina L. K.* Low-temperature phase transition of mercury microclusters in strong magnetic fields. // Physica B+C. 1981. V. 107. №1–3. P. 89–90.

147. *Богомолов В. Н., Задорожний А. И., Панина Л. К. Петрановский В. И.* Переход 13-атомных ртутных кластеров в сильно парамагнитное состояние под действием магнитного поля. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. №6. С. 371–374.

148. *Harrison M. R., Edwards P. P., Klinowski J., Thomas J. M.* Ionic and metallic clusters of the alkali metals in zeolite Y. // J. Solid State Chem. 1984. V. 54. №3. P. 330–341.

149. *Blazey K. W., Muller K. A., Blatter F., Schumacher E.* Conduction electron spin resonance of cesium metallic clusters in zeolite X. // Europhys. Lett. 1987. V. 4. №7. P. 857–861.

150. *Blatter F., Blazey K. W.* Conduction electron spin resonance of silver clusters in zeolite Ag Y. // Ztschr. Physik D. 1991. Bd. 18. №4. S. 427–429.

151. *Kimura K., Bendow S.* Paramagnetic enhancement in the magnetic susceptibility of ultrafine magnesium particles. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. №13. P. 1359–1362.

152. *Eberhardt W., Fayet P., Cox D.M. et al.* Photoemission from mass-selected monodispersed Pt clusters. // Phys. Rev. Lett. 1990. V.64. №7. P.780–783.

153. *First P.N., Stroscio J.A., Dragoset R.A. et al.* Metallicity and gap states in tunneling to Fe clusters in GaAs(110). // Phys. Rev. Lett. 1989. V.63. №13. P.1416–1419.

154. *Rademann R., Kaiser B., Even U., Hensel F.* Size dependence of the gradual transition to metallic properties in isolated mercury clusters. // Phys. Rev. Lett. 1987. V.59. №20. P.2319–2321.

155. *Kriesmann C.J., Callen H.B.* The magnetic susceptibility of the transition elements. // Phys. Rev. 1954. V.94. №4. P.837–844.

156. *Van Dam J.E., Andersen O.K.* Temperature dependence of the palladium susceptibility. // Solid State Commun. 1974. V.14. №7. P.645–647.

157. *Kawabata A., Kubo R.* Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V.21. №9. P.1765–1772.

158. *Smithard M.* Size effect on the conduction electron spin resonance of small sodium particles in sodium azide NaN_3. // Solid State Commun. 1974. V.14. №5. P.411–415.

159. *Gordon D.* Conduction-electron spin resonance in small particles of sodium. // Phys. Rev. B. 1976. V.13. №9. P.3738–3747.

160. *Rappaz M., Chatelain A., Boatner L.A.* EPR investigation of size effects in the crystal field of small dielectric particles. // J. de Physique — Colloque C2. 1977. V.38, Suppl. №7. P.C2-105–C2-108.

161. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.

162. *Кондорский Е.И.* Микромагнетизм и перемагничивание квазиоднодоменных частиц. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1978. Т.42. №8. С.1638–1645.

163. *Tasaki A., Tomiyama S., Iida S. et al.* Magnetic properties of ferromagnetic metal fine particles prepared by evaporation in argon gas. Japan. // J. Appl. Phys. 1965. V.4. №10. P.707–711.

164. *Петров Ю.И., Федоров Ю.И.* Электромагнитные свойства коллоидной суспензии никеля в парафине. // ЖТФ. 1967. Т.37. №4. С.726–728.

165. *Ермаков А.Е., Иванов О.А., Шур Я.С. и др.* Магнитные свойства монокристальных порошков никеля. // ФММ. 1972. Т.33. №3. С.558–563.

166. *Шабанова И.Н., Ермаков А.Е., Трапезников В.А., Шур Я.С.* Зависимость намагниченности насыщения аэрозольных порошков никеля от состояния поверхности частиц, исследованной методом электронной спектроскопии. // ФММ. 1974. Т.38. №2. С.314–322.

167. *Corner W.D., Mundell P.A.* Properties of ferromagnetic micropowders. // J. Magn. and Magn. Mater. 1980. V.20. №2. P.148–157.

168. *Петров А.Е., Петинов В.И., Платэ И.В. и др.* Магнитные свойства малых аэрозольных частиц кобальта. // ФТТ. 1971. Т.13. №6. С.1573–1577.

169. *Петров А.Е., Петинов В.И., Шевченко В.В.* Магнитные свойства малых аэрозольных частиц никеля в области 4.2–300 К. // ФТТ. 1972. Т.14. №10. С.3031–3036.

170. *Петров А.Е., Костыгов А.Н., Петинов В.И.* Магнитные свойства малых сферических частиц железа в области 4.2–300 К. // ФТТ. 1973. Т.15. №10. С.2927–2931.

171. *Валиев Р. З., Мулюков Р. Р., Мулюков Х. Я. и др.* Температура Кюри и намагниченность насыщения никеля с субмикрозернистой структурой. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 1. С. 78–81.

172. *Королев А. В., Дерягин А. И., Завалишин В. А., Кузнецов Р. И.* Особенности магнитного состояния сильнодеформированного поликристаллического супермелкозернистого никеля. // ФММ. 1989. Т. 68. № 4. С. 672–678.

173. *Valiev R. Z., Vishnyakov Ya. D., Mulyukov R. R., Fainstein G. S.* On the decrease of Curie temperature in submicron-grained nickel. // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 117. № 2. P. 549–553.

174. *Daroczi L., Beke D. l., Posgay G., Kis-Varga M.* Magnetic properties of ball milled nanocrystalline Ni and Fe. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 981–984.

175. *Szabo S., Brovko I., Kis-Varga M. et al.* Mössbauer-effect and magnetic properties of nanocrystalline Fe and Fe(Si) alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 973–976.

176. *Hong-Ming Lin., Hsu C. M., Yao Y. D. et al.* Magnetic study of both nitrided and oxidized Co particles. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 977–980.

177. *Gangopadhyay S., Hadjipanayis G. C., Dale O. et al.* Magnetic properties of ultrafine iron particles. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 17. P. 9778–9787.

178. *Gangopadhyay S., Hadjipanayis G. C., Shah S. I. et al.* Effect of oxide layer on the hysteresis behavior of fine Fe particles. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 10, part 2. P. 5888–5890.

179. *Gangopadhyay S., Hadjipanayis G. C., Dale B. et al.* Magnetism of ultrafine particles. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. № 1. P. 77–82.

180. *Matsuo S., Nishida I.* Magnetic properties of a new magnetic phase in fine bcc chromium particles prepared by gas evaporation method. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 49. № 3. P. 1005–1012.

181. *Muench G. J., Arais S., Matijevic E.* Magnetic properties of monodispersed submicronic hematite α–Fe_2O_3 particles. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 3, part 2. P. 2493–2495.

182. *Hellenthal W.* Theorie der spontanen Magnetisierung kleiner ferromagnetischer Teilchen. // Ztschr. Phys. 1962. Bd. 170. № 3. S. 303–319;

Über die spontane Magnetisierung kleiner Teilchen, berechnet mittels einer erweiferten Molekularfeldtheorie. // Ztschr. angew. Phys. 1962. Bd. 14. № 4. S. 194–195.

183. *Binder K., Rauch H., Wildpaner V.* Monte-Carlo calculation of the magnetization of superparamagnetic particles. // J. Phys. and Chem. Solids. 1970. V. 31. № 2. P. 391–397.

184. *Knappwost A., Burkard E.* Untersuchungen zur Teilchengrößenfunktion der Curietemperatur an kollektiv paramagnetischem Katalysatornickel. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1964. Bd. 68. № 2. S. 163–169.

185. *Lee E. L., Bolduc P. E., Violet C. E.* Magnetic ordering and critical thickness of ultrathin iron films. // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 13. № 26. P. 800–802.

186. *Luborski F. E., Lawrence P. E.* Saturation magnetization and size of iron particles less than 100 Å in diameter. // J. Appl. Phys. — Suppl. 1961. V. 32. № 3. P. 231S–232S.

187. *Knappwost A., Illenberger A.* Temperaturunabhängige spontane Magnetisierung von Kohärenzbereichen des Kobalts im Wirtsgitter des Kupfers. // Naturwissenschaften. 1958. Bd. 45. № 10. S. 238–238.

188. *Soffge E., von Horsten W.* a.c.-Susceptibility measurements in small fields on the fine superparamagnetic nickel particles. // Ztschr. Physik B. 1981. Bd.42. № 1. S.47–55.

189. *Bean C. P., Livingston J. D.* Superparamagnetism. // J. Appl. Phys. — Suppl. 1959. V. 30. № 4. P. 120S–129S.

190. *Hahn A.* Untersuchungen an kleien superparamagnetischen Nickel körnern zur Frage der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung. // Ann. Physik. 1963. Bd. 11. № 7–8. S. 277–309.

191. *Muller R.* Einfluß der Teilchengrößenverteilung aus die Magnetisierungskurve eines superparamagnetischen Teilchenkollektivs. // Ztschr. Angew. Physik. 1970. Bd. 30. № 1. S. 56–60.

192. *Knappwost A., Illenberger A., Nunez L. J.* Temperature function of the spontaneous magnetization of collectively paramagnetic spherical and laminar ranges in the angstrom range. // Ztschr. phys. Chem. (Frankfurt, BRD). 1960. Bd. 23. № 3–4. S. 145–163.

193. *Henning W. von, Vogt E.* Zur magnetischen Korngrößenbestimmung von hochdispersem Eisen und Kobalt. // Ztschr. Naturforsch. A. 1957. Bd. 12A. № 9. S. 754–755.

194. *Berkowitz A. E., Flanders P. J.* Precipitation in a β-brass-iron alloys. // J. Appl. Phys. — Suppl. 1959. V. 30. № 4. P. 111S–112S.

195. *Chen J. P., Sorensen C. M., Klabunde K. J., Hadjipanayis G. C.* Magnetic properties of nanophase cobalt particles synthesized in inversed micelles. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 10. P. 6316–6318.

196. *Yang C. Y., Johnson K. H., Salahub D. R. et al.* Iron clusters: Electronic structure and magnetism. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 10. P. 5673–5692.

197. *Li Zhi-qiang., Gu Bing-lin.* Electronic-structure calculations of cobalt clusters. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 20. P. 13611–13614.

198. *Bucher J. P., Douglass D. C., Bloomfield L. A.* Magnetic properties of free cobalt clusters. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 23. P. 3052–3055.

199. *Vollath D., Szabo D. V., Taylor R. D. et al.* Synthesis and properties of nanocrystalline superparamagnetic γ–Fe_2O_3. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 941–944.

200. *Tronc E., Prene P., Jolivet J. P. et al.* Magnetic dynamics of γ–Fe_2O_3 nanoparticles. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 945–948.

201. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З., Мулюков Р. Р.* Примесный суперпарамагнетизм в пластически деформированной меди. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 6. С. 750–754.

202. *Garber M., Henry W. G., Hoeve H. G.* A magnetic susceptibility balance and the temperature dependence of the magnetic susceptibility of copper, silver and gold, 295–975 K. // Canadian // J. Phys. 1960. V. 38. № 12. P. 1595–1613.

203. *Rempel A. A., Gusev A. I.* Magnetic susceptibility of palladium subjected to severe plastic deformation. // Phys. Stat. Sol. (b). 1996. V. 196. № 1. P. 251–260.

204. *Tammann G., Oelsen W.* Die Abhängigkeit der Konzentration gesättigter Mischkristalle von der Temperatur. // Ztschr. anorg. Chemie. 1930. Bd. 186. S. 257–288.

205. *Bitter F., Kaufmann A. R., Starr C., Pan S. T.* Magnetic studies of solid solutions II. The properties of quenched copper-iron alloys. // Phys. Rev. 1941. V. 60. №2. P. 134–138.

206. *Rempel A. A., Nazarova S. Z.* Magnetic properties of iron nanoparticles in submicrocrystalline copper. // J. Metastable Nanocryst. Mater. 1999. Vol. 1. P. 217–222.

207. *Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I.* Intrinsic and extrinsic defects in palladium and copper after severe plastic deformation. // Структура и свойства нанокристаллических материалов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – С. 265–278.

208. *Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I.* Iron nanopatricles in severe-plastic-deformed copper. // J. Nanoparticle Research. 1999. V. 1. №4. P. 485–490.

209. *Киттель Ч.* Введение в физику твёрдого тела. – М.: Наука, 1978. – 791 с.

210. *Hughes A. E., Jain S. C.* Metal colloids in ionic crystals. // Adv. Phys. 1979. V. 28. №6. P. 717–828.

211. *Granqvist C., Hunderi O.* Optical properties of ultrafine Au particles prepared by gas evaporation. // J. de Physique — Colloque C2. 1977. V. 38, Suppl. №7. P. C2-143–C2-146.

212. *Granqvist C., Hunderi O.* Optical properties of ultrafine gold particles. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. №8. P. 3513–3534.

213. *Abe H., Charle K.-P., Tesche B., Schulze W.* Surface plasmon absorption of various colloidal metal particles. // Chem. Phys. 1982. V. 68. №1–2. P. 137–141.

214. *Marton J. P., Schlesinger M.* Optical constants of thin discontinuous nickel films. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. №11. P. 4529–4533.

215. *Rasigni G., Palmari J. P., Rasigni M.* Plasma resonance in granular deposits and rough surfaces of magnesium. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. №4. P. 1121–1131.

216. *Rasigni M., Rasigni G., Palmari J. P.* Interband absorption, intraband absotption, and collective oscillations in very thin lithium deposits studied under static ultrahigh vacuum. // Phil. Mag. 1975. V. 31. №6. P. 1307–1325.

217. *Rasigni G., Petrakian J. P., Rasigni M., Palmari J. P.* Plasma resonance and interband absorption in granular deposits of indium. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1976. V. 9. №12. P. L325–L328.

218. *Rasigni M., Rasigni G.* Optical properties of aggregated lithium deposits. // J. Opt. Soc. Amer. 1977. V. 67. №4. P. 510–519.

219. *Genzel L., Martin T. P., Kreibig U.* Dielectric function and plasma resonances of small metal particles. // Ztschr. Phys. B. 1975. Bd. 21. №4. S. 339–346.

220. *Ruppin P., Yatom H.* Size and shape effects on the broadening of the plasma resonance absorption in metals. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 74. №2. P. 647–654.

221. *Kreibig U.* Electronic properties of small silver particles: The optical constants and their temperature dependence. // J. Phys. F: Metal Physics. 1974. V. 4. №7. P. 999–1014.

222. *Kreibig U.* Anomalous frequency and temperature dependence of the optical absorption of small gold particles. // J. de Physique — Colloque C2. 1977. V. 38, Suppl. №7. P. C2-97–C2-103.

223. *Schulze W., Abe H.* Optical and vibrational studies of sikver molecules and microcrystallites prepared by matrix aggregation and gas aggregation technique. // Faraday Symp. Royal Chem. Soc. 1980. V. 14. P. 87–93

224. *Abe H., Schulze W., Tesche B.* Optical properties of silver microcrystals prepared by means of the gas evaporation technique. // Chem. Phys. 1980. V. 47. № 1. P. 95–104.

225. *Слэтер Дж.* Диэлектрики, полупроводники, металлы. – М.: Мир, 1969. – 647 с.

226. *Mie G.* Die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen. // Physikal. Z. 1907. Bd. 8. S. 769–773.

Beitrage zur Optik trüber Medien, speziele kolloidaler Metall-lösungen. // Ann. Physik 1908. Bd. 25. № 3. S. 377–385.

227. *Wood D. M., Ashcroft N. W.* Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 10. P. 6255–6274.

228. *Lushnikov A. A., Simonov A. J.* Surface plasmons in small metal particles. // Ztschr. Physik 1974. Bd. 270. № 1. S. 17–24.

229. *Smithard M. A., Dupree R.* The preparation and optical properties of small silver particles in glass. // Phys. Stat. Sol. (a). 1972. V. 11. № 2. P. 695–703.

230. *Smithard M. A.* Size effect on the optical and paramagnetic absorption of silver particles in glass matrix. // Solid State Commun. 1973. V. 13. № 2. P. 153–156.

231. *Ganiere J. D., Rechsteiner R., Smithard M. A.* On the size dependence of the optical absorption due to small metal particles. // Solid State Commun. 1975. V. 16. № 1. P. 113–115.

232. *Doremus R. H.* Optical properties of small gold particles. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 8. P. 2389–2396.

233. *Doremus R. H.* Optical properties of small silver particles. // J.Chem.Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 414–417.

234. *Kreibig U., von Fregstein C.* The limitation of electron mean free path in small silver particles. // Ztschr. Physik. 1969. Bd. 224. № 4. S. 307–323.

235. *Anno E., Hoshino R.* Size effect on the width of plasma resonance absorption of silver island films. // J. Phys. Soc. Japan. 1982. V. 51. № 4. P. 1185–1192.

236. *Ascarelli P., Cini M.* "Red shift" on the surface plasmon resonance absorption by fine metal particles. // Solid State Commun. 1976. V. 18. № 3. P. 385–388.

237. *Cini M.* Classical and quantum aspects of size effects. // J. Opt. Soc. Amer. 1981. V. 71. № 4. P. 386–392.

238. *Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л.* Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. // ФТП. 1982. Т. 16. № 7. С. 1209–1214.

239. *Екимов А. И., Онущенко А. А.* Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых кристаллов. // ФТП. Т. 16. № 7. С. 1215–1219.

240. *Brus L. E.* Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 9. P. 4403–4409.

241. *Ekimov A. I., Efros Al. L., Onushchenko A. A.* Quantum size effect in semiconductor microcrystals. // Solid State Commun. 1985. V. 56. № 11. P. 921–924.

242. *Itoh T., Iwabuchi Y., Kataoka M.* Study of the size and shape of CuCl microcrystals embedded in alkali-chloride matrices and their correlation with exciton confinement. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 145. №2. P. 567–577.

243. *Екимов А. И., Онущенко А. А.* Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. №8. С. 337–340.

244. *Rosetti R., Hull R., Gibson J. M., Brus L. E.* Hybrid electronic properties between the molecular and solid state limits: Lead sulfide and silver halide crystallites. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. №3. P. 1406–1410.

245. *Brus L. E.* Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. №12. P. 2555–2560.

246. *Henglein A.* Fluorescence, photochemistry, and size quantization effects of colloidal semiconductor particles. // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1987. V. 84. №9. P. 1043–1047.

247. *Henglein A.* Q-particles: Size quantization effects in colloidal semiconductors. // Prog. Colloid. Polym. Sci. 1987. V. 73. P. 1–3.

248. *Spanhel L., Anderson M. A.* Synthesis of porous quantum-size CdS membranes: Photoluminescence phase shift and demodulation measurements. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. №6. P. 2278–2284.

249. *Swayambunathan V., Hayes D., Schmidt K.H. et al.* Thiol surface complexation on growing CdS clusters. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. №10. P. 3831–3837.

250. *Nosaka Y., Ohta N., Miyama H.* Photochemical kinetics of ultrasmall semiconductor particles in solution: Effect of size on the quantum yield of electron transfer. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. №9. P. 3752–3755.

251. *Hayes D., Meisel D., Misic O. I.* Size control and properties of thiol capped cadmium sulfide particles. // Colloids Surf. 1991. V. 55. P. 121–136.

252. *Rama Krishna M. V., Friesner R. A.* Exciton spectra of semiconductor clusters. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. №5. P. 629–632.

253. *Weller H.* Quantized semiconductor particles: A novel state of matter for materials science. // Advanced Mater. 1993. V. 5. №2. P. 88–95.

254. *Mittleman D. M., Schoenlein R. W., Shiang J. J. et al.* Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in CdSe nanocrystals. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. №20. P. 14435–14447.

255. *Kayanuma Y.* Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. №14. P. 9797–9805.

256. *Raih T., Misic O. I., Nozik A. J.* Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. №46. P. 11999–12003.

257. *Mo Chi-mei, Zhang L., Xie C., Wang T.* Luminescence of nanometer-sized amorphous silicon nitride solids. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. №10, part1. P. 5185–5188.

258. *Hotchandani S., Kamat P. V.* Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal CdS–ZNo system. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. №16. P. 6834–6839.

259. *Becker W. G., Bard A. J.* Photoluminescence and photoinduced oxygen adsorption of colloidal zinc sulfide dispersions. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. №24. P. 4888–4893.

260. *Youn H. C., Baral S., Fendler J. H.* Dihexadecylphosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed cadmium sulfide and zinc sulfide semiconductor particles: Preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 22. P. 6320–6327.

261. *Kamat P. V., Dimitrijevic N. M., Fessenden R. W.* Photoelectrochemistry in particulate systems. 6. Electron-transfer reactions of small cadmium sulfide colloids in acetonitrile. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 2. P. 396–401.

262. *Gopidas K. R., Kamat P. V.* Photoinduced charge transfer processes in ultrasmall semiconductor clusters. Photophysical properties of CdS clusters in Nafion membrane. // Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1993. V. 105. № 6. P. 505–512.

263. *Raih T., Misic O. I., Lawless D., Serpone N.* Semiconductor photophysics. 7. Photoluminescence and picosecond charge carrier dynamics in cadmium sulfide quantum dots confined in a silicate glass. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 11. P. 4633–4641.

264. *Nosaka Y., Tanaka K., Fujii N.* Laser-irradiation effect on poly(vinyl alcohol) films doped with nanometer-sized CdS particles: Ablation and thied harmonic generation. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. № 10. P. 1773–1779.

265. *Dimitrijevic N. M.* Electron-transfer reactions on cadmium selenide colloids as studied by pulse radiolysis. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. № 4. P. 1193–1201.

266. *Gopidas K. R., Kamat P. V.* Photophysical behavior of ultrasmall cadmium selenide semiconductor particles in a perfluorosulfonate membrane. // Mater. Lett. 1990. V. 9. № 10. P. 372–378.

267. *Chestnoy N., Harris T. D., Hull R., Brus L. E.* Luminescence and photophysics of cadmium sulfide semiconductor clusters: The nature of the emitting electronic state. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 15. P. 3393–3399.

Глава 5

МИКРОСТРУКТУРА КОМПАКТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Различие свойств нанокристаллических и крупнозернистых поликристаллических веществ связано с малой величиной кристаллитов и чрезвычайно развитыми границами раздела, содержащими до 50% атомов нанокристалла. В настоящее время многие исследователи компактных нанокристаллических материалов полагают, что специфика их свойств (особенно, механических) в первую очередь обусловлена именно протяженностью и особым строением границ раздела [1, 2]. По этой причине изучение микроструктуры компактных нанокристаллических веществ сосредоточено, в основном, на выяснении особенностей строения межзёренных границ.

Перед обсуждением микроструктуры нанокристаллических материалов, т.е. поликристаллических веществ, уточним некоторые понятия, которые будут использоваться далее. В поликристаллическом веществе существуют три типа касания зёрен. Это поверхности касания, линии касания и точки касания. Поверхности двух зёрен, касающиеся друг друга, называются границами раздела или интерфейсами (interfaces). Линия касания может быть общей линией для трех и более соседних зёрен. Линия касания трех зёрен называется тройным стыком (triple junction). Тройные стыки наиболее часто встречаются среди всех линий касания, которые существуют в поликристаллах. В точке касания соединяются обычно около шести зёрен. Границей зерна является его поверхность. Границы зёрен, наблюдаемые на шлифах, являются сечением интерфейсов плоскостью шлифа. Тройная точка (triple point) представляет собой сечение линии касания трех зёрен, т.е. тройного стыка, плоскостью.

5.1. 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 зёрна (кристаллиты) размером 5–20 нм и межкристаллитные границы шириной до 1,0 нм (рис. 5.1). 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 уменьшению 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] показали, 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].

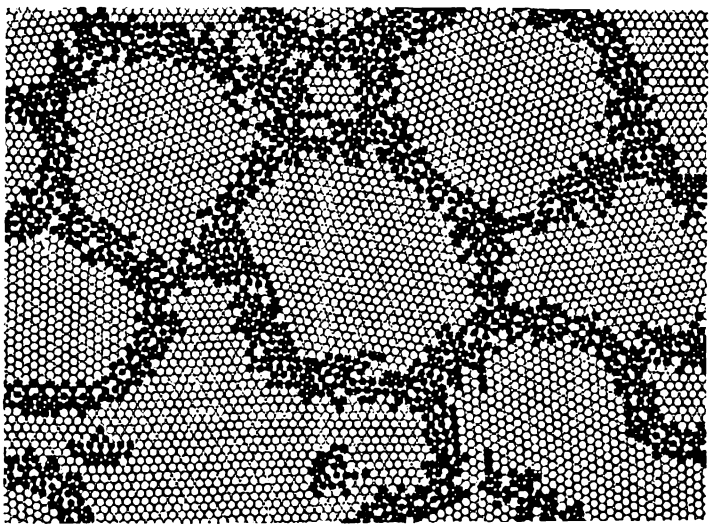


Рис. 5.1. Компьютерная двумерная модель атомной структуры нанокристаллического материала (межатомные взаимодействия моделировались потенциалом Морзе) [14]: (○) — атомы кристаллитов; (●) — атомы границ раздела, смещенные относительно узлов идеальной кристаллической решётки более чем на 10%; все атомы химически идентичны

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), имея в виду не подвижность атомов, а только их расположение (рис. 5.1). Экспериментальным свидетельством

некоторой разупорядоченности межкристаллитного вещества в наноматериалах, полученных компактированием, послужили результаты дифракционных исследований [21, 22].

Вместе с тем последующие исследования [23–27] показали, 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. В частности, авторы [23] методом рентгеновской дифракции провели детальное сравнительное изучение структуры крупнозернистого палладия и нанокристаллического палладия nc-Pd, полученного испарением с последующей конденсацией [3–5, 7]. Они установили, что наблюдаемое уширение дифракционных отражений nc-Pd обусловлено малым размером кристаллитов и напряжениями в зёрнах или на границах раздела зёрен, а не газоподобной структурой зернограничной фазы или большим количеством вакансий в зёрнах. 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 зёрен в образцах нанокристаллического компактированного nc-Pd сообщили авторы [17, 18, 23, 24]. В работе [25, 26] для анализа экспериментальных данных по рентгеновской дифракции и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS) нанокристаллических веществ использовали функцию радиального распределения атомной плотности

$$\rho(r) = x_\lambda \rho\lambda(r) + (1 - x_\lambda)\langle\rho\rangle_{\mathrm{gb}}, \tag{5.1}$$

где r — межатомное расстояние; x_λ — доля атомов, занимающих узлы кристаллической решётки; $\rho_\lambda(r)$ — функция распределения атомной плотности для нанокристалла, в котором атомы наружных слоев кристаллита расположены в узлах решётки; $\langle\rho\rangle_{\mathrm{gb}}$ — атомная плотность границы зерна, в которой все атомы расположены в случайных позициях, не соответствующих узлам кристаллической решётки. Значение коэффициента x_λ можно определить, если известна экспериментальная функция распределения атомной плотности $\rho(r)$. Для этого, используя функцию $\rho(r)$, нужно построить зависимость относительного координационного числа Z_i/Z_i^{id}(Z_i — экспериментальное число атомов в i-й координационной сфере; Z_i^{id} — координационное число i-й координационной сферы идеального кристалла) от межатомного расстояния r. Предельное значение Z_i/Z_i^{id} при $r = 0$ соответствует величине x_λ — доле атомов, занимающих узлы кристаллической решётки.

На рис. 5.2 показана функция радиального распределения атомной плотности в образце компактного нанокристаллического nc-Pd,

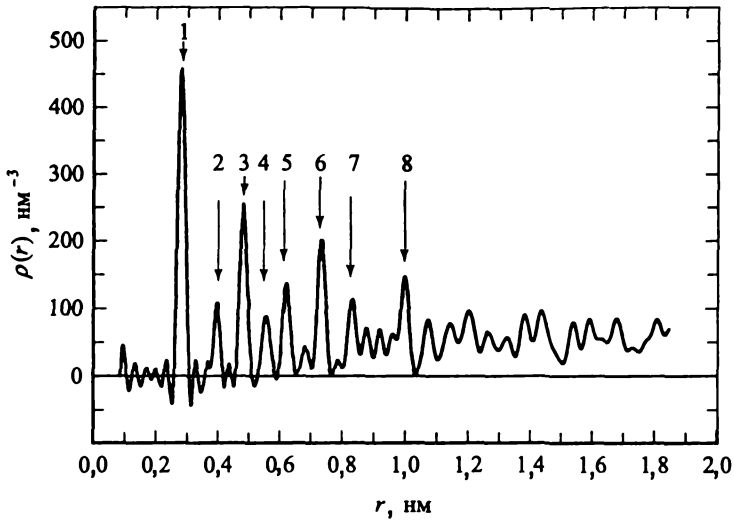


Рис. 5.2. Функция распределения атомной плотности для состаренного компактного нанокристаллического образца nc-Pd [25]: стрелками показаны пики, соответствующие первым восьми координационным сферам

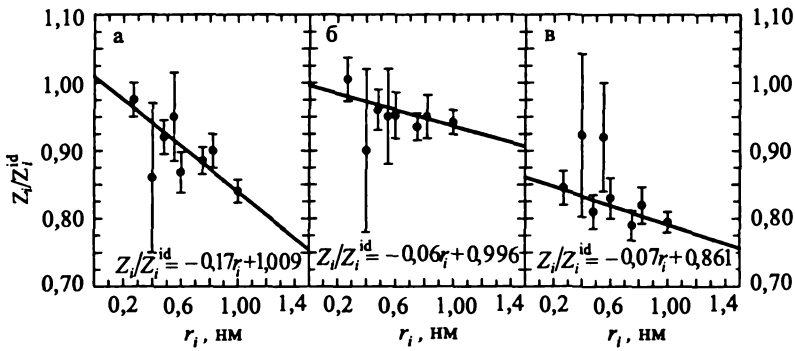


Рис. 5.3. Зависимость относительного координационного числа Z_i/Z_i^{id} в образцах nc-Pd от межатомного расстояния r_i [25]: а — образец nc-Pd после старения при комнатной температуре в течение ~4 месяцев, б — тот же самый состаренный образец после дополнительного отжига при 973 K, в — свежеприготовленный исходный образец nc-Pd

состаренного при комнатной температуре в течение 4 месяцев. Функция распределения $\rho(r)$ была рассчитана [25] на основе экспериментальных данных по рентгеновской дифракции. Выполненный с помощью функции $\rho(r)$ анализ показал, что в образцах nc-Pd, состаренных при комнатной температуре в течение нескольких месяцев или в тех же образцах, дополнительно отожжённых при 973 K после старения, отношение Z_i/Z_i^{id} при $r = 0$, т. е. значение коэффициента x_λ, в пределах

ошибки равно единице (рис. 5.3а, 5.3б). В образцах nc-Pd, исследованных не позже, чем через десять дней после компактирования, от 8 до 14 % атомов находилось не на узлах решётки (рис. 5.3в) и степень ближнего порядка в их взаимном расположении была очень мала. Эти результаты показывают, что сразу после получения компактного образца границы зёрен в nc-Pd находятся в неравновесном состоянии с малым ближним порядком. Это состояние нестабильно 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. 5.4) [26]. Результаты [25–27] показывают, что координационное число атомов, расположенных по границам раздела в состаренном nc-Pd, близко к таковому в крупнозернистом поликристаллическом палладии.

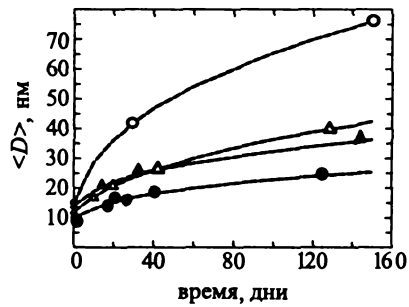


Рис. 5.4. Изменение размера зёрен $\langle D \rangle$ нескольких образцов нанокристаллического компактного палладия nc-Pd в результате старения при комнатной температуре [26]

Исследование [29] методом EXAFS ближнего порядка в нанокристаллическом компактированном nc-Pd и поликристаллическом крупнозернистом Pd показало идентичность функций радиального распределения атомной плотности $\rho(r)$. Координационное число для первой координационной сферы в свежеприготовленном и отожжённом при 373 K образцах nc-Pd оказалось на 5–6 % меньше, чем для крупнозернистого палладия, что согласуется с данными [25] (см. рис. 5.3а, 5.3в). Согласно [29] уменьшение координационного числа первой координационной сферы nc-Pd является следствием термодинамически неравновесного состояния образца и наличия в нем решёточных вакансий.

Изучение полученных в высоком вакууме компактных образцов нанокристаллического железа nc-Fe со средним размером кристаллитов 10 нм [30] обнаружило, что 95 ± 5 % всех атомов расположено в узлах ОЦК решётки. В более ранней работе [22] авторы не нашли заметного ближнего порядка в расположении атомов на границах зёрен nc-Fe. В [30] показано, что необычные результаты [22] связаны с окислением поверхности кристаллитов: в образцах nc-Fe, полученных в высоком вакууме с последующей выдержкой на воздухе, только 72 ± 5 % атомов занимают узлы ОЦК решётки железа; большинство остальных атомов железа (~ 23 %) принадлежит аморфной оксидной фазе и лишь малая часть (~ 5 %) атомов Fe расположена в узлах решётки кристаллической оксидной фазы.

Исследование ближнего порядка в нанокристаллическом компактированном кобальте nc-Co [31] со средним размером кристаллитов 7 нм показало, что образцы содержали ~ 70% неупорядоченной аморфной фазы и ~ 30% упорядоченной кристаллической фазы. Авторы [31] отметили, что неупорядоченная фаза, расположенная по границам зёрен, не имеет специфических особенностей, которые присущи неупорядоченной газоподобной фазе. Относительное содержание неупорядоченной фазы в nc-Co, по-видимому, очень завышено, так как образцы nc-Co были частично окислены (об этом сообщают сами авторы); кроме того, при обработке экспериментальных спектров не учитывалось наличие дефектов решётки и свободных объёмов.

Действительно, границы раздела компактированных нанокристаллических материалов могут содержать три типа дефектов [32]:

- отдельные вакансии;
- вакансионные агломераты или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллитов;
- большие поры на месте отсутствующих кристаллитов (рис. 5.5).

Эти дефекты являются структурными элементами границ раздела с уменьшенной плотностью.

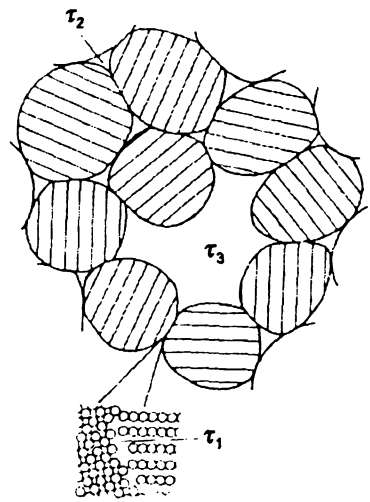


Рис. 5.5. Двумерная модель нанокристаллического материала с микроскопическими свободными объёмами, обнаруживаемыми методом аннигиляции позитронов [32]: вакансия в границе раздела (время жизни позитрона τ_1), вакансионный агломерат (нанопора с объёмом, равным примерно объёму 10 вакансий) в тройном стыке кристаллитов (τ_2) и большая пора (τ_3) на месте отсутствующего кристаллита

Пренебрежение наличием свободных объёмов приводит к заметным ошибкам при определении объёмной доли границ раздела в нанокристаллических материалах. Так, изучение nc-Pd методом малоуглового рассеяния нейтронов [33] и последующая обработка экспериментальных данных без учёта пористости привела к ошибочному заключению

о том, что объёмные доли кристаллитов и границ раздела в nc-Pd равны 0,3 и 0,7 соответственно; относительная плотность межкристаллитного вещества составляла, по оценке [33], всего 50%. В более позднем исследовании nc-Pd с высокой степенью уплотнения [34] нашли, что плотность второй фазы уменьшается до нуля. Это означало, что рассеивающим объектом были поры, а не границы раздела с уменьшенной плотностью. Сопоставление данных работ [33, 34] и собственных результатов привело авторов [26] к выводу о том, что малоугловое рассеяние может дать информацию о границах раздела за исключением свободных объёмов.

5.2. Исследование наноматериалов методом аннигиляции позитронов

Наиболее эффективным, чувствительным и надежным методом изучения свободных объёмов в нанокристаллических компактированных материалах является аннигиляция позитронов [32, 35]. Этот метод наиболее перспективен для изучения электронной структуры твёрдого тела с точечными, линейными и объёмными дефектами. Он чувствителен к очень малому содержанию дефектов в твёрдом теле — от 10^{-6} до 10^{-3} дефектов на атом. Благодаря захвату дефектами твёрдого тела, позитроны успешно используются для анализа границ раздела в наноструктурных веществах. Длина свободного пробега (диффузии) позитрона в бездефектном идеальном кристаллическом твёрдом теле составляет около 100 нм, т.е. превышает размер частиц или зёрен нанокристаллического вещества. Поэтому после термализации, т.е. торможения, позитрон, как правило, захватывается в границе раздела двух соседних зёрен. Кроме того, часть позитронов может захватываться в стыках трех соседних кристаллитов — нанопорах и в свободных объёмах отсутствующих нанокристаллитов (см. рис. 5.5) [32]. Это обстоятельство дает уникальную возможность решить одну из самых сложных и интересных проблем наноматериалов - понять структуру границ раздела. Действительно, структура границ раздела наряду с малостью размера зёрен определяет большинство свойств наноматериала. Другими прямыми методами, включая просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения и диффузию атомов, изучать границы раздела гораздо труднее.

Хотя электронно-позитронная аннигиляция является современным методом изучения дефектов твёрдых тел, включая нанокристаллические материалы, она мало известна широкому кругу материаловедов, поэтому кратко обсудим её специфику, возможности и области применения.

Аннигиляция позитронов позволяет определять характеристики электронной системы совершенных кристаллов и одновременно чувствительна к несовершенствам особо малого размера в твёрдом теле,

таким как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объёмы до одного кубического нанометра. Существуют три метода электронно-позитронной аннигиляции — время жизни позитронов, угловая корреляция аннигиляционного излучения (angular correlation of annihilation radiation) и доплеровское уширение аннигиляционного излучения (coincident Dopler broadening of positron-electron annihilation radiation). Если измерение времени жизни позитронов дает информацию об электронной плотности в месте аннигиляции позитрона, то два других метода дают информацию о распределении импульсов электронов, с которыми аннигилирует позитрон. Все три метода можно подразделить на две группы. В первой группе используют медленные позитроны, позволяющие исследовать вещество на небольшой глубине ниже поверхности. Во второй группе применяют быстрые позитроны, которые проникают на большую (до 50 мкм) глубину и дают информацию о типе, концентрации и распределении дефектов во всем объёме твёрдого тела.

Для исследования наноматериалов в основном применялись быстрые позитроны, поскольку они эффективны для получения информации о строении границ раздела. Обычно в качестве источника позитронов используют радиоактивные изотопы ^{22}Na, ^{44}Ti и ^{58}Co с максимальной энергией эмиттируемых позитронов 0,54, 1,50 и 0,47 МэВ [36], соответственно. Согласно работе [37] коэффициент абсорбции (линейного поглощения) позитрона в твёрдом теле равен

$$\alpha = \frac{(16 \pm 1)\rho}{E_{\max}^{1,43}}\ [\text{см}^{-1}]. \tag{5.2}$$

Подставляя в (5.2) максимальную энергию позитрона $E_{\max}$ в МэВ и плотность ρ в г·см$^{-3}$, можно найти величину $x = \alpha^{-1}$, т.е. глубину проникновения позитрона в нановещество при заданной интенсивности пучка. Наиболее часто используемые изотопы эмиттируют позитроны с максимальной энергией около $E_{\max} = 0,5$ МэВ, плотность наноматериалов ρ составляет от 5 до 10 г·см$^{-3}$. С учётом этого из (5.2) следует, что позитрон проникает в нановещество на максимальную глубину 200–300 мкм (при этом интенсивность пучка позитронов ослабляется в e^6 раз), а основная информация поступает из нановещества с глубины 25–50 мкм (ослабление интенсивности в e раз).

Излученный из радиоактивного источника (эмиттера) позитрон после попадания в твёрдое тело термализуется, т.е. быстро теряет свою скорость и энергию, которая уменьшается до значения, соответствующего температуре кристалла. Продолжительность термализации составляет около 1–5 пс и пренебрежимо мала по сравнению с временем жизни позитрона в твёрдом теле. Поскольку размер зёрен наноматериалов составляет около 40 нм, то после термализации позитроны равномерно распределяются по объёму многих зёрен, лежащих на большой глубине от поверхности кристалла. Из-за малого размера зёрен доля позитронов, термализованных вблизи поверхности зёрен,

по порядку величины совпадает с долей позитронов, термализованных внутри зерна.

После термализации позитрон начинает диффундировать по наноматериалу в так называемом свободном или делокализованном состоянии и аннигилирует из этого состояния с характерным временем τ_f около 100 пс. Такое время жизни позитронов в свободном состоянии характерно для металлов [38] и для многих соединений, например, для карбидов [39]. За время τ_f позитрон может переместиться в бездефектных твёрдых телах на расстояние около 100 нм. Эта оценка следует из экспериментальных данных по коэффициенту диффузии позитронов $D_0^+ = 1{-}2\,\text{см}^2\,\text{с}^{-1}$ в таких металлах как Al, Cu, Mo, Ag и в карбиде кремния SiC [40, 41], где позитроны за время жизни в свободном состоянии перемещаются на расстояние 100–180 нм и 70 ± 10 нм, соответственно. В веществе, которое содержит дефекты, позитроны могут захватываться этими дефектами. Если расстояние между дефектами близко к длине диффузии позитрона, тогда одна часть позитронов будет аннигилировать из свободного состояния, а другие позитроны будут аннигилировать из захваченного (локализованного) состояния. В этом случае спектр времени жизни позитронов содержит две компоненты. Если же расстояние между дефектами значительно меньше, чем длина диффузии позитрона, тогда все позитроны захватываются дефектами, т. е. происходит насыщение захвата. В этом случае спектр времени жизни позитронов содержит одну компоненту.

Поскольку размер зёрен в наноматериалах меньше, чем длина диффузии позитрона в бездефектном зерне, то практически все позитроны могут достигать поверхности зёрен, а, следовательно, и границ раздела (интерфейсов). В этом случае бóльшая часть полученной информации относится к дефектам в интерфейсах и тройных стыках. Если внутри зёрен имеются дефекты, которые захватывают позитроны, то только часть позитронов достигает границ зёрен, благодаря чему можно получить информацию о внутризёренных дефектах.

Как показали многочисленные исследования, время жизни позитронов τ в веществе определяется не общим числом электронов, а числом валентных электронов. Это происходит потому, что положительно заряженный позитрон избегает близости к положительно заряженным ядрам атомов. Поэтому практически все позитроны (около 95-98 %) аннигилируют в межъядерном пространстве с валентными электронами. В работах [38, 42, 43] была установлена корреляция между нормированной скоростью аннигиляции позитронов,

$$\lambda^* = \frac{\lambda - \lambda_\infty}{\lambda_\infty}, \tag{5.3}$$

и нормированной объёмной плотностью валентных электронов

$$\eta = zV_\text{B}/V. \tag{5.4}$$

В формулах (5.3) и (5.4) $\lambda_\infty = 2,004 \cdot 10^9\,\text{с}^{-1}$; $\lambda = 1/\tau$; z — число валентных электронов, участвующих в аннигиляции и приходящихся на одну формульную единицу вещества, занимающую объём V; $V_\text{B} = 6,208 \cdot 10^{-31}\,\text{м}^3$ — объём шара с радиусом Бора. Для металлов зависимость между нормированной скоростью аннигиляции позитронов, λ^*, и объёмной плотностью валентных электронов, η, оказалась нелинейной [42]:

$$\lambda^* = (24,8\eta)^{0,81}. \tag{5.5}$$

Для оксидов переходных металлов [43] было найдено отклонение от этой зависимости, связанное с участием в аннигиляции d электронов. В карбидах, где углеродные вакансии окружены атомами переходных металлов, зависимость между нормированной скоростью аннигиляции (5.3) и плотностью d электронов, вычисленной по формуле (5.4), оказалась близка к зависимости (5.5), но линейна [38]:

$$\lambda^* = 17,9\eta_M^{\text{val}}. \tag{5.6}$$

Суть корреляций (5.5) и (5.6) заключается в том, что чем больше объёмная плотность валентных электронов, тем короче время жизни позитронов. Кроме того, эти корреляции позволяют количественно оценить свободное время жизни позитронов и время жизни позитронов в вакансиях, если известны атомно-кристаллическая структура и химический состав вещества.

Из фундаментальных исследований аннигиляции позитронов в металлах [38], полупроводниках [44], нанокристаллах [45, 46], аморфных материалах [47, 48] и керамических веществах [38, 43] известно, что позитроны захватываются вакансиями металлической и неметаллической подрешёток, вакансионными кластерами, границами зёрен, дислокациями и т. д. Межузельные атомы, которые также являются дефектами твёрдого тела, обычно не захватывают позитроны из-за большого положительного заряда ядра. После захвата дефектом позитрон аннигилирует из локализованного состояния через время, превышающее τ_f. Электронная плотность в дефекте меньше, чем в межатомном пространстве бездефектного кристалла, поэтому время жизни позитрона в дефекте больше свободного времени жизни.

Время жизни позитронов существенно зависит от размера свободного объёма. Чем больше свободный объём, тем больше время жизни. Интересное исследование было проведено в [49], где найдена конкретная зависимость между временем жизни позитронов τ и числом вакансий N_V в свободном объёме в кремнии Si:

$$\tau = C + \frac{AN_V}{B + N_V}, \tag{5.7}$$

где $A = 266,57$ пс, $C = \tau_\text{f}^\text{Si} = 218$ пс и $B = 4,60$. Переходя от числа вакансий к величине свободного объёма V, уравнение (5.7) можно

упростить и приближенно представить в виде

$$\tau[\text{нс}] = 0,22 + 1,4V[\text{нм}^3]. \tag{5.8}$$

Хотя эта зависимость получена для одноэлементного вещества кремния, её можно использовать для оценки размера свободного объёма V в границах раздела (interfaces) нанокристаллических материалов. Для этого формулу надо представить в виде

$$\tau[\text{нс}] = \tau_b[\text{нс}] + 1,4V\,[\text{нм}^3], \tag{5.9}$$

где τ_b — время жизни позитрона в крупнокристаллическом бездефектном материале или в бездефектном монокристалле.

Наряду с возможностью исследования размера свободных объёмов метод аннигиляции позитронов позволяет провести химический анализ атомного окружения свободного объёма [50–52]. Такая возможность появилась в последнее время в результате бурного развития и удешевления высокоразрешающей аппаратуры детектирования гамма-квантов. Недорогие и удобные в эксплуатации детекторы с высоким разрешением по энергиям (около 1–2 кэВ) для гамма-квантов с энергией вблизи 511 кэВ позволили развить двух-детекторный метод доплеровского уширения аннигиляционного излучения. Для получения профиля распределения импульсов электронов вплоть до очень больших значений импульса используются специальные измерения по методике совпадений с помощью двух детекторов. Эта методика позволяет увеличить отношение сигнал-шум и уменьшить влияние фона на спектр.

Доплеровский эксперимент позволяет получить информацию о распределении импульса электронов, аннигилирующих с позитроном. Термализованный позитрон не имеет существенного импульса, поэтому сдвиг энергии аннигиляционных гамма-квантов определяется исключительно импульсами электронов. Большие импульсы электронов определяются остовными электронами атомов, поэтому профиль распределения при больших импульсах является своеобразным "отпечатком" орбиталей остовных электронов элемента и позволяет идентифицировать химические элементы, атомы которых находятся в ближайшем окружении места аннигиляции позитрона, т. е. окружают свободный объём.

Расчет или численная обработка профиля экспериментального доплеровского спектра возможны, если известно трехмерное импульсное распределение электрона; только с учётом этого распределения можно построить доплеровский спектр. Импульсное распределение можно определить, используя уравнение Шредингера и первопринципные квантовые расчеты, но это очень долгий и трудный путь, не всегда приводящий к успеху в случае сложных дефектных веществ и нанокристаллических материалов.

Для анализа химического окружения дефектов можно использовать полуэмпирическую модель, предложенную в [53]. Эта модель основана

на возможности измерения средней кинетической энергии остовных электронов E_k и сопоставлении её с табличными значениями энергии связи E_B, которые известны в настоящее время для электронных орбиталей практически всех элементов периодической системы. Такие измерения возможны в эксперименте по угловой корреляции аннигиляционного излучения или в доплеровском эксперименте. Для сопоставления средней кинетической энергии электрона определенной орбитали и энергии связи этого электрона в атоме используется теорема вириала, следствием которой является равенство $E_B = E_k$.

Для расчета доплеровского спектра все электроны можно разделить на валентные и остовные. Среди валентных электронов, т. е. тех, которые принимают участие в химической связи, необходимо различать делокализованные и локализованные электроны. Делокализованными являются квазисвободные электроны металлической связи, а локализованными — электроны ковалентной и ионной связей, а также электроны остовных оболочек. Позитроны, благодаря своему положительному заряду, отталкиваются от атомных ядер, поскольку те тоже имеют положительный заряд. Поэтому вероятность присутствия позитрона в области межъядерного пространства максимальна. Однако вероятность того, что позитрон проникнет в область остовных электронов, не равна нулю и составляет несколько процентов. Основная информация о волновой функции позитрона извлекается из экспериментальных спектров, в которых вклад каждой составляющей пропорционален интегралу перекрытия волновой функции электрона соответствующей орбитали и волновой функции позитрона.

При описании валентных электронов в модели свободных (делокализованных) электронов волновая функция газа свободных электронов является блоховской волной с непрерывным спектром импульсов в пределах сферы Ферми. Квадрат волновой функции позитронов в области валентных электронов близок к константе, поэтому спектр доплеровского уширения [53] является усечённой инвертированной параболой:

$$I_p(p_z) = h_p \left[1 - \left(\frac{p_z}{p_F} \right)^2 \right] f(|p_z| - p_F), \tag{5.10}$$

где p_z — z-ая компонента импульса электрона, h_p —высота параболы, p_F — импульс отсечения параболы или импульс Ферми, $f(|p_z| - p_F) = \begin{cases} 1, \text{если } |p_z| \leqslant p_F \\ 0, \text{если } |p_z| > p_F \end{cases}$ — функция Хевисайда. Такой подход позволяет экспериментально определить энергию Ферми $E_F = (p_F)^2/2m_0$.

Уже в работах по нестехиометрическим карбидам переходных металлов [53] эмпирически было установлено, что высокоэнергетическая часть спектров угловой корреляции аннигиляционного излучения хорошо описывается гауссианой. Спектры угловой корреляции и доплеровского уширения дают одну и ту же физическую информацию об

импульсном распределении, поэтому распределение импульсов в спектрах доплеровского уширения можно представить в форме гауссианы:

$$I_G(p_z) = h_G \exp\left\{-\frac{p_z^2}{2\sigma^2}\right\}, \tag{5.11}$$

где h_G — высота гауссианы, σ — второй момент гауссианы. В соответствии с результатами работы [54] от параметра σ можно перейти непосредственно к энергии связи по формуле $E_B = (2\sigma)^2/2m_0$, (m_0 — масса покоя электрона).

Для установления типа химического окружения дефекта разложим доплеровский спектр на составляющие — усечённую инвертированную параболу и несколько гауссиан:

$$I(p_z) = I_p(p_z) + \sum_i I_{G_i}(p_z), \tag{5.12}$$

где i — число гауссиан, равное числу различных орбиталей электронных оболочек, участвующих в аннигиляции с позитронами.

Итак, парабола соответствует вкладу от аннигиляции позитронов со свободными электронами, а каждая гауссиана — вкладу от аннигиляции с определенной орбиталью остовных электронов. Для переходных металлов и их соединений применение такой модели осложняется гибридизацией s, p и d полос, поэтому только часть валентных электронов может быть описана усечённой инвертированной параболой; остальные валентные электроны обычно можно описать гауссианой. Из-за кулоновского отталкивания позитрона от атомных ядер вклад остовных электронов в спектры распределения импульса электронов составляет не более нескольких процентов, поэтому остовные компоненты можно разделить только в области высоких импульсов электронов, в которой вкладом от валентных электронов можно практически пренебречь.

Вследствие конечного разрешения детекторов экспериментальный спектр $N(p_z)$ оказывается уширенным и может быть представлен свёрткой истинного спектра с функцией разрешения спектрометра $R(p_z)$:

$$N(p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} (p' - p_z) \cdot I(p_z)\, dp'. \tag{5.13}$$

В результате интегрирования выражения (5.13), с использованием функций (5.10)–(5.12) и функции разрешения в виде гауссианы, в работе [55] была получена следующая зависимость:

$$N(p_z) = \frac{h_p(p_F^2 - \sigma_R^2)}{2p_F^2}\left[1 - \frac{(p_z - p_0)^2}{(p_F^2 - \sigma_R^2)}\right]\left\{\operatorname{erf}\left[\frac{p_F - (p_z - p_0)}{\sigma_R\sqrt{2}}\right] + \right.$$
$$\left. + \operatorname{erf}\left[\frac{p_F + (p_z - p_0)}{\sigma_R\sqrt{2}}\right]\right\} +$$

$$+\frac{h_p\sigma_R}{p_F^2\sqrt{2\pi}}\left\{[p_F+(p_z-p_0)]\exp\left\{-\frac{(p_F-p_z+p_0)^2}{2\sigma_R^2}\right\}+\right.$$

$$\left.+[p_F-(p_z-p_0)]\exp\left\{-\frac{(p_F+p_z-p_0)^2}{2\sigma_R^2}\right\}\right\}+$$

$$+\sum_i\frac{h_{Gi}\sigma_{Gi}}{\sqrt{\sigma_R^2+\sigma_{gi}^2}}\exp\left\{-\frac{(p_z-p_0)^2}{2(\sigma_R^2+\sigma_{Gi}^2)}\right\}+BG, \quad (5.14)$$

где $\mathrm{erf}(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^x\exp(-t^2)dt$ — интеграл ошибок; p_0 — импульс, соответствующий максимуму доплеровского спектра; σ_R — второй момент функции разрешения прибора; BG — фон случайных совпадений. Использование описываемой модели предполагает подгонку параметров методом взвешенных наименьших квадратов, т. е. предполагает минимизацию функции

$$\chi^2=\sum_j\frac{[N(p_{z_j})-N_{\exp}(p_{z_j})]^2}{N_{\exp}(p_{z_j})}. \quad (5.15)$$

Перейдем непосредственно к анализу исследований нанокристаллических материалов, проведенных описанными выше методами аннигиляции позитронов. Для изучения особенностей структуры нанокристаллических материалов метод аннигиляции позитронов впервые был применен авторами [56], которые исследовали вакансии в наночастицах Ni ($D\sim 15$ нм), измеряя время жизни позитронов. Изучение наноматериалов методом электронно-позитронной аннигиляции наиболее интенсивно и с хорошим физическим осмыслением полученных результатов проводилось под руководством немецкого исследователя Г.-Э. Шефера [32, 35, 38, 43–48, 52, 54, 57–62] в Институте теоретической и прикладной физики Штутгартского университета.

Методом аннигиляции позитронов было обнаружено существование вакансий и нанопор в нанокристаллических металлах Al, Cu, Mo, Pd, Fe и Ni, в нанокристаллических кремнии Si и оксиде циркония ZrO_2 [32, 35, 38, 57–60].

Результаты этих исследований показывают, что в спектрах времени жизни позитронов обычно можно выделить две сильные и одну слабую составляющие с интенсивностями I_1, I_2 и $I_3=1-I_1-I_2$, которым соответствуют времена жизни τ_1, τ_2 и τ_3 (рис. 5.5, табл. 5.1). В нанокристаллических металлах время жизни τ_1 по величине близко к времени жизни позитронов τ_{1V} в решёточных моновакансиях крупнозернистых металлов и поэтому τ_1 рассматривается как время жизни позитронов в вакансиях границ раздела зёрен (интерфейсных вакансиях). Размер этих вакансий соответствует одному-двум удаленным атомам, а принадлежность вакансий именно границам раздела, а не кристаллитам, доказывается тем, что время жизни τ_1 наблюдается

в нанокристаллических металлах даже после их отжига при температуре, которая выше температуры отжига решёточных моновакансий. Время жизни позитронов τ_2 характеризует аннигиляцию позитронов в трехмерных вакансионных агломератах (нанопорах), размер которых примерно соответствует 10 удаленным атомам.

Таблица 5.1

Времена жизни позитронов τ_1, τ_2, τ_3 и относительные интенсивности составляющих спектра времени жизни I_1, I_2 для нанокристаллических материалов, полученных испарением и компактированием (1), распылением и компактированием (2) или интенсивной пластической деформацией (3), а также среднее время жизни позитронов $\bar{\tau}$ в нанокристаллических сплавах, полученных кристаллизацией аморфных сплавов (4) [32, 35, 60–62]

Материал	Сп	D (нм)	τ_1 (пс)	τ_2 (пс)	τ_3 (пс)	I_1	I_2	$^*\tau_1$ (пс)	$^*\tau_{1V}$ (пс)	$^*\tau_{iV}$ (пс) [63]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al	1	40	253 ± 4	412 ± 7	1970 ± 160	0,58	0,41	163 [38]	251 [38]	422 $i = 13$
Fe	1	10	161 ± 8	337 ± 6	900 ± 40	0,20	0,75	106 [38]	175 [38]	334 $i = 10$
Ni	1, 2	12	174 ±1	363 ± 2	530 ± 70	0,28	0,72	94 [38]	180 [64]	376 $i = 13$
Cu	1	20	175 ± 10	299 ± 40	470 ± 50	0,43	0,44	112 [38]	179 [38]	–
Cu	2	14	182 ± 8	311 ± 13	600 ± 200	0,40	0,59	–	–	–
Pd	1	12	182 ± 5	347 ± 5	1080 ± 170	0,33	0,66	108 [65]	115 [60]	–
Pd I	1	20	211	465	–	0,59	0,41	108 [65]	–	–
Pd II	1	20	186	365	–	0,47	0,53	108 [65]	–	–
Pd III	1	29	161	316	–	0,40	0,60	108 [65]	–	–
Pd IV	1	86	202	359	–	0,90	0,10	108 [65]	–	–
Pd	3	76	172	398	–	0,96	0,04	108 [65]	–	–
Mo	2	10	204 ± 9	345 ± 2	–	0,16	0,84	103 [38]	180 [38]	321 $i = 9$
Cu	3	⩾100	171 ± 2	297 ± 9	–	0,83	0,17	–	–	–

Материал	Сп	D (нм)	τ_1 (пс)	τ_2 (пс)	τ_3 (пс)	I_1	I_2	$^*\tau_f$ (пс)	$^*\tau_{1V}$ (пс)	$^*\tau_{iV}$ (пс) [63]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ni	3	200	161 ± 1	330 ± 9	–	0,88	0,12	–	–	–
Si	1	10	314 ± 35	422 ± 11	3300 ± 300	0,20	0,79	219 [44]	272 [44]	272 $i = 8$ [66]
Pd_3Fe	2	9	170 ± 8	351 ± 3	–	0,16	0,84	108 (Pd) [65]	–	–
NiZr	2	20	189 ± 2	415 ± 6	–	0,79	0,21	142 [38]	–	–
ZrO_2	2	10	199 ± 2	378 ± 1	14500 ± 600	0,31	–	175 [43]	–	–

Сп — Способ получения
I — измерено в вакууме;
II — измерено после выдержки на воздухе;
III — компактирование под давлением 2 ГПа при температуре 373 К
IV — размол в шаровой мельнице

* — Для сравнения даны времена жизни позитронов в свободном состоянии τ_f в бездефектном кристалле, а также позитронов в решёточных моновакансиях τ_{1V} и в агломератах из i вакансий τ_{iV}; D — размер кристаллита.

Сплав	Способ получения	$\bar{\tau}$(пс)		
		НК	А	К
$Co_{33}Zr_{67}$	4	191 ± 1	187 ± 1	148 ± 1
$Fe_{90}Zr_{10}$	4	158 ± 1	158 ± 1	145 ± 1
$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	4	145 ± 1	151 ± 1	114 (Fe_3Si)

НК — нанокристаллический, А — аморфный, К — крупнозернистый

Времена жизни позитронов τ_1 и τ_2 в субмикрокристаллических металлах Cu, Pd, Ni (табл. 5.1) близки к значениям τ_1 и τ_2 для соответствующих нанокристаллических металлов. Однако для субмикрокристаллических металлов вклад второй составляющей I_2 в спектр времени жизни позитронов гораздо меньше, так как размер кристаллитов в субмикрокристаллических металлах больше, чем в нанокристаллических металлах.

Очень большое время жизни позитронов τ_3 соответствует аннигиляции позитронов в порах — больших свободных объёмах, размер которых близок к размеру кристаллита.

Отжиг n-Pd при $700 > T > 400$ К приводит к увеличению среднего времени жизни позитронов $\bar{\tau}$ вследствие объединения отдельных свободных объёмов и увеличения их размеров; этот процесс структурной

релаксации границ раздела сопровождается ростом плотности вещества границ раздела. При более высоких температурах отжига происходит рост кристаллитов и при $T > 1200$ K средний размер кристаллитов уже превышает длину пробега свободного позитрона, поэтому вклад свободных объёмов границ раздела в аннигиляцию позитронов уменьшается и время жизни $\bar{\tau}$ сокращается до величины, соответствующей времени жизни свободных позитронов τ_f в крупнозернистых металлах.

Рассмотрим подробно исследования, проведенные на нанокристаллических сплавах системы Fe-Si-Nb [67], которые максимально раскрыли возможности метода аннигиляции позитронов в изучении наноматериалов. Эта работа показывает как с помощью метода аннигиляции позитронов можно детально и точно на микроскопическом атомном уровне следить за сложными и интересными процессами, происходящими в наноматериалах при повышенных температурах.

В работе [67], используя комбинацию методов аннигиляции позитронов и рентгеноструктурного анализа, исследовали образование термических вакансий и формирование дальнего порядка типа DO_3 в неупорядоченном $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$, полученном методом механосинтеза [68]. С использованием радиоактивного ^{58}Co в качестве источника позитронов стало возможным измерение времени жизни позитронов *in situ* при высоких температурах и наблюдение за образованием вакансий в объёме зёрен и в интерфейсах. Двухдетекторная доплеровская спектроскопия обнаружила ниобий в интерфейсах и тройных стыках и позволила выяснить механизм стабильности наносостояния. Система Fe-Si-Nb была выбрана из-за уникального сочетания высокотемпературной стабильности наносостояния и малой энтальпии образования вакансий в кристаллитах Fe_3Si, упорядоченных по типу DO_3. Более ранние исследования промышленного сплава Finemet, который получают кристаллизацией аморфного состояния, показали, что высокая диффузионная подвижность является результатом высокой концентрации термических вакансий в нанокристаллитах $Fe_{80}Si_{20}$[48]. В [67] показано, что особенность на температурной зависимости среднего времени жизни позитронов, наблюдаемая при 800 K, появляется из-за конкуренции двух процессов: захвата позитронов в нанопорах и захвата позитронов в термических вакансиях. Анализ поведения времени жизни позитронов с использованием простой модели, рассмотренной далее, позволил вычислить энтальпию образования вакансий в нанокристаллическом Fe_3Si. В работе [67] рассмотрена также корреляция между процессом упорядочения и изменением диффузионной подвижности вследствие модификации локального расположения атомов, т. е. ближнего порядка.

Нанокристаллический порошок $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ был получен механическим растиранием [68] в установке Spex 8000. Смесь порошков элементов, содержащую 71,25 ат.% Fe, 23,75 ат.% Si и 5 ат.% Nb, размалывали в инертной атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 48 часов. Мельница и шары были из твёрдого сплава на основе карбида

вольфрама. Отношение веса шаров к весу порошка составляло 4:1. Образцы диаметром 5 мм и толщиной 1 мм для исследований методом аннигиляции позитронов были спрессованы из полученного порошка при комнатной температуре под аксиальным давлением 1,5 ГПа. В качестве источника позитронов использовали радиоактивный изотоп ^{58}Co, который в виде жидкого хлорида $^{58}CoCl_2$ наносили на поверхность одного образца. Из-за пористости образец был частично пропитан хлоридом кобальта. После сушки образца было проведено восстановление кобальта из дихлорида в атмосфере H_2 при температуре 483 К в течение 2 часов. Образец с источником позитронов был помещен между двумя другими образцами. Приготовленный сэндвич в контейнере из железа был помещен в кварцевую ампулу и запаян в ней под высоким вакуумом. Контейнер из железа, имеющего короткое время жизни позитронов (около 100 пс), использовали для того, чтобы в течение эксперимента контролировать отсутствие загрязнения внешней поверхности сэндвича источником позитронов. В случае такого загрязнения часть позитронов будет аннигилировать с окружающей средой, то есть с железом. Компоненту, ответственную за аннигиляцию позитронов с железом, если она появится, выделить очень просто, поскольку она намного короче других компонент спектра исследуемого вещества. При отсутствии железного контейнера в случае загрязнения поверхности сэндвича происходила бы аннигиляция с кварцем, для которого время жизни позитронов велико. Компоненту в спектре времени жизни, ответственную за аннигиляцию позитронов с кварцем, невозможно отделить от компонент спектра исследуемого вещества, так как они очень близки друг к другу по величине. Время жизни позитронов измеряли на $\gamma\gamma$ — спектрометре быстро-медленных совпадений. Время разрешения спектрометра (полная ширина на половине высоты FWHM) составляло 215 пс, а минимальное число совпадений в спектре составляло $0,5 \cdot 10^6$.

Серия 2-часовых отжигов с одновременным измерением времени жизни позитронов была проведена *in situ* в спектрометре при температурах $T_{an} = 623$, 713, 833 и 1023 К. Кроме того, после каждого отжига спектры времени жизни позитронов были сняты при комнатной температуре.

Эволюцию структуры образца при отжиге наблюдали рентгеноструктурным методом. Контролировали такие параметры структуры, как усредненный по объёму размер зёрен $\langle D \rangle_V$, корень квадратный из среднего квадрата микронапряжений $\langle \varepsilon^2_{\{hkl\}} \rangle^{1/2}$, параметры дальнего порядка S_{DO_3}, S_{B2} и постоянная решётки a. Исследование проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Siemens D500 с использованием Cu$K\alpha$ излучения и вторичным графитовым монохроматором. Спектры были проанализированы псевдо-методом Ритвелда с описанием профиля рефлексов двумя функциями Фойгта для $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ линий с одной и той же шириной. Интенсивности дублетов вычисляли по структурным факторам, используя кинематическую

теорию рассеяния и соответствующие факторы интенсивности [69]. Параметры дальнего порядка определяли для соединения, имеющего состав Fe_3Si. Вакансии не учитывали, поскольку их концентрация намного меньше, чем концентрация антиструктурных дефектов как для частично, так и для полностью упорядоченного состояния. Было принято, что параметры дальнего порядка линейно зависят от степени заполнения позиций, изменяясь от максимальных значений $S_{DO_3} = 1$ и $S_{B2} = 1/2$ до $S_{DO_3} = S_{B2} = 0$ в полностью неупорядоченном состоянии. Параметры дальнего порядка определяли по отношению интенсивностей сверхструктурных рефлексов {111} и {200} к интенсивности структурного рефлекса {220}. Интенсивность рефлекса {111} пропорциональна $S^2_{DO_3}$ и определяется только фазой DO_3, тогда как интенсивность рефлекса {220} зависит от параметров дальнего порядка обеих фаз и пропорциональна $(S_{DO_3} + 2S_{B2})^2$. Благодаря этому было можно определить параметры дальнего порядка для обеих фаз DO_3 и $B2$. Из ширины линий были определены размеры зёрен и среднеквадратичные микронапряжения $\langle\varepsilon^2_{\{hkl\}}\rangle^{1/2}$. При этом учитывалась анизотропия упругих искажений и уширение сверхструктурных рефлексов {111}, {200} и т. д. за счет границ упорядоченных доменов [70].

Для определения химического окружения свободных объёмов, в которых аннигилирует позитрон, было измерено распределение импульсов электронов. Эти измерения были выполнены методом доплеровского уширения при комнатной температуре. Для анализа спектров доплеровского уширения была использована рассмотренная модель описания распределения импульсов электронов (см. уравнения (5.13), (5.14) и (5.15)). Разложение спектров на составляющие показало, что в области импульса электронов от $18 \cdot 10^{-3} m_0 c$ до $24 \cdot 10^{-3} m_0 c$ (или в энергиях гамма-квантов от 4,5 до 6 кэВ) спектры определяются в основном остовными электронами, а в области от 0 до $10 \cdot 10^{-3} m_0 c$ — валентными электронами. В промежуточной области важны вклады как от валентных, так и от остовных электронов.

Для того чтобы видеть особенности спектров на глаз, т. е. без предварительного численного анализа, спектры доплеровского уширения приводят к одинаковой площади, а затем строят "кривые отношения" путем деления спектра на эталонный спектр. В качестве эталона обычно используют кремний Si (см. рис. 5.2 в работе [67]). Температурные зависимости структурных параметров и среднего времени жизни позитронов $\overline{\tau}$, измеренного при 300 К, показаны на рис. 5.6. Размолотый материал имеет малый размер зёрен $\langle D\rangle_V = 15$ нм, что находится в хорошем согласии с исследованиями методом просвечивающей электронной микроскопии [68], высокими микронапряжениями $\langle\varepsilon^2_{\{220\}}\rangle^{1/2} = 1,1\,\%$ и очень малым параметром дальнего порядка фазы DO_3. Период решётки a превышает период упорядоченного сплава $Fe_{75}Si_{25}$ ($a_0 = 0,565$ нм [71]). Уменьшенный период решётки в упорядоченном состоянии часто наблюдается при фазовых превращениях беспорядок–

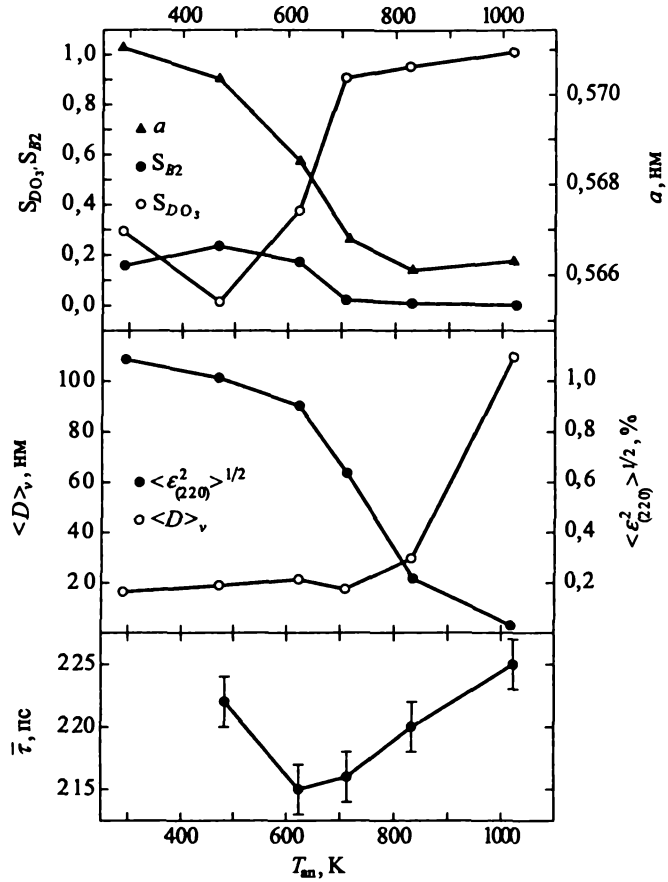


Рис. 5.6. Параметры дальнего порядка S_{DO_3} и S_{B2}, период решётки a, средний размер зерна $\langle D \rangle_V$, среднеквадратические напряжения $\langle \varepsilon^2_{\{220\}} \rangle^{1/2}$ и среднее время жизни позитронов $\bar{\tau}$ для нанокристаллического сплава n-$(Fe_3Si)_{95}Nb_5$, измеренные при комнатной температуре после 2-часового отжига при температуре T_{an} [67]

порядок в металлических сплавах [72, 73]. Эффект уменьшения обычно относят к разным размерам атомов, которые в упорядоченном состоянии могут привести к более плотной упаковке. Однако период решётки $a = 0,5710$ нм, измеренный для размолотого и наиболее неупорядоченного $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ оказался даже больше, чем для размолотых и неупорядоченных $Fe_{75}Si_{25}$ (0,5663 нм [74] или 0,5695 нм [75]). Экстраполяция периода решётки твёрдого раствора с содержанием Si менее 10% [76] на период решётки раствора с содержанием Si, равным 25%, также дает низкую величину 0,5699 нм. Таким образом, большой период решётки указывает на то, что наряду с разупорядочением

в соединении происходит растворение атомов ниобия Nb, имеющих большой атомный радиус.

После отжига образца при 483 К в течении двух часов видно слабое уменьшение периода решётки и микронапряжений $\langle\varepsilon^2_{\{220\}}\rangle^{1/2}$, в то время как размер зёрен $\langle D\rangle_V$ практически не изменяется. Среднее время жизни позитронов $\bar{\tau} = 221 \pm 2$ пс определяется двумя компонентами $\tau_1 = 171$ и $\tau_2 = 375$ пс, имеющими относительные интенсивности $I_1 = 75\%$ и $I_2 = 25\%$ (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Среднее время жизни позитронов $\bar{\tau}$ и компонентный анализ спектров времени жизни исходного нанокристаллического сплава $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ и того же образца после 2-часового отжига при $T_{an} = 1023$ К. I_1 и I_2 — относительные интенсивности двух компонент с временами жизни τ_1 и τ_2, соответственно [67]

T_{an} (К)	$\bar{\tau}$ (пс)	τ_1 (пс)	τ_2 (пс)	I_1 (%)	I_2 (%)
*483	222 ± 2	171 ± 1	375 ± 2	75,0 ± 0,5	25,0 ± 0,5
1023	225 ± 2	174 ± 1	370 ± 3	74 ± 1	26 ± 1
*Отожжённый в течение 2 часов при 483 К образец использовался как исходный для измерения времени жизни позитронов					

Значение τ_1 совпадает с временем жизни позитронов в моновакансиях ферромагнитного α–Fe($\tau_{1V} = 175$ пс [77]) и силицида железа Fe_3Si со структурой DO_3 ($\tau_{1V} = 175$ пс [78]) и потому характеризует время жизни позитронов в свободном объёме размером один отсутствующий атом (моновакансия). Компонента τ_2 соответствует времени жизни позитронов в нанопорах размером 10–15 отсутствующих атомов [63] (диаметр нанопор 0,5–0,8 нм). Обе компоненты времени жизни позитронов отражают характерные черты спектров нанометаллов [57]: τ_1 относится к захвату позитронов в структурных вакансиях в интерфейсах или в неравновесных термических вакансиях, а τ_2 связана с нанопорами, расположенными на пересечениях интерфейсов плотноупакованных нанокристаллитов. Отсутствие более короткой компоненты, чем свободное время жизни позитронов τ_f, означает, что имеется насыщение захвата позитронов дефектами. Насыщение происходит, поскольку средняя длина диффузии позитрона в металлических кристаллах ($L^+ \approx 100$ нм) намного больше размера кристаллитов, и поэтому позитроны за время диффузии с большой вероятностью достигают ловушек в интерфейсах.

Из распределения импульсов электронов в [67] установлено, что позитроны аннигилируют вблизи атомов ниобия Nb. Об этом свидетельствует профиль распределения импульсов электронов, который больше напоминает профиль распределения для чистого ниобия, чем профили распределений электронных импульсов для железа или силицида железа Fe_3Si (см. рис. 5.2 в работе [67]). Это говорит о том,

что либо в интерфейсах происходит сегрегация атомов ниобия, либо вакансии в кристаллитах окружены атомами ниобия.

Отжиг при температуре $T_{an} = 623$ К приводит к заметному уменьшению среднего времени жизни позитронов от 221 до 215 пс. Это уменьшение происходит из-за структурной релаксации в интерфейсах, связанной с отжигом напряжений в кристаллитах и с началом сегрегации ниобия Nb в интерфейсах, что приводит к значительному уменьшению постоянной решётки a. При этом сохраняется малая степень дальнего порядка — такая же как в размолотом состоянии. Почти полное упорядочение типа DO_3 ($S_{DO_3} \approx 0,9$) достигается после отжига при $T_{an} = 713$ К. Действительно, из сдвига сверхтонкого магнитного поля, измеренного месбауэрской спектроскопией [68, 79] известно, что растворённый ниобий покидает тело кристаллита после часового отжига при 723 К. Следовательно, при этой температуре интенсивно происходят оба процесса (упорядочение и сегрегация атомов Nb), ведущие к дальнейшему уменьшению постоянной решётки a (приблизительно на 0,9 %) и уменьшению микронапряжений $\langle \varepsilon^2_{\{220\}} \rangle^{1/2}$ (рис. 5.6).

После отжигов при температурах $T_{an} = 833$ и 1023 К достигается полный дальний порядок и, судя по сужению сверхструктурного рефлекса $\{111\}$, отжигаются все антифазные домены и особенно те, которые определяются вектором смещения $\langle 100 \rangle/2$. На этой стадии среднеквадратические смещения уменьшаются, а постоянная решётки a достигает значения 0,5658 нм, соответствующего составу $Fe_{76}Si_{24}$ [74] (если все атомы ниобия сегрегированы в интерфейсах). Такой состав находится в согласии с энерго-дисперсионным рентгеновским анализом (EDX) [68].

При высокой температуре 800–1000 К наиболее очевидным механизмом структурной релаксации является рост зёрен. Из меньшей термической стабильности Fe_3Si без добавок ниобия Nb можно сделать вывод, что сегрегация ниобия в интерфейсах затормаживает рост зёрен. После отжига при 1023 К, когда средний размер зёрен $\langle D \rangle_V$ достигает ~ 110 нм, никаких признаков существования компоненты, соответствующей свободному времени жизни позитронов, не появляется. Поскольку инструментальная ширина дифрактометра, определенная на поликристалле нитрида кремния Si_3N_4, соответствует размеру кристаллитов 100–200 нм, то величина $\langle D \rangle_V \approx 110$ нм является существенно неопределенной. Насыщаемость захвата позитронов означает, что $L^+ \approx$ ≈ 100 нм все еще меньше, чем радиус зерна $\langle D \rangle_V/2$, и подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа. Заметим, что среднее время жизни позитронов $\overline{\tau}$ и соотношение компонент практически одинаково в отожжённом и исходном состояниях (см. табл. 5.2), хотя размер кристаллитов отличается существенно. Если следовать обычной интерпретации, согласно которой нанопоры преимущественно расположены на линиях пересечения трех или более интерфейсов, то отношение I_2/I_1 должно существенно уменьшаться при увеличении размера кристаллитов. По-видимому, уменьшение величины I_2/I_1 компенсируется

отжигом закалённых термических или интерфейсных вакансий, в результате чего интенсивность I_1 уменьшается. Интерфейсные вакансии можно связать с наличием в интерфейсах атомов ниобия, поскольку в чистом Fe_3Si интерфейсных вакансий нет. Кроме того, во время роста кристаллитов из-за агломерации вакансий могут появиться дополнительные нанопоры, что приводит к увеличению интенсивности I_2. Это выполняется для чистого железа, подвергнутого шаровому размолу. Двухкомпонентный анализ подтверждает гипотезу, что наблюдаемое увеличение среднего времени жизни позитронов $\bar{\tau}$ после отжига при $T_{an} = 1023$ K происходит благодаря уменьшению I_1 или увеличению I_2, а не из-за изменения размера вакансионных кластеров. Важно отметить, что после отжига при 823 K были обнаружены только небольшие изменения в распределении импульсов электронов, что согласуется с описанной выше картиной об аннигиляции позитронов в интерфейсах с сегрегированными в них атомами ниобия или же в структурных вакансиях, окруженных атомами ниобия.

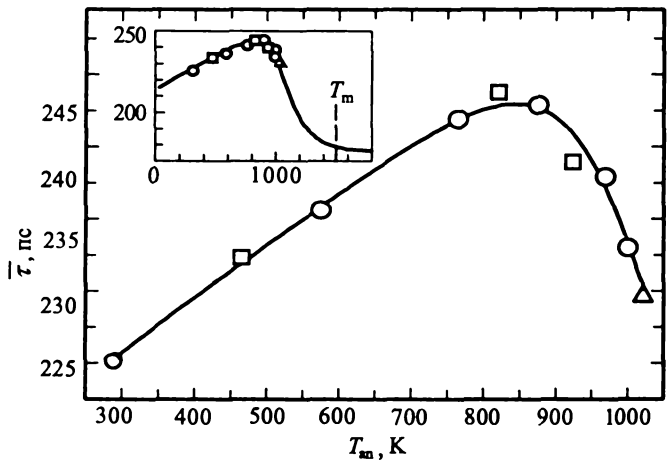


Рис. 5.7. Среднее время жизни позитронов $\bar{\tau}$ в нанокристаллическом сплаве n-$(Fe_3Si)_{95}Nb_5$, измеренное [67] в изотермических условиях: Δ — 2-часовой отжиг при $T_{an} = 1023$ K; o — образец охлажден до 293 K и далее измерения были выполнены при повышении температуры до 1003 K; □ — измерения выполнены при уменьшении температуры от 1023 K. Использованная последовательность измерений обеспечила полную обратимость наблюдаемой температурной зависимости. Сплошная линия построена аппроксимацией всего набора экспериментальных данных с помощью трехстадийной модели захвата позитронов (уравнение (5.16)). На вставке те же данные показаны с распространением аппроксимирующей кривой в область более высоких температур

Наиболее важный результат работы [67] заключается в обнаружении необычного поведения среднего времени жизни позитронов при высоких температурах, $T > 800$ K. Как видно из рис. 5.7, среднее время

жизни $\overline{\tau}$ имеет максимум вблизи 800 К, а затем быстро уменьшается с ростом температуры. Полученная зависимость $\overline{\tau}(T)$ является равновесной и полностью повторяется при последующем уменьшении или увеличении температуры

Из анализа спектров времени жизни позитронов следует, что новой компоненты с малым временем жизни, с помощью которой можно объяснить уменьшение $\overline{\tau}$, не возникает. Уменьшение $\overline{\tau}$ коррелирует с увеличением интенсивности I_1 за счет уменьшения интенсивности I_2. При увеличении температуры вероятность захвата позитронов вакансиями, образующимися в термодинамическом равновесии внутри кристаллитов, растёт. Поскольку время жизни позитронов в равновесных термических вакансиях ($\tau_{V,T}$) приблизительно равно времени жизни позитронов в интерфейсных вакансиях ($\tau_{V,S}$), то в результате интенсивность короткой компоненты τ_1 увеличивается, а интенсивности компоненты τ_2 уменьшается. Это обеспечивает равновесность и повторяемость зависимости $\overline{\tau}(T)$.

Химическое окружение интерфейсных вакансий богато ниобием, а термических вакансий, образующихся внутри кристаллитов, бедно. Поэтому распределение импульсов электронов при высоких температурах должно меняться, а профиль спектра должен приближаться к профилю спектра чистого крупнокристаллического Fe_3Si.

Согласно изложенной интерпретации, температурную зависимость $\overline{\tau}$ можно описать комбинацией температурных зависимостей трех различных ловушек позитронов.

1. Интерфейсные вакансии, имеющие скорость захвата позитронов $\sigma_{V,S}C_{V,S}$, которая не зависит от температуры и может быть выражена [80] в виде $\sigma_{V,S}C_{V,S} = 6\alpha/\langle D\rangle$, где $C_{V,S}$ — концентрация интерфейсных вакансий, $\langle D\rangle$ — размер зёрен, и α — коэффициент захвата позитронов границами зёрен. Если $\alpha = 4,2 \cdot 10^2$ м с$^{-1}$, как определено в [81], а $\langle D\rangle = 110$ нм (в соответствии с рентгеноструктурным анализом), то скорость захвата равна $\sigma_{V,S}C_{V,S} = 2,3 \cdot 10^{10}$ с$^{-1}$.
2. Нанопоры, имеющие скорость захвата $\sigma_{\text{void}}C_{\text{void}} = (1 + \beta(T - 293))\,(\sigma_{\text{void}}C_{\text{void}})_{T=293\,K}$, которая линейно растёт с температурой. Величину $(\sigma_{\text{void}}C_{\text{void}})_{T=293\,K}$ можно определить из уравнения $I_2/I_1 = \sigma_{\text{void}}C_{\text{void}}/\sigma_{V,S}C_{V,S}$ подстановкой величин I_1 и I_2, измеренных при $T = 293$ К, и рассчитанной величины $\sigma_{V,S}C_{V,S}$. В результате получим $(\sigma_{\text{void}}C_{\text{void}})_{T=293\,K} = 0,8 \cdot 10^{10}$ с$^{-1}$.
3. Термодинамически равновесные термические вакансии, имеющие удельную скорость захвата $\sigma_{V,T}$ и концентрацию $C_{V,T} = \exp\{S^{\text{F}}_{V,T}/k_{\text{B}}\}\exp\{-H^{\text{F}}_{V,T}/k_{\text{B}}T\}$, где $H^{\text{F}}_{V,T}$ и $S^{\text{F}}_{V,T}$ — эффективные энтальпия и энтропия образования вакансии, k_{B} — постоянная Больцмана.

В трехстадийной модели захвата без учёта отрыва позитронов от дефектов, среднее время жизни позитронов имеет следующий вид:

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_{V,T}\sigma_{V,T}C_{V,T} + \tau_{V,S}\sigma_{V,S}C_{V,S} + \tau_{\text{void}}\sigma_{\text{void}}C_{\text{void}}}{\sigma_{V,T}C_{V,T} + \sigma_{V,S}C_{V,S} + \sigma_{\text{void}}C_{\text{void}}}. \qquad (5.16)$$

Зависимость (5.16) с приведенными выше значениями $\sigma_{V,S}C_{V,S}$ и $(\sigma_{\text{void}}C_{\text{void}})_{T=293\,\text{K}}$ была использована для аппроксимации температурной зависимости среднего времени жизни позитронов после отжига образца при 1023 K. При аппроксимации времена жизни позитронов были приняты постоянными и равными значениям, определенным из двухкомпонентного анализа спектра, полученного при комнатной температуре (табл. 5.2), т. е. $\tau_{V,T} = \tau_{V,S} = \tau_1 = 174$ пс и $\tau_{\text{void}} = \tau_2 = 370$ пс. Свободными параметрами при аппроксимации были температурный коэффициент β_{tr}, комбинированный предэкспоненциальный фактор $\sigma_{V,T}\exp\{S^{\text{F}}_{V,T}/k_{\text{B}}\}$ и энтальпия образования вакансии $H^{\text{F}}_{V,T}$. Хорошее согласие между модельной кривой и экспериментальными данными (рис. 5.7) обеспечивается температурным коэффициентом скорости захвата позитронов нанопорами σ_{void}, который описывает низкотемпературную часть кривой. Он определен равным $\beta_{\text{tr}} = (1,0 \pm 0,1)\cdot 10^{-3}$. Эту величину необходимо сравнить с величиной $\beta_{\text{tr}} \approx 8\cdot 10^{-3}$, определенной с облучённом нейтронами молибдене Mo, в котором нанопоры имели размер 2,6 нм [82]. Принимая во внимание, что в нашем случае диаметр нанопор составляет 0,5–0,8 нм, а коэффициент β_{tr} линейно зависит от квадрата диаметра [83], два результата находятся в хорошем согласии и подтверждают, что именно температурная зависимость величины σ_{void} (скорости захвата позитронов нанопорами) является принципиальной причиной наблюдаемого линейного увеличения $\bar{\tau}$ в интервале температур 300–600 K. Захват позитронов в нанопорах ограничивает захват позитронов термическими вакансиями. В изученном сплаве $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ это ограничение действует до более высоких температур, чем в облучённом нейтронами Mo, так как концентрация нанопор в $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ заметно выше, чем в Mo. Иначе говоря, захват позитронов нанопорами остается лимитированным переходом.

В табл. 5.3 параметры образования вакансии, полученные аппроксимацией, сравниваются с параметрами для крупнозернистого $Fe_{79}Si_{21}$ со сверхструктурой DO_3, $Fe_{75}Si_{25}$ [78] и $Fe_{76}Si_{24}$ [38, 68]. Величина энтальпии образования вакансии $H^{\text{F}}_{V,T} = 1,1$ эВ для нанокристаллического $(Fe_3Si)_{95}Nb_{05}$ совпадает с величиной энтальпии для силицидов, богатых железом. Это совпадение подтверждает справедливость использованной модели описания температурной зависимости $\bar{\tau}(T)$. Согласно этой модели ожидается, что при увеличении температуры среднее время жизни позитронов сначала увеличивается, а затем уменьшается до предельной величины $\tau_{V,T}$, когда процесс захвата позитронов термическими вакансиями доминирует полностью. Как показано на вставке на рис. 5.7, где модельная кривая $\bar{\tau}(T)$ продолжена до высоких

температур, зависимость $\bar{\tau}(T)$ должна достичь предельной величины $\bar{\tau} = \tau_{V,T}$ при $T \geqslant 1400$ К. Эта температура близка к температуре плавления $T_{melt} = 1500$ К силицида железа. Однако в этом температурном интервале рост зёрен должен быть таким быстрым, что проверить это предположение для наносостояния нельзя.

Таблица 5.3

Энтальпия образования вакансий $H^F_{V,T}$ и предэкспоненциальный множитель $\sigma_{V,T} \exp\{S^F_{V,T}/k_B\}$ для нанокристаллического сплава n-$(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ [67] и крупнозернистых или монокристаллических сплавов $Fe_{75}Si_{25}$, $Fe_{76}Si_{24}$ и $Fe_{79}Si_{21}$

Сплав	$H^F_{V,T}$ (эВ)	$\sigma_{V,T} \exp\{S^F_{V,T}/k_B\}$ (10^{16} с$^{-1}$)
n-$(Fe_3Si)_{95}Nb_5$	1,1 ± 0,2	0,5
$Fe_{76}Si_{24}$ [83, 84]	1,06 ± 0,04	2.2*
$Fe_{75}Si_{25}$ [77]	0,77 ± 0,08	0,5
$Fe_{79}Si_{21}$ [77]	1,11 ± 0,06	4.4
* — $\sigma_{V,T} = 6,6 \cdot 10^{14}$ с$^{-1}$ и $S^F_{V,T} = 3,5k_B$ взяты из [84] и [85], соответственно		

Для того, чтобы определить основную причину упорядочения, рассмотрим процесс диффузии атомов. Полное упорядочение абсолютно неупорядоченного состояния требует взаимной перестановки по меньшей мере половины атомов кремния Si и железа Fe в кристаллите. Перескок единичной вакансии происходит чаще, чем перескок единичного атома, а максимальное расстояние до ловушек и источников атомов или вакансий (например, до границ зёрен и интерфейсов) в нанокристаллах очень мало, поэтому только очень малая часть атомов должна передвинуться, чтобы установилась равновесная концентрация термических вакансий. В связи с этим равновесные диффузионные свойства необходимо экстраполировать на очень короткие длины диффузии. Можно ожидать, что полное упорядочение наступает, когда все атомы совершают несколько перескоков с длиной диффузии около 1 нм. Оцененная длина диффузии при средней температуре 650 К процесса упорядочения Fe и Si в абсолютно неупорядоченном состоянии со структурой $A2$ несколько больше, чем "длина упорядочения", равная 1 нм (табл. 5.4). Кроме того, энтальпия активации ближнего упорядочения для сверхструктуры DO_3 в нанокристаллическом $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$составляет 2,7 эВ [79]. Эта величина выше, чем величина энтальпии, оцененная для неупорядоченного состояния со структурой $A2$ (табл. 5.4). В сильно деформированном Fe_3Si энтальпия активации ближнего упорядочения равна 2,0 эВ [68]. Частичное упорядочение по типу $B2$ (рис. 5.6) или содержание в зёрнах ниобия могут быть причиной того, что упорядочение в нано-$(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ происходит медленнее,

чем ожидалось. Длина диффузии атомов железа Fe в упорядоченном состоянии DO_3 намного больше, чем кремния Si (табл. 5.4), которая меньше 1 нм. Можно сделать вывод, что движение атомов Si является лимитирующим фактором при упорядочении частично упорядоченной сверхструктуры DO_3. Приняв предэкспоненциальный фактор диффузии атомов кремния в сверхструктуре DO_3 равным $D_0 = 0,19\,м^2\ ^{-1}$ (табл. 5.4), а энтальпию активации, измеренную для ближнего упорядочения, равной 2,7 эВ, получим, что длина диффузии атомов кремния Si будет равна 2,5 нм при 650 К. Это значение очень близко к "длине упорядочения". В заключение отметим, что модель, в которой упорядочение контролируется движением атомов кремния и образованием термических вакансий, находится в согласии с данными по диффузии крупнокристаллического силицида железа Fe_3Si.

Таблица 5.4

Энтальпия активации диффузии Q, частотный фактор D_0 и диффузионная длина $\sqrt{4Dt_{an}}$, рассчитанные для указанных элементов в различных материалах системы Fe–Si при продолжительности отжига $t_{an} = 2$ час [67]

	Q (эВ)	D_0 ($м^2\ с^{-1}$)	$\sqrt{4Dt_{an}}$ при 650 К (нм)
^{59}Fe в DO_3-$Fe_{76}Si_{24}$ [85]	1,64 ± 0,04	$1,3^{+0.5}_{-0.4} \cdot 10^{-4}$	850
^{71}Ge в DO_3-$Fe_{76}Si_{24}$ * [85]	3,23 ± 0,04	$1,9^{+0.9}_{-0.6} \cdot 10^{-1}$	0,02
^{59}Fe в $A2$-$Fe_{76}Si_{24}$ **	2,2	$8 \cdot 10^{-4}$	14
Si в $A2$-$Fe_{76}Si_{24}$ ***	2,2	$3 \cdot 10^{-3}$	28

* — Диффузионная длина для атомов Si близка к таковой для атомов Ge

** — Значения Q и D_0 получены экстраполяцией диффузии атомов железа в сплаве $Fe_{1-x}Si_x$ со структурой $A2$ при малом содержании Si ($x \leqslant 0,1$). Отношение $Q/T_m = 0,0015\,эВ \cdot K^{-1}$ определено из рис. 14 работы [86] с использованием температуры плавления $T_{melt} = 1500$ К сплава $Fe_{76}Si_{24}$. При температуре ниже, чем температура Кюри, энтальпия активации Q и частотный фактор D_0 должны быть несколько больше.

*** — По-видимому, коэффициент диффузии атомов Si в неупорядоченном сплаве $Fe_{76}Si_{24}$ в 2–5 раз больше, чем коэффициент диффузии атомов Fe.

Таким образом, в работе [67] методом электронно-позитронной аннигиляции было изучено упорядочение и образование вакансий в наноструктурированном $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$. Были исследованы состояния от размолотого неупорядоченного до полностью упорядоченного со структурой DO_3 и с размером кристаллитов около 100 нм. Сверхструктура DO_3 образуется после двух часов отжига при 713 К. Ее образование контролируется диффузионной подвижностью элементов Si и Fe в неупорядоченной фазе, причем диффузионная подвижность кремния меньше, чем железа. Присутствие ниобия Nb замедляет процесс упорядочения по сравнению с кинетикой упорядочения в чистом силициде Fe_3Si. Энтальпия активации, которая равна 2,7 эВ [79] и больше, чем

энергия активации для неупорядоченного силицида Fe_3Si, позволяет объяснить экспериментальные результаты. Структурное упорядочение приводит к стабильности наноматериала, в котором быстрая самодиффузия железа происходит из-за низкой энтальпии образования вакансий. Именно эта связь отличает Fe_3Si от соединения FeAl с $B2$ структурой, в котором низкая энтальпия образования вакансии не сопровождается возможностью перескоков атомов железа на ближайшие к ним узлы кристаллической решётки.

В наноструктурированном сплаве $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$ образование термодинамически равновесных вакансий в нанокристаллитах доказано воспроизводимой равновесной температурной зависимостью среднего времени жизни позитронов $\overline{\tau}(T)$. Конкурирующий захват позитронов нанопорами и термическими вакансиями приводит к максимуму зависимости $\overline{\tau}(T)$ вблизи 800 K. Такое поведение вызвано уникальной комбинацией стабильности к росту зёрен, обеспеченной сегрегацией атомов ниобия в интерфейсах, и низкой энтальпией образования вакансии. Данные по времени жизни позитронов хорошо описываются трехстадийной моделью захвата с низкой энтальпией образования вакансий $H^{F}_{V,T} = (1,1 \pm 0,2)$ эВ, которая полностью соответствует результатам, полученным для крупнокристаллического Fe_3Si.

Таким образом, повышенная термическая стабильность нанокристаллического состояния к росту зёрен связана с сегрегацией атомов Nb в интерфейсах нанозёрен и атомным упорядочением. Благодаря малой диффузионной подвижности в качестве стабилизаторов для других наноструктурных материалов следует выбирать либо переходные металлы IV группы (Ti, Zr) и V группы (V, Ti), либо их карбиды, нитриды и оксиды. Заметим, что такое явление структурной модификации как атомное упорядочение, контролируемое диффузией, наблюдалось в нанокристаллическом карбиде ванадия. Понимание атомных механизмов, определяющих процессы роста зёрен и атомного упорядочения, приведет в будущем к направленному синтезу наноматериалов с заданной микроструктурой.

В 1999 г. для изучения точечных термических дефектов Г.-Э. Шефер и сотрудники [87] предложили новый экспериментальный метод — time-differential length change. Основой этого метода является бесконтактное измерение изменения длины исследуемого образца в зависимости от времени при скачкообразном изменении температуры. Изучаемый образец имеет цилиндрическую форму с кольцевым выступом в средней части. Один конец образца жёстко закреплён в охлаждаемом держателе. Кольцевой выступ в виде ступеньки расположен на расстоянии $l = 20$ мм от другого (внешнего) конца образца (рис. 5.8). Поверхность выступа параллельна поверхности внешнего торца образца и обе поверхности отполированы. В эксперименте измеряется изменение расстояния l в зависимости от времени t. Изменение длины фиксируется двухлучевым лазерным интерферометром, излучение которого отражается от параллельных полированных поверхностей торца

и выступа. Определение этим методом энтальпии образования вакансии, энтальпии активации и энтальпии миграции вакансии в $Fe_{55}Al_{45}$ показало, что найденные значения хорошо согласуются со значениями, полученными ранее с помощью спектроскопии времени жизни позитронов [88]. В [89] отмечено, что метод [87] является методологической новинкой в изучении термических вакансий.

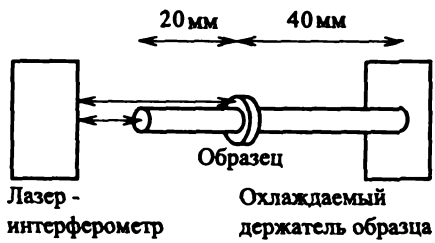


Рис. 5.8. Схема экспериментального устройства, фиксирующего изменение длины исследуемого образца при скачкообразном изменении температуры. Образец вместе с нагревателем (печью) находится в вакуумной камере, один конец образца закреплён в нагревателе. Изменение длины фиксируется с помощью излучения двух лазеров, отражаемого от параллельных полированных поверхностей торца и выступа [87]

В целом изучение аннигиляции позитронов в компактных нанокристаллических металлах и сплавах показало следующее.

1. Время жизни позитронов в нанокристаллических металлах больше, чем время жизни τ_f свободных позитронов.
2. Доля позитронов, захваченных вакансиями, растёт с увеличением давления, используемого для компактирования; это означает, что увеличение давления компактирования приводит к росту площади границ раздела.
3. Позитроны захватываются моновакансиями, вакансионными комплексами, а также порами, по размеру близкими к кристаллитам.
4. Свободные вакансионные объёмы, захватывающие позитроны при низких температурах, принадлежат границам раздела, а не кристаллитам.
5. Захват позитронов дислокациями кристаллитов маловероятен, так как пластическая деформация металлов приводит к меньшему изменению времени жизни позитронов, чем получение металлов в нанокристаллическом состоянии путем компактирования.

Подробное описание методов электронно-позитронной аннигиляции, их применения для изучения электронной структуры конденсированных веществ, природы и концентрации точечных и протяженных дефектов можно найти в монографии [90], а также в обзоре [91].

5.3. Особенности структуры субмикрокристаллических 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 дислокаций непосредственно в границах раздела и нескомпенсированных дисклинаций в тройных стыках. Дальнодействующее 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 решётки, величина которых максимальна вблизи границ раздела. Эта модель была предложена [92–97] при изучении субмикрокристаллических материалов, полученных различными методами интенсивной пластической деформации.

Электронная микроскопия показывает, что основной особенностью структуры субмикрокристаллических материалов является наличие произвольно разориентированных неравновесных границ зёрен. Для неотожжённых субмикрокристаллических металлов и сплавов характерно наличие на зёрнах (вдоль их границ) контуров экстинкции, свидетельствующих о больших упругих напряжениях [92, 93, 98–102]. Поскольку плотность дислокаций внутри зёрен заметно меньше, чем на границах раздела, то именно неравновесные границы раздела являются основным источником упругих напряжений. После отжига многие зёрна полностью очищаются от дислокаций, экстинкционные контуры исчезают и на границах раздела появляется полосчатый контраст, типичный для равновесного состояния. Последнее указывает, что произошла релаксация этих границ.

Как пример на рис. 5.9 показана микроструктура субмикрокристаллического палладия Pd, полученного интенсивной пластической деформацией (кручением под квазигидростатическим давлением), и ее изменение в результате отжига в течение одного часа при разных температурах [101]. Как исходный материал был использован крупнозернистый Pd. В результате кручения в Pd была достигнута истинная логарифмическая степень деформации e, равная 7,0. После интенсивной пластической деформации образцы приобрели сильно измельченную, насыщенную дислокационными клубками структуру со средним размером разориентированных фрагментов около 150 нм. Объёмная плотность дислокаций в границах отдельных зёрнах достигала $\rho_{V,b} = 4 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$. После отжига при 475 К в образце возникла субмикрокристаллическая структура со средним размером зёрен $\sim$ $\sim$ 200 нм (рис. 5.9а). Около 40–60 % зёрен чисты от решёточных дислокаций, внутри остальных зёрен плотность дислокаций доходит до

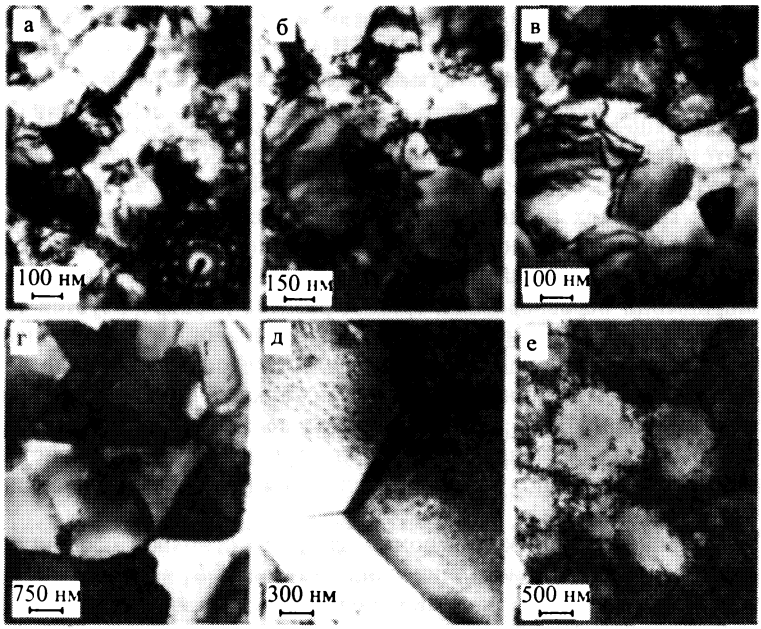


Рис. 5.9. Микроструктура субмикрокристаллического палладия Pd после отжига в течение 1 часа при разных температурах [101]: а — 475 К, б — 505 К, в — 535 К, г — 575 К, д — 795 К, е — 855 К

$2,5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Изгибные контуры экстинкции внутри зёрен и диффузный контраст на границах указывают на неравновесность границ зёрен, объёмная плотность зернограничных дислокаций $\rho_{V,b} = 1,10 \times \times 10^{11}$ см$^{-2}$. После отжига при 505 К (рис. 5.9б) средний размер зёрен возрос до 300 нм, а доля зёрен, очищенных от решёточных дислокаций, достигла 60–70 %. Отжиг при 535 К (рис. 5.9в) привёл к неравномерному росту зёрен. Распределение зёрен по размеру стало бимодальным со средним значением 850 нм. 30–40 % зёрен имеют неравновесные границы и средний размер 350 нм. Размер остальных зёрен около 1100 нм и в половине из них наблюдается полосчатый контраст, характерный для равновесного состояния. Наличие контраста указывает на релаксацию этих границ. В неравновесных границах плотность дислокаций $\rho_{V,b}$ составляет $6 \cdot 10^8$ см$^{-2}$. После отжига при 575 К (рис. 5.9г) размер зёрен увеличился до 2,2 мкм. На границах зёрен по-прежнему видны дислокации. Примерно в 10–20 % всех зёрен плотность решёточный дислокаций составляет $(0,3–1,5) \cdot 10^9$ см$^{-2}$, в остальных $\rho_{V,b}$ не превышает $2 \cdot 10^7$ см$^{-2}$. Из этого следует, что большинство зёрен уже очистилось от дислокаций. Отжиг при 795 К (рис. 5.9д) приводит к увеличению размера зёрен до 4.5 мкм. Внутри зёрен дислокаций уже нет, но границы половины зёрен остаются неравновесными с плотностью дислокаций $\rho_{V,b} \approx 4 \cdot 10^9$ см$^{-2}$. После отжига при 855 К (рис. 5.9е) раз-

мер зёрен достигает 9 мкм и половина зёрен не содержит дислокаций. Но в остальных зёрнах ситуация резко изменилась и в них появились сплетения решёточных дислокаций с плотностью до $3 \cdot 10^9$ см$^{-2}$. Эти дислокации образуют ячеистую структуру с размером ячеек около 0,5–2,0 мкм. В результате дальнейшего отжига рост зёрен продолжается, а внутренняя часть зёрен полностью очищается от дефектов. После отжига при 1075 К средний размер зёрен составляет 20 мкм. Из результатов изучения микроструктуры субмикрокристаллического Pd [101] следует, что отжиг сопровождается двухстадийным увеличением размера зёрен. Первое заметное увеличение размера зёрен происходит при температуре несколько выше 475 К. Вторая стадия роста зёрен начинается при температуре выше 795 К, т. е. выше температуры собирательной рекристаллизации.

Свидетельством наличия упругих напряжений в границах раздела являются экспериментально наблюдаемые локальные искажения решётки кристаллитов вблизи их границ [17]. Исследование субмикрокристаллического Fe с помощью мессбауэровской спектроскопии [103] показало, что экспериментальный спектр является суперпозицией 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 зёрен и их границ была одинакова. Согласно работам [92, 93] различие параметров сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров субмикрокристаллического железа обусловлено более высокой динамической подвижностью атомов границ раздела.

О некотором сходстве микроструктуры нано- и субмикрокристаллических материалов и, в частности, о наличии в них свободных объёмов одинакового типа свидетельствуют результаты, полученные методом аннигиляции позитронов [62] (см. табл. 5.1).

В процессе отжига субмикрокристаллических материалов наряду с релаксацией границ раздела происходит рост зёрен, причем резкое скачкообразное изменение свойств субмикрокристаллических металлов наблюдается после отжига в той же области температур, при которой начинается рост зёрен. Подтверждением этого являются результаты изучения эволюции микроструктуры и свойств субмикрокристаллических Ni и сплава Ni_3Al [104]. Исходный упорядоченный интерметаллический сплав Ni_3Al был получен сплавлением элементов с последующим отжигом при 1423 К. Для создания тонкозернистой структуры исходные крупнозернистые никель и интерметаллический сплав Ni_3Al были подвергнуты интенсивной пластической деформации, осуществленной при комнатной температуре методом кручения под квазигидростатическим давлением 8 ГПа. В результате такой деформации был получен субмикрокристаллический никель со средним размером зёрен около 100 нм и неупорядоченный субмикрокристаллический сплав

Ni_3Al со средним размером зёрен около 20 нм. Ранее [105] методом кручения под давлением 4 ГПа был получен субмикрокристаллический сплав Ni_3Al со средним размером зёрен 50 нм.

Увеличение температуры отжига субмикрокристаллического Ni до 450 К сопровождалось медленным уменьшением остаточного электросопротивления $\rho_{4.2}$ и микротвёрдости H_V при почти неизменном размере кристаллитов (рис. 5.10). Отжиг при температуре 500–525 К приводил к резкому падению величины электросопротивления и микротвёрдости вследствие начала быстрого роста зёрен. При дальнейшем повышение температуры отжига продолжается слабый рост зёрен субмикрокристаллического Ni и наблюдаются незначительные изменения электросопротивления и микротвёрдости. Более сложное изменение остаточного электросопротивления, микротвёрдости и размера зёрен происходило при отжиге субмикрокристаллического сплава Ni_3Al. Увеличение температуры отжига от 293 до 530 К сопровождалось небольшим ростом электросопротивления и скачкообразным увеличением микротвёрдости от 6,3–6,5 до 8,8 ГПа при почти неизменном размере зёрен и увеличении параметра дальнего порядка от 0 до 0,27. Отжиг при температуре от 530 до 830 К привел к резкому уменьшению электросопротивления до минимальной величины, медленному уменьшению микротвёрдости, быстрому росту размера зёрен от 25–30 до 150 нм и увеличению параметра дальнего порядка до 0,6. В результате отжига сплава Ni_3Al при температуре 830–1330 К электросопротивление почти не менялось, микротвёрдость уменьшилась до 2 ГПа, параметр дальнего порядка немного увеличился.

Согласно работе [104], изменения электросопротивления и микротвёрдости никеля Ni в зависимости от температуры отжига непосредственно связаны с увеличением размера зёрен в процессе рекристаллизации и сравнительно слабо коррелируют с внутренними напряжениями. В случае интерметаллического сплава Ni_3Al электросопротивление изменяется, в основном, на стадии, предшествующей рекристаллизации и почти не зависит от роста зёрен. Напротив, уменьшение микротвёрдости Ni_3Al в результате отжига при $T > 530$ К хорошо коррелирует с интенсивным ростом зёрен.

Модель границ зерна [94–97, 106–108], учитывающая наличие дислокаций и дисклинаций, позволяет количественно оценить величину создаваемых напряжений и избыточной энергии границ раздела, а также изменение объёма кристалла, обусловленное избыточной упругой энергией. Согласно [95] среднеквадратическое напряжение $\varepsilon_{\text{disl}}$, возникающее в границе раздела, представляющей собой неупорядоченную сетку дислокаций, и отнесённое к единице площади границы раздела, равно

$$\varepsilon_{\text{disl}} \approx 0,23b\left[\frac{\rho}{D}\lg\left(\frac{R}{2b}\right)\right]^{1/2} \approx 0,13b\left[\rho_V \lg\left(\frac{R}{2b}\right)\right]^{1/2} \qquad (5.17)$$

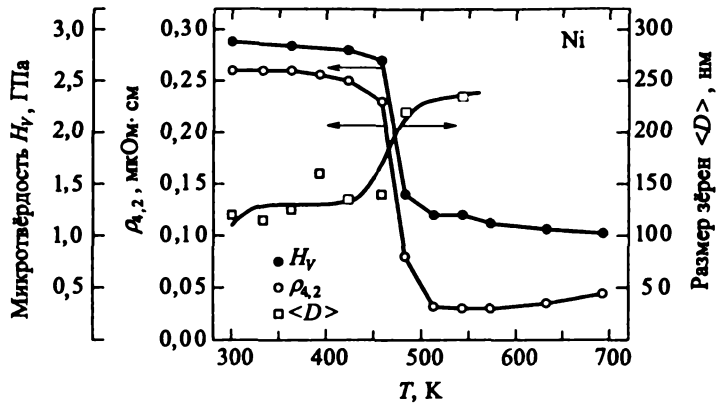


Рис. 5.10. Эволюция остаточного электросопротивления $\rho_{4.2}$, микротвёрдости H_V и размера зёрен СМК-Ni в зависимости от температуры отжига T [104]

Обусловленная наружными дислокациями избыточная энергия $\gamma_{\text{ex,disl}}$, приходящаяся на единицу площади границы раздела, равна

$$\gamma_{\text{ex,disl}} = \frac{Gb^2\rho\lg(R/2b)}{4\pi(1-\nu)}. \tag{5.18}$$

В выражениях (5.17), (5.18) b — вектор Бюргерса дислокаций; D — размер зерна в нанокристалле; ρ и $\rho_V \approx 3\rho/D$ — линейная и объёмная плотности дислокаций; R — размер зерна в крупнозернистом поликристалле; G — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона.

Большие внутренние напряжения приводят к изменению объёма субмикрокристаллического материала:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 0,13b^2\rho_V \lg\left(\frac{R}{2b}\right). \tag{5.19}$$

Аналогичные уравнения для системы дисклинаций, образующейся на стыке нескольких зёрен, получены в двумерной модели поликристалла с квадратными зёрнами [106]:

$$\varepsilon_{\text{discl}} \approx 0,1\langle\Omega^2\rangle^{1/2}, \tag{5.20}$$

$$\gamma_{\text{ex,discl}} = \frac{G\langle\Omega^2\rangle D\lg 2}{16\pi(1-\nu)}, \tag{5.21}$$

где $\langle\Omega^2\rangle$ — среднеквадратическая мощность дисклинаций.

Согласно [109] дисклинации имеют мощность 1–2°, откуда $\langle\Omega^2\rangle^{1/2} \approx 0,03$. Объёмная плотность дислокаций ρ_V в субмикрокристаллических материалах составляет $3\cdot10^{15}\,\text{м}^{-2}$ [43]. С учётом этого оценки дают следующие значения: для субмикрокристаллического алюминия Al с размером зёрен 100 нм $\gamma_{\text{ex,disl}} \approx 0,3\,\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ и $\gamma_{\text{ex,discl}} \approx$ $\approx 0,06\,\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$. Увеличение объёма, обусловленное наличием

дислокаций, составило $\Delta V/V \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Поскольку изменение объёма пропорционально упругой энергии и $\gamma_{ex,discl}$ в пять раз меньше $\gamma_{ex,disl}$, то увеличение объёма, обусловленное наличием дисклинаций, будет $\sim 0,8 \cdot 10^{-4}$. Полное увеличение объёма субмикрокристаллического Al составляет $\Delta V/V \approx 4,8 \cdot 10^{-4}$. Это вдвое меньше экспериментальной величины $\Delta V/V \approx 9 \cdot 10^{-4}$ [110]. По-видимому, дополнительное увеличение объёма связано с образованием вакансий в процессе деформации. Для субмикрокристаллической меди с размером зёрен $D = 200$ нм при $\rho_V \approx 3 \cdot 10^{15}$ м$^{-2}$ и $\langle\Omega^2\rangle^{1/2} \approx 0,03$ оценка с помощью уравнений (5.17)-(5.21) дает $\varepsilon_{disl} \approx 7,5 \cdot 10^{-3}$, $\varepsilon_{discl} \approx 3 \cdot 10^{-3}$, полное внутреннее упругое напряжение $\varepsilon = (\varepsilon_{disl}^2 + \varepsilon_{discl}^2)^{1/2} \approx 8 \cdot 10^{-3}$, $\gamma_{ex,disl} \approx 0,41$ Дж м$^{-2}$, $\gamma_{ex,discl} \approx 0,09$ Дж м$^{-2}$ и $\gamma_{ex} = \gamma_{ex,disl} + \gamma_{ex,discl} \approx 0,5$ Дж м$^{-2}$. Полученная величина ε неплохо согласуется с результатами [96] по определению величины внутренних напряжений в субмикрокристаллической меди методом рентгеновской дифракции.

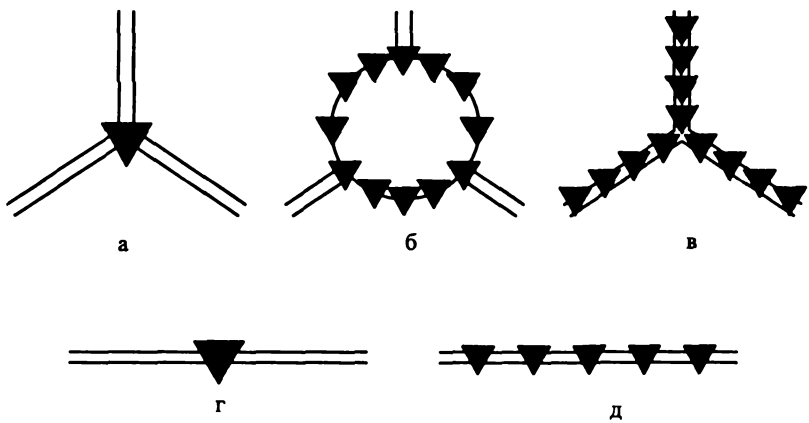


Рис. 5.11. Расщепление дисклинаций, расположенных в тройном стыке (а) и на границе раздела (г) [107]: б — расщепление исходной дисклинации на ансамбль дисклинаций меньшей мощности с образованием в тройном стыке области локальной аморфизации; в — расщепление исходной дисклинации на три ряда дисклинаций меньшей мощности, расположенных вдоль границ раздела кристаллитов; д — линейное расщепление дисклинации границы раздела

Модель [97, 106, 107] предусматривает важную роль дисклинаций, образующихся в тройных стыках зёрен. Особый интерес представляют расщепляющиеся дисклинации [107, 108]. Расщепление дисклинаций в тройных стыках уменьшает упругую энергию системы. Такое расщепление на дисклинации меньшей мощности может быть объёмным (рис. 5.11б); в этом случае происходит локальная аморфизация области тройного стыка. Другим вариантом является расщепление дисклинации на три ряда менее мощных дисклинаций, расположенных по границам соседних зёрен (рис. 5.11в). Возможно и линейное расщепление

дисклинации на ряд дисклинаций меньшей мощности, расположенных вдоль границы зерна (рис. 5.11д). Согласно работам [107, 108] уменьшение упругой энергии исходной зернограничной дисклинации тем больше, чем больше число образующихся новых дисклинаций. В случае линейного расщепления наибольшее уменьшение 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.

В целом из результатов экспериментального и теоретического изучения границ раздела следует, что наличие дальнодействующего поля упругих напряжений является (наряду с малым размером зёрен и большой протяженностью границ раздела) основной особенностью нанокристаллических материалов.

Представления о микроструктуре нанокристаллических материалов во многом базируются на результатах рентгеновского изучения параметров решётки, внутренних напряжений, атомных смещений. По сравнению с крупнозернистыми материалами рентгенограммы нанокристаллических материалов отличаются большей шириной дифракционных отражений, некоторым изменением их формы, а также смещением их положения. Уширение дифракционных отражений обусловлено малым размером зёрен, микродеформациями (дефектами упаковки) кристаллической решётки и негомогенностью, т. е. неоднородным составом вещества (см. раздел 3.2). Форма и интенсивность отражений зависят от атомных смещений; смещение отражений свидетельствует об изменении параметров решётки.

В общем случае интенсивность рассеяния кристаллом можно представить [111–115] как сумму

$$I(\mathbf{q}) = I_0(\mathbf{q})\exp\{-2M\} + I_{\mathrm{DAD}}(\mathbf{q})[1-\exp\{-2M\}] + I_{\mathrm{D}}(\mathbf{q}), \qquad (5.22)$$

где $I_0(\mathbf{q})$ — теоретическая интенсивность структурных дифракционных отражений при отсутствии атомных смещений; $\mathbf{q}$ — дифракционный вектор ($|\mathbf{q}| \equiv q = (2\sin\vartheta)/\lambda$); $\exp\{-2M\} \equiv \exp\{2\pi i\mathbf{q}\mathbf{u}_j\}$ — фактор Дебая–Валлера, учитывающий ослабление интенсивности структурных отражений вследствие статических и динамических (тепловых) смещений атомов. Второе слагаемое в (5.22) $I_{\mathrm{DAD}}(\mathbf{q})[1-\exp\{-2M\}]$ описывает интенсивность диффузного фона, возникающую вследствие смещений $\mathbf{u}_j$ атомов из узлов кристаллической решётки. Слагаемое $I_{\mathrm{D}}(\mathbf{q})$ описывает интенсивность диффузного рассеяния, обусловленная разницей атомных факторов рассеяния и корреляциями во взаимном расположении атомов, т. е. ближним порядком. Иначе говоря, $I_{\mathrm{D}}(\mathbf{q})$ есть интенсивность диффузного рассеяния неупорядоченным кристаллическим

твёрдым раствором. Согласно [113–115], интенсивность $I_D(\mathbf{q})$ можно представить как сумму интенсивности фона Лауэ и интенсивности диффузного рассеяния, связанного с ближним порядком.

Важные сведения об особенностях структуры дает фон, являющийся суммой трех вкладов:

- диффузное рассеяние, вызванное смещениями атомов (второе слагаемое в (5.22));
- диффузное рассеяние $I_D(\mathbf{q})$ неупорядоченным кристаллическим твёрдым раствором;
- диффузное рассеяние, обусловленное отсутствием порядка в расположении атомов в аморфном веществе.

В результате аморфизации часть атомов (или все — при полной аморфизации) покидает узлы кристаллической решётки. Это приводит к уменьшению интенсивности структурных отражений от $I_0(\mathbf{q})$ до $[I_0(\mathbf{q}) - \Delta]$ и к появлению дополнительного вклада, равного Δ, в диффузное рассеяние. Иначе говоря, в результате аморфизации часть интенсивности структурных отражений перекачивается в интенсивность диффузного рассеяния. Смещения атомов вызывают монотонный рост интенсивности фона с ростом угла отражения ϑ, а отсутствие порядка в расположении атомов — монотонное убывание фона. Диффузное рассеяние, обусловленное наличием ближнего порядка типа упорядочения или расслоения, модулирует фон Лауэ, т. е. приводит к периодическим изменениям интенсивности фона [112–115].

Судя по экспериментальным данным, уменьшение размера зёрен нанокристаллических веществ может приводить как к уменьшению [116–119], так и к увеличению [119–121] периодов a, b, c и объёма V элементарной ячейки кристаллической решётки. Например, для таких кубических металлов как Cr и Pd отмечено увеличение объёма элементарной ячейки при уменьшении среднего размера зерна [120]. В нанокристаллическом nc-Se уменьшение размера зёрен сопровождается увеличением периода a элементарной ячейки, тогда как период c остается неизменным; в соответствии с этим объём элементарной ячейки nc-Se при уменьшении размера зёрен от 70 до 12,5 нм растёт от 0,0819 до 0,0823 нм^3 [121]. Наиболее заметный рост периода решётки a и объёма элементарной ячейки V нанокристаллического селена наблюдается, когда размер зёрен D становится меньше 15 нм. Однако более вероятным кажется уменьшение объёма и периода (или периодов) решётки, которое может наблюдаться при размере кристаллитов менее 10 нм вследствие их сжатия. Наблюдаемое увеличение объёма элементарной ячейки и периода решётки скорее всего является следствием адсорбции и растворения примесей поверхностью кристаллитов, как и в случае изолированных наночастиц (см. раздел 4.2).

Уширение дифракционных отражений наблюдается на всех нанокристаллических материалах. В разделе 3.2 показано, что уширение β_s,

связанное с малым размером $\langle D \rangle$ кристаллитов, описывается формулой

$$\beta_s(2\vartheta) \equiv 2\beta_s(\vartheta) = \frac{K_{hkl}\lambda}{\langle D \rangle \cos\vartheta}, \tag{5.23}$$

где K_{hkl} — постоянная Шеррера, значение которой зависит от формы частицы (кристаллита, домена) и от индексов (hkl) дифракционного отражения. Деформационное уширение β_d, обусловленное дефектами упаковки, рассчитывается по формуле

$$\beta_d(2\vartheta) = 4A\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \operatorname{tg}\vartheta, \tag{5.24}$$

где A — постоянная, примерно равная единице при равномерном распределении дислокаций в кристаллите; в (5.23) и (5.24) уширение β выражается в радианах.

Благодаря различной зависимости размерного и деформационного уширения от порядка отражения можно разделить эти вклады, используя пары дифракционных отражений (hkl), отличающиеся только порядком отражения, и формулу

$$\beta \approx 0,5[\beta_s + (\beta_s^2 + \beta_d^2)^{1/2}], \tag{5.25}$$

где β — полное уширение дифракционного отражения. При разделении полагают, что β_s не зависит от индекса l. Разделение размерного и деформационного уширения отражений показывает, что среднеквадратическая деформация в нанокристаллических Al, Ru, Pd, Cu, AlRu [23, 117, 122, 123] составляет 1–3% и заметно выше аналогичной величины в крупнозернистых металлах.

Методика анализа дифракционных измерений с целью определения размера кристаллитов и величины деформации подробно описана в разделе 3.2. Результаты рентгеновских дифракционных исследований некоторых нанокристаллических материалов частично рассмотрены в [124].

Представляет интерес моделирование рентгеновской дифракционной картины нанокристаллических материалов [125–128] с учётом размера зерна, искажений кристаллической решётки, толщины и структуры границ раздела. Моделирование было выполнено с применением кинематической теории рассеяния рентгеновского излучения. Рассматривался поликристалл, содержащий 361 кубический кристаллит; длина ребра кристаллита была равна Na (a — период элементарной ячейки). Размеры кристаллита варьировались изменением числа N. При расчете атомных смещений предполагалось, что все атомы внешнего слоя кристаллитов смещены из позиций идеальной решётки случайным образом и величина смещений меняется от 0 до $0,5b$ ($b = a/\sqrt{2}$ — вектор Бюргерса).

Расчеты [125, 126] показали, что атомные смещения на поверхности кристаллитов приводят только к уменьшению интенсивности дифракционных отражений, но не влияют на их форму, ширину и положение.

Уменьшение размера кристаллитов вызывает заметное уширение дифракционных отражений. Влияние дальнодействующего поля упругих напряжений на параметры дифракционного отражения моделировалось изменением линейной плотности дислокаций ρ границ раздела. Увеличение плотности дислокаций от 0 до 0,1 и 1,0 нм$^{-1}$ привело к уширению отражения и его смещению в область больших углов ϑ. При $\rho = 0,1$ нм$^{-1}$ размерный эффект уширения является преобладающим, когда размер кристаллитов меньше, чем 30 периодов элементарной ячейки ($D < 30a$). В случае более крупных кристаллитов основной вклад в уширение дифракционных отражений дают упругие искажения решётки кристаллита, обусловленные дислокациями границ раздела. Из этого следует, что влияние упругих напряжений границ раздела на микроструктуру нанокристаллических материалов уменьшается при уменьшении размера кристаллитов.

5.4. Наноструктура неупорядоченных систем

Исследования стекол и аморфных металлических сплавов, выполненные после 1985 года, показывают, что для неупорядоченных материалов характерна своеобразная наноструктура.

Подтверждением нанонеоднородной структуры аморфных металлических сплавов служат, в частности, результаты дифракционных и электронно-микроскопических исследований [129–139], рассмотренные в предшествующих разделах.

Аналогичные выводы о нанонеоднородном строении стекол и аморфных веществ были независимо сделаны на основе исследований низкоэнергетических колебательных спектров и свойств, определяемых спектральным распределением упругих колебаний.

Кратко рассмотрим результаты этих исследований.

Колебательные спектры таких неупорядоченных систем как стекла и аморфные тела существенно отличаются от спектров обычных кристаллов. Плотность колебательных состояний кристаллов в низкоэнергетической области хорошо описывается дебаевским законом

$$g_{\mathrm{D}}(\omega) = 9N\frac{\omega^2}{\omega_{\mathrm{D}}^3}, \tag{5.26}$$

где ω_{D} — максимальная частота дебаевской функции распределения частот.

В отличие от кристаллов в спектрах стекол и аморфных веществ при энергиях меньше 1 К наблюдается постоянная плотность колебательных состояний, а в области энергий 2–10 МэВ (> 15 К) имеется избыточная (по сравнению с дебаевской) плотность колебательных состояний. Эта избыточная плотность состояний наблюдается во всех стеклах и проявляется в низкоэнергетических спектрах неупругого рассеяния нейтронов, низкочастотных спектрах комбинационного рас-

сеяния света, в спектрах инфракрасного поглощения, в низкотемпературной теплоёмкости и теплопроводности. Согласно модельным представлениям [140–144], колебательные возбуждения, ответственные за избыточную плотность состояний в неупорядоченных веществах, локализованы в области, содержащей от нескольких десятков до сотни атомов и имеющей размер от одного до нескольких нанометров. Таким образом, низкоэнергетические особенности фононных спектров неупорядоченных материалов свидетельствуют о наличии в структуре аморфных веществ и стекол областей с характерным пространственным масштабом порядка нескольких нанометров, т. е. о наноструктурном строении указанных материалов.

Действительно, анализ и сопоставление колебательных спектров наночастиц и экспериментальных результатов по фононным спектрам и низкотемпературной теплоёмкости наночастиц и наноматериалов (см. раздел 4.3) с наблюдаемыми особенностями низкоэнергетических спектров неупорядоченных веществ позволяет отметить следующее. В области энергий меньше 15 МэВ плотность колебательных состояний и теплоёмкость нанокристаллических и неупорядоченных стеклообразных материалов выше, чем те же величины для крупнозернистых кристаллов. В области низких частот колебательные спектры нанокристаллических и стеклообразных материалов отличаются в основном видом избыточной плотности состояний. В стеклах избыточная плотность колебательных состояний выглядит как пик (рис. 5.12), а в нанокристаллических материалах с размером частиц ~ 10 нм проявляется как наплыв (см., например, рис. 4.13, где представлена плотность фононных состояний $g(\omega)$ нанокристаллического никеля n-Ni).

Низкоэнергетические квазилокальные возбуждения в стеклообразных материалах и их кристаллических аналогах As_2S_3, SiO_2 и $Mg_{70}Zn_{30}$ были изучены методами неупругого некогерентного рассеяния нейтронов и комбинационного рассеяния света [144]. Неупругое рассеяние нейтронов дает прямую информацию о плотности колебательных состояний (рис. 5.12). Избыточная плотность колебательных состояний $\Delta g(\omega) = g(\omega) - g_D(\omega)$, где $g_D(\omega)$ — дебаевская плотность колебательных состояний, была найдена по экспериментальным скоростям звука. Для всех трех неупорядоченных материалов избыточная плотность состояний $\Delta g(\omega)$ представляет собой пик, максимум которого соответствует частоте ω_{max} и энергии E_{max} и превышает $g_D(\omega_{max})$ в 2–6 раз. Для стекол разного химического состава, с разным характером ближнего порядка и разным типом химической связи (плоскостная структура в As_2S_3, ковалентные связи в SiO_2, плотная упаковка в металлических стеклах $Mg_{70}Zn_{30}$), зависимости приведенной избыточной плотности состояний $\Delta g' = \Delta g(\omega)/\Delta g(\omega_{max})$ от приведенной энергии E/g_{max} имеют одинаковую форму. Одинаковая спектральная форма приведенной избыточной плотности состояний $\Delta g'$ указывает на универсальный характер особенностей структуры аморфных материалов,

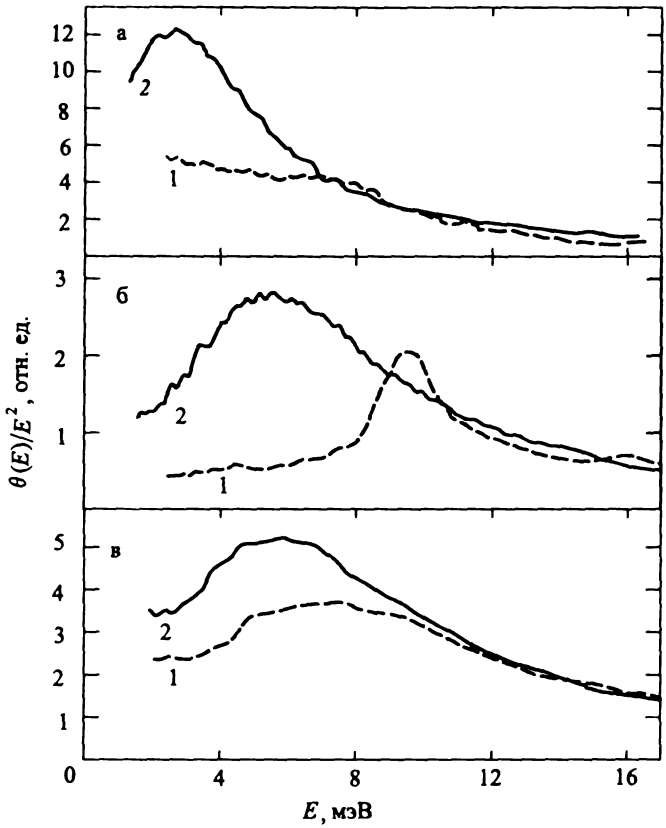


Рис. 5.12. Плотность колебательных состояний в кристаллическом (1) и стеклообразном (2) материалах [144]: а — As_2S_3; б — SiO_2; в — $Mg_{70}Zn_{30}$

ответственных за появление низкочастотных аномалий колебательных спектров.

В спектрах комбинационного рассеяния света стекол в низкочастотной области наблюдается широкий пик, отсутствующий в спектрах соответствующих кристаллов. Анализ спектров показал, что низкочастотный пик связан с рассеянием света первого порядка на колебательных возбуждениях, подчиняющихся статистике Бозе [144]. Характерная частота максимума бозонного пика лежит в области акустических колебаний и составляет в разных материалах от 1/3 до 1/7 от дебаевской частоты ω_D. Это означает, что характерная длина локализации колебательных возбуждений, которые рассеивают свет с появлением бозонного пика, составляет несколько межатомных расстояний. Бозонный пик является отражением избыточной плотности колебательных состояний в спектре комбинационного рассеяния света. В приведенных координатах спектральная форма бозонного пика для самых различных

стекол, полученных охлаждением расплава, оказывается одинаковой [145].

Наиболее оптимальной функцией, описывающей экспериментальные спектры избыточной плотности колебательных состояний и бозонный пик в стеклах и содержащей наименьшее число подгоночных параметров, является логарифмически нормальная функция:

$$\Delta g'(\omega) = \exp\left\{-\frac{\ln^2(\omega/\omega_{\max})}{2\sigma^2}\right\}. \qquad (5.27)$$

В приведенных координатах функция (5.27) определяется только одним безразмерным параметром — дисперсией распределения σ, которая для всех низкомолекулярных стекол равна одному и тому же числу $0,48 \pm 0,05$ [146]. Таким образом, в физике стекол появляется новый универсальный параметр — дисперсия распределения σ, связанная с базисными характеристиками наноструктуры (заметим, что аналогичной логарифмически нормальной функцией (1.1) описывается распределение по размерам нанокристаллических частиц, получаемых испарением и конденсацией). Все это дало основание авторам [144]

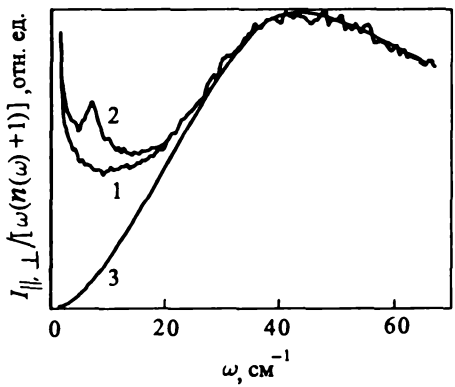


Рис. 5.13. Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в фотохромных стеклах с матрицей SiO_2–B_2O_3, содержащей галоидное серебро [144]: 1 — исходный образец, 2 — отожжённый образец с кластерами галоидного серебра, 3 — расчетный спектр вклада акустических колебательных возбуждений

связать избыточную плотность колебательных состояний с наличием в стеклах областей, имеющих характерную длину (радиус) нанометрового масштаба. Предполагается, что низкоэнергетические колебательные возбуждения, ответственные за избыточную плотность состояний, *локализованы на нанонеоднородностях структуры. Это подтверждают*, в частности, результаты низкочастотного комбинационного рассеяния света стеклами, в матрице которых были выращены кластеры другого химического состава размером несколько нанометров [147, 148]. В работе [147] изучали фотохромные стекла с матрицей SiO_2–B_2O_3, в которой содержались кластеры галоидного серебра. Размер кластеров зависел от продолжительности отжига образцов и менялся в пределах от 4 до 8 нм. В спектрах комбинационного рассеяния света исходного стекла наблюдался бозонный пик, характерный для спектров

всех стеклообразных материалов (рис. 5.13). Отжиг образцов приводил к изменению спектра только в области низких частот, где возникал новый пик: если матрица стекла содержала не менее 2% кластеров, то после отжига в спектре неупруго рассеянного света появлялась дополнительная полоса (рис. 5.13). Разность спектров отожжённого и исходного образцов соответствует спектру поверхностных колебательных мод кластеров, причем в экспериментальном спектре КРС присутствуют только основные моды с частотой

$$\omega^T = \frac{0,8v_t}{D}, \tag{5.28}$$

где v_t — поперечная скорость звука, D — диаметр сферического кластера, ω^T — частота основной торсионной моды. Согласно [148], аналогичный спектр стекол $Al_2O_3 \cdot MgO$ с кластерами $MgCr_2O_3 - MgAl_2O_3$ содержит лишь сферические колебательные моды с частотой

$$\omega^S = \frac{0,8v_\lambda}{D}, \tag{5.29}$$

где v_λ — продольная скорость звука. Разница между первым и вторым случаями связана с различным соотношением упругих констант кластера и матрицы: в фотохромных стеклах матрица, более жёсткая, чем кластер, подавляет сферические колебания.

Выполненный в [149] анализ показал, что низкотемпературная теплопроводность стекол с кластерами имеет плато, положение которого коррелирует с размером кластеров. Согласно работе [149], в области плато выполняется критерий Иоффе–Регеля для локализации фононов, т. е. $\lambda \sim l$, где l — длина свободного пробега, которая при сильном рассеянии определяется размером неоднородности структуры, а λ — длина волны фонона. Сопоставляя эти данные с результатами измерений теплопроводности в стеклах, где масштаб локализации соответствует корреляционной длине структуры, авторы работы [149] нашли, что длина корреляции для стекол равна 1–3 нм.

Прямой расчет избыточной низкоэнергетической плотности колебательных состояний в среде с флуктуирующими упругими константами был выполнен [150] в рамках теории возмущений по малым флуктуациям. Расчет показал, что флуктуации упругих констант, имеющие радиус корреляции $R_c \approx 1-2$ нм, приводят к появлению в низкочастотной ($\omega \sim v/R_c$) области избыточной плотности состояний. Можно показать, что любая разумная функция корреляции упругих констант, убывающая с расстоянием, приводит к перемещению части высокочастотных колебательных мод в низкочастотную часть спектра, тем самым образуя избыточную плотность колебательных состояний. Как уже было отмечено, спектр избыточной плотности колебательных состояний хорошо описывается логарифмически нормальной функцией (5.27) со значением дисперсии логарифма частоты $\sigma = 0,48$. Если избыточная плотность состояний обусловлена колебательными возбуж-

дениями, локализованными на нанометровых неоднородностях структуры, то частота квазилокальных колебаний ω связана с размером неоднородности D соотношением $\omega = Kv/D$, где K — константа порядка единицы. Это означает, что распределение нанонеоднородностей по размеру также может быть описано логарифмически нормальной функцией, аналогичной (5.27) и с тем же значением дисперсии σ:

$$F(D) = \exp\left\{-\frac{\ln^2(D/D_0)}{4\sigma^2}\right\}. \qquad (5.30)$$

В (5.30) величина D_0 есть наиболее вероятный размер нанонеоднородности.

Связанные с наличием нанонеоднородностей низкоэнергетические особенности колебательных спектров стекол могут существенно влиять на свойства стекол не только при низких, но и при высоких температурах вплоть до температуры затвердевания стекла. К таким свойствам относятся те, для которых влияние низкоэнергетической плотности колебательных состояний усилено по сравнению с областью спектра вблизи дебаевской частоты. Например, вклад низкоэнергетических фононов в величину среднеквадратичных тепловых колебаний атомов усилен пропорционально обратному квадрату частоты колебаний. В результате, как показано в работе [151], наличие в стеклах избыточной плотности колебательных состояний, составляющей $\sim 10\,\%$, увеличивает амплитуду тепловых колебаний атомов на 30–40 % по сравнению с кристаллическим материалом, имеющим ту же температуру.

Предлагаемая [144] универсальная форма спектра низкоэнергетических колебаний стеклообразных и аморфных веществ означает, что в их структуре имеются неоднородности нанометрового размера. В том хаосе и беспорядке, с которым обычно связывают структуру аморфных материалов и стекол, имеется универсальный пространственный масштаб, присущий стеклам различной природы (диэлектрическим, полупроводниковым, металлическим). Наличие в неупорядоченных материалах нанообластей может, по мнению авторов работы [144], иметь для теории стеклообразного и жидкого состояния такую же важную роль, как наличие элементарной ячейки для теории строения кристаллов.

Литература к главе 5

1. *Гусев А. И.* Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55–83.

2. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.

3. *Gleiter H.* Materials with ultra-fine grain size. // Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures. / Eds. *N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers and H. Lilholt.* – Roskilde, Denmark: Risш Nat. Laboratory, 1981. P. 15–21.

4. *Gleiter H., Marquardt P.* Nanocrystalline structures — on approach to new materials? // Ztschr. Metallkunde. 1984. Bd.75. № 4. S.263–267.

5. *Birringer R., Herr U., Gleiter H.* Nanocrystalline materials: a first report. // Trans. Japan. Inst. Met. Suppl. 1986. V. 27. P. 43–52.

6. *Siegel R W., Hahn H.* Nanophase materials. // Current Trends in Physics of Materials. / Ed. *M. Yussouff.* – Singapore: World Scientific Publ. Comp., 1987. P. 403–420.

7. *Gleiter H.* Nanocrystalline materials. // Progr. Mater. Sci. 1989. V. 33. №4. P. 223–315.

8. *Matthews M. D., Pechenik A.* Rapid hot-pressing of ultrafine PSZ powders. // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74. №7. P. 1547–1553.

9. *Chen D. J., Mayo M. J.* Densification and grain growth of ultrafine 3 mol% Y_2O_3–ZrO_2 ceramics. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. №3. P. 469–478.

10. *Иванов Г. В., Яворовский Н. А., Котов Ю. А. и др.* Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков. // ДАН СССР. 1984. Т.275. №4. С. 873–875.

11. *Иванов В. В., Паранин С. Н., Гаврилин Е. А. и др.* Получение сильноточной сверхпроводящей керамики $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ методом магнитного импульсного прессования. // Сверхпроводимость: физика, химия, технология. 1992. Т. 5. №6. С. 1112–1115.

12. *Ivanov V. V., Kotov Yu. A., Samatov O. M., et al.* Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed power. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1–4. P. 287–290.

13. *Иванов В. В., Вихрев А. Н., Ноздрин А. А.* Прессуемость наноразмерных порошков Al_2O_3 при магнитно-импульсном нагружении. // Физика и химия обработки материалов. 1997. №3. С. 67–71.

14. *Gleiter H.* Nanostructured materials: state of art and perspectives. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1–4. P. 3–14.

15. *Gleiter H.* Materials with ultrafine microstructure: retrospectives and perspectives. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. №1. P. 1–19.

16. *Gleiter H.* Nanostructured materials. // Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure. / Eds. *M. A. Nastasi, D. M. Parkin, H. Gleiter.* – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. P. 3–35.

17. *Wunderlich W., Ishida Y., Maurer R.* HREM-studies of the microstructure of nanocrystalline palladium. // Scripta Metall. Mater. 1990. V. 24. №2. P. 403–408.

18. *Thomas G. J., Siegel R W., Eastmen J. A.* Grain boundaries in nanocrystalline Pd: high resolution electron microscopy and image simulation. // Scripta Metall. Mater. 1990. V. 24. №1. P. 201–206.

19. *Mutschele T., Kirchheim R.* Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium. // Scripta Met. 1987. V. 21. №2. P. 135–140.

20. *Schaefer H.-E., Kisker H., Kronmuller H., Wurschum R.* Magnetic properties of nanocrystalline nickel. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. №6. P. 523–529.

21. *Birringer R., Gleiter H.* Nanocrystalline materials. // Encyclopedia of Material Science and Engineering. Suppl. Vol. 1. / Ed. *R. W. Cahn.* – Oxford: Pergamon Press, 1988. P. 339–349.

22. *Zhu X., Birringer R., Herr U., Gleiter H.* X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. №17. P. 9085–9090.

23. *Fitzsimmons M., Eastman J. A., Muller-Stach M., Wallner G.* Structural characterization of nanometer-sized crystalline Pd by x-ray-diffraction techniques. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. №6. P. 2452–2460.

24. *Eastman J. A., Fitzsimmons M. R., Muller-Stach M. et al.* Characterization of nanocrystalline Pd by x-ray diffraction and EXAFS. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. № 1. P. 47–52.

25. *Loffler J., Weissmuller J., Gleiter H.* Characterization of nanocrystalline palladium by x-ray atomic density distribution functions. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 567–570.

26. *Weissmuller J., Loffler J., Kleber M.* Atomic structure of nanocrystalline metals studied by diffraction techniques and EXAFS. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 105–114.

27. *Haubold T., Birringer R., Lengeler B., Gleiter H.* X-ray studies of nanocrystalline Pd. // Phys. Lett. A. 1989. V. 135. №8–9. P. 461–466.

28. *Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K.* High-resolution electron microscopy of interfaces in nanocrystalline materials. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 115–124.

29. *Бабанов Ю. А., Благинина Л. А., Головщикова И. В. и др.* Дефекты в нанокристаллическом палладии. // ФММ. 1997. Т. 83. №4. С. 167–176.

30. *Schlorke N., Weissmuller J., Dickenscheid W., Gleiter H.* In vacuo x-ray diffraction study of atomic short-range order in inert-gas-condensed Fe. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 593–596.

31. *Babanov Yu. A., Golovshchikova I. V., Boscherini F., Mobilio S.* Short range order in nanocrystalline cobalt. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 601–604.

32. *Schaefer H.-E.* Interfaces and physical properties of nanostructured solids. // Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure. / Eds. *M. A. Nastasi, D. M. Parkin, H. Gleiter.* – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. P. 81–106.

33. *Jorra E., Franz H., Peisl J. et al.* Small-angle neutron scattering from nanocrystalline Pd. // Philosoph. Mag. B. 1989. V. 60. №2. P. 159–168.

34. *Sanders P., Weertman J. R., Barker J. G., Siegel R W.* Small angle neutron scattering from nanocrystalline palladium as a function of annealing. // Scripta Met. 1993. V. 29. № 1. P. 91–96.

35. *Wurschum R., Greiner W., Schaefer H.-E.* Preparation and positron lifetime spectroscopy of nanocrystalline metals. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. № 1. P. 55–62.

36. *Browne E., Dairiki J. M., Doebler R. E.* Table of isotopes. 7th edition. / Eds. *C. M. Lederer, V. S. Shirley.* – New York: John Wiley & Sons, 1978. – 1523 p.

37. *Nieminen R. M., Manninen M. J.* Positrons in imperfect solids: theory. // Positron in Solids. / Ed. *P. Hautojärvi.* – Berlin: Springer, 1979. –P. 145–195.

38. *Schaefer H.-E.* Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 102. № 1. P. 47–65.

39. *Rempel A. A., Forster M., Schaefer H.-E.* Positron lifetime in non-stoichiometric carbides with a *B*1 (NaCl) structure. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. №2. P. 261–266.

40. *Störmer J., Goodyear A., Anwand W. et al.* Silicon carbide: a new positron moderator. // J.Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. №7. P. L89–L94.

41. *Brauer G., Anwand W., Nicht E.-M. et al.*, Evaluation of some basic positron-related characteristics of SiC. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. №4. P. 2512–2517.

42. *Seeger A., Banhart F.* On the systematics of positron lifetimes in metals. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 102, №1. P.171–179.

43. *Schaefer H.-E., Forster M.* As-grown metal oxides and electron-irradiated Al_2O_3 studied by positron lifetime measurements. // Mater. Sci. Engineer. A. 1989. V. 109. P. 161–167.

44. *Wurschum R., Bauer W., Maier K. et al.* Defects in semiconductors after electron-irradiation or in high-temperature thermal equilibrium, as studied by positron annihilation. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. Suppl. A. P.SA33–SA48.

45. *Würschum R., Schaefer H.-E.* Interfacial free volumes and atomic diffusion in nano-structured solids. // Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. / Eds. *A. S. Edelstein and R. C. Cammarata.* – Bristol: Institute of Physics, 1996. P. 277–301.

46. *Würschum R., Reimann K., Gruß S.et al.* Structure and diffusional properties of nanocrystalline Pd. // Philosoph. Mag. B. 1997. V. 17. №4. P. 407–417.

47. *Schaefer H.-E., Würschum R., Schwarz R. et al.* Amorphous hydrogenated Si studied by positron lifetime spectroscopy. // Appl. Phys. A. 1986. V. 40. №1. P. 145–149.

48. *Würschum R., Farber P., Dittmar R. et al.* Thermal vacancy formation and self-diffusion in intermetallic Fe_3Si nanocrystallites of nanocomposite alloys. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. №24. P. 4918–4921.

49. *Amarendra G., Rajaraman R., Venugopal Rao G. et al.* Identification of open-volume defects in disordered and amorphized Si: a depth-resolved positron annihilation study. // Phys Rev. B. 2001. V. 63. №22. P. 224112-1– 224112-6.

50. *Myler U., Goldberg R. D., Knights A. P. et al.* Chemical information in positron annihilation spectra. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. №22. P. 3333–3335.

51. *Asoka-Kumar P., Alatalo M., Ghosh V. J. et al.* Increased elemental specificity of positron annihilation spectra. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. №10. P. 2097–2100.

52. *Rempel A. A., Blaurock K., Reichle K. J. et al.* Chemical environment of atomic vacancies in electron irradiated silicon carbide measured by a two-detector Doppler broadening technique. // Materials Science Forum. 2002. V. 389–393. P. 485–488.

53. *Ремпель А. А.* Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах. // УФН. 1996. Т. 166. №1. С. 33–62.

54. *Müller M. A., Rempel A. A., Reichle K. et al.* Identification of vacancies on each sublattice of SiC by coincident Doppler broadening of the positron annihilation photons after electron irradiation. // Materials Science Forum. 2001. V. 363–365. P. 70–72.

55. *Ремпель А. А.* Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. – Екатеринбург: Наука, 1992. – 232 с.

56. *Лаповок В. Н., Новиков В. И., Свирида С. В. и др.* Образование неравновесных вакансий при рекристаллизации ультрадисперсного порошка никеля. // ФТТ. 1983. Т. 25. №6. С. 1846–1848.

57. *Schaefer H.-E., Wurschum R., Birringer R., Gleiter H.* Structure of nanocrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 14. P. 9545–9554.

58. *Schaefer H.-E., Eckert W., Stritzke O. et al.* The microscopic structure of nanocrystalline materials. // Positron Annihilation. / Eds. *L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers.* – Singapore: World Scientific Publ. Comp., 1989. P. 79–85.

59. *Wurschum R., Scheytt M., Schaefer H.-E.* Nanocrystalline metals and semiconductors studied by positron lifetime spectroscopy. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 102. № 1. P. 119–126.

60. *Schaefer H.-E., Wurschum R., Gessmann T. et al.* Diffusion and free volumes in nanocrystalline Pd. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 869–872.

61. *Wurschum R., Greiner W., Soyez G., Schaefer H.-E.* Size and compressibility of free volumes in nanocrystalline materials. // Materials Science Forum. 1992. V. 105–110. P. 1337–1340.

62. *Wurschum R., Greiner W., Valiev R. Z. et al.* Interfacial free volumes in ultra-fine grained metals prepared by severe plastic deformation, by spark erosion, or by crystallization of amorphous alloys. // Scripta Metall. Mater. 1991. V. 25. № 11. P. 2451–2456.

63. *Puska M. J., Nieminen R. M.* Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method. // J. Phys. F: Metal Phys. 1983. V. 13. № 2. P. 333–346.

64. *Dlubek G., Brummer O., Meyendorf N. et al.* Impurity-induced vacancy clustering in cold-worked nickel. // J. Phys. F: Metal Phys. 1979. V. 9. № 10. P. 1961–1974.

65. *Alekseeva O. K., Onishckuk V. A., Shantarovich V. P. et al.* Influence of adsorded hydrogen on the positron lifetime spectra in Pd, Pd-Ag, Pd-Cu. // Phys. Stat. Sol. (b). 1979. V. 95. № 2. P. K135–K139.

66. *Puska M. J., Corbell C.* Positron states in Si and GaAs. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 14. P. 9874–9880.

67. *Pasquini L., Rempel A. A., Würschum R. et al.* Thermal vacancy formation and DO_3-ordering in nanocrystalline intermetallic $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 13. P. 134114-1–134114-7.

68. *Gao Z., Fultz B.* The thermal stability of nanocrystalline Fe–Si–Nb prepared by mechanical alloying. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. № 3. P. 231–240.

69. *Maslen N. E., Fox A. G., O'Keefe M. A. et al.* Intensity of diffracted radiation. Trigonometric intensity factors. // International Tables for X-ray Crystallography. Vol.**C**. / Ed. *A. J. C. Wilson.* – Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers, 1992. P. 476–519.

70. *Warren B. E.* X-Ray Diffraction. – New York: Dower Publications, 1990. – 381 p.

71. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. V. 3. 2nd edition. / Eds. *P. Villars, L. D. Calvart.* – Metals Park, Ohio: ASM International, 1991. P. 2699–4034.

72. *Вол А. Е., Каган И. К.* Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1. – М.: Наука, 1959. 755 с.; Т. 2. – М.: Наука, 1962. – 982 с.

Т. 3. – М.: Наука, 1962. – 814 с.

73. *Cahn R. W.* Lattice parameter changes on disordering intermetallics. // Intermetallics. 1999. V. 7. № 10. P. 1089–1094.

74. *Елсуков Е. П., Баринов В. А., Коныгин Г. Н.* Влияние перехода порядок-беспорядок на магнитные свойства ОЦК сплавов железо-кремний. // ФММ. 1986. Т. 62. № 4. С. 719–723.

75. *Abdellaoui M., Djega-Mariadassou C., Gaffet E.* Structural study of Fe-Si nanostructured materials. // J. Alloy Comp. 1997. V. 259. № 1–2. P. 241–248.

76. *Polcarová M., Godwod K., Bak-Misiuk J. et al.* Lattice parameters of Fe-Si alloy single crystals. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 106. № 1. P. 17–23.

77. *Vehanen A., Hautojärvi P., Johannson P., et al.* Vacancies and carbon impurities in α-iron: electron irradiation. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 2. P. 762–780.

78. *Kümmerle E. A., Badura K., Sepiol B. et al.* Thermal formation of vacancies in Fe_3Si. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 10. P. R6947–R6950.

79. *Gao Z. Q., Fultz B.* Inter-dependence of grain growth, Nb segregation, and chemical ordering in Fe–Si–Nb nanocrystals. // Nanostruct. Mater. 1994. V. 4. № 8. P. 939–948.

80. *Würschum R., Seeger A.* Diffusion-reaction model for the trapping of positrons in grain boundaries. // Philosoph. Mag. A. 1996. V. 73. № 5. P. 1489–1502.

81. *Shapiro E., Würschum R., Schaefer H.-E. et al.* Structural stability and high-temperature positron lifetime study of mechanically alloyed nanocrystalline Pd-Zr. // Materials Science Forum. 2000. V. 343–346. P. 726–731.

82. *Bentzon M. D., Evans J. H.* The influence of positron diffusion on positron trapping at voids in molybdenum. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. № 50. P. 10165–10172.

83. *Nieminen R. M., Laakkonen J., Hautojärvi P., Vehanen A.* Temperature dependence of positron trapping at voids in metals. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 3. P. 1397–1402.

84. *Broska A., Wolff J., Franz M., Hehenkamp Th.* Defect analysis in FeAl and FeSi with positron lifetime spectroscopy and Doppler broadening. // Intermetallics. 1999. V. 7. № 3–4. P. 259–267.

85. *Kerl R., Wolff J., Hehenkamp Th.* Equilibrium vacancy concentrations in FeAl and FeSi investigated with an absolute technique. // Intermetallics. 1999. V. 7. № 3–4. P. 301–308.

86. *Gude A., Mehrer H.* Diffusion in the DO_3 type intermetallic phase Fe_3Si. // Philosoph. Mag. A. 1997. V. 76. № 1. P. 1–29.

87. *Schaefer H.-E., Frenner K., Würschum R.* Time-differential length change measurements for thermal defect investigations: Intermetallic $B2$-FeAl and $B2$-NiAl compounds, a case study. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 5. P. 948–951.

88. *Würschum R., Grupp C., Schaefer H.-E.* A simultaneous study of vacancy formation and migration at high-temperatures in $B2$-type Fe aluminides. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. № 1. P. 97–100.

89. *Cahn R. W.* Measures of crystal vacancies. // Nature. 1999. V. 397. № 6721. P. 656–657.

90. *Krause-Rehberg R., Leipner H. S.* Positron Annihilation in Solids. Defect Studies. – Berlin: Springer, 1999. – 378 p.

91. *Графутин В. И., Прокопьев Е. П.* Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества. // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 1. С. 67–83.

92. *Валиев Р. З., Корзников А. В., Мулюков Р. Р.* Структура и свойства металлических материалов с субмикрокристаллической структурой. // ФММ. 1992. Т. 73. № 4. С. 70–86.

93. *Valiev R. Z., Korznikov A. V., Mulyukov R. R.* Structure and properties of ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. // Mater. Sci. Engineer. A. 1993. V. 168. P. 141–148.

94. *Nazarov A. A., Romanov A. E., Valiev R. Z.* On the structure, stress fields and energy of non-equilibrium grain boundaries. // Acta Metall. Mater. 1993. V. 41. № 4. P. 1033–1040.

95. *Nazarov A. A., Romanov A. E., Valiev R. Z.* On the nature of high internal stresses in ultrafine grained materials. // Nanostruct. Mater. 1994. V. 4. № 1. P. 93–102.

96. *Gertsman V. Yu., Birringer R., Valiev R. Z., Gleiter H.* On the structure and strength of ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation.// Scripta Metall. Mater. 1994. V. 30. № 2. P. 229–234.

97. *Valiev R. Z.* Approach to nanostructured solids through the studies of submicron grained polycrystals. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1. P. 73–82.

98. *Valiev R. Z., Krasilnikov N. A., Tsenev N. K.* Plastic deformation of alloys with submicron-grain structure. // Mater. Sci. Engineer. A. 1991. V. 137. P. 35–40.

99. *Ахмадеев Н. А., Валиев Р. З., Копылов В. И., Мулюков Р. Р.* Формирование субмикрозернистой структуры в меди и никеле с использованием интенсивного сдвигового деформирования. // Металлы. 1992. № 5. С. 96–101.

100. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Мулюков Р. Р., Амирханов Н. М.* Микроструктура и свойства палладия, подвергнутого интенсивной пластической деформации. // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18. № 7. С. 14–22.

101. *Rempel A. A., Gusev A. I.* Magnetic susceptibility of palladium subjected to severe plastic deformation. // Phys. Stat. Sol. (b). 1996. V. 196. № 1. P. 251–260.

102. *Rempel A. A., Gusev A. I., Mulyukov R. R., Amirkhanov N. M.* Microstructure, microhardness and magnetic susceptibility of submicrocrystalline palladium. // Nanostruct. Mater. 1996. V. 7. № 6. P. 667–674.

103. *Валиев Р. З., Мулюков Р. Р., Овчинников В. В. et al.* О физической ширине межкристаллитных границ. // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 5. С. 124–126.

104. *Korznikov A., Dimitrov O., Korznikova G.* Thermal evolution of the structure of ultrafine grained materials produced by severe plastic deformation. // Ann. Chim. France. 1996. V. 21. № 6–7. P. 443–460.

105. *Languillaume J., Chmelik F., Kapelski G. et al.* Microstructures and hardness of ultrafine-grained Ni_3Al. // Acta Metal. Mater. 1993. V. 41. № 10. P. 2953–2962.

106. *Nazarov A. A., Romanov A. E., Valiev R. Z.* Models of the defect structure and analysis of the mechanical behavior of nanocrystals. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 775–778.

107. *Gutkin M. Yu., Ovid'ko I. A., Mikaelyan K. H.* On the role of disclinations in relaxation and deformation processes in nanostructured materials. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 779–782.

108. *Гуткин М. Ю., Микаелян К. Н., Овидько И. А.* Линейное расщепление дисклинаций в поликристаллах и нанокристаллах. // ФТТ. 1995. Т. 37. №2. С. 552–554.

109. *Rybin V. V., Zisman A. A., Zolotarevsky N. Yu.* Junction disclinations in plastically deformed crystals. // Acta Metal. Mater. 1993. V. 41. №9. P. 2211–2217.

110. *Musalimov R. Sh., Valiev R. Z.* Dilatometric analysis of aluminium alloy with submicrometer grained structure. // Scripta Metall. Mater. 1992. V. 27. №12. P. 1685–1690.

111. *Кривоглаз М.А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 336 с.

112. *Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

113. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. – М.: Наука, 1988. – 308 с.

114. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твёрдом теле. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 580 с.

115. *Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A.* Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. – Berlin-Heidelberg: Springer. 2001. – 607 p.

116. *Balogh J., Bujdosó L., Faigel G. et al.* Nucleation controlled transformation in ball milled FeB. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. №1. P. 11–18.

117. *Eastman J. A., Fitzsimmons M., Thompson L. J.* The thermal properties of nanocrystalline palladium from 16 to 300 K. // Philosoph. Mag. B. 1992. V. 66. №5. P. 667–696.

118. *Qin X. Y., Wu X. J., Cheng L. F.* Exothermal and endothermal phenomena in nanocrystalline aluminium. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. №1. P. 99–108.

119. *Sui M. L., Lu K.* Variation in lattice parameters with grain size of nanophase Ni_3P. // Mater. Sci. Engineer. A. 1994. V. 179–180. P. 541–544.

120. *Eastman J. A., Fitzsimmons M., Thompson L. J., Lawson A. C.* Diffraction studies of the thermal properties of nanocrystalline Pd and Cr. // Nanostructr. Mater. 1992. V. 1. №6. P. 465–471.

121. *Zhang H. Y., Lu K., Hu Z. Q.* Formation and lattice distortion of nanocrystalline selenium. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1–4. P. 489–492;

Zhao Y. H., Zhang K., Lu K. Structure characteristics of nanocrystalline element selenium with different grain sizes. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. №22. P. 14322–14329.

122. *Hellstern E., Fecht H. J., Zhu F., Johnson W. L.* Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. №1. P. 305–310.

123. *Neiman G. W., Weertman J. R., Siegel R W.* Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd. // J. Mater. Res. 1991. V. 6. №5. P. 1012–1027.

124. *Александров И. В., Валиев Р. З.* Исследование нанокристаллических материалов методами рентгеноструктурного анализа. // ФММ. 1994. Т. 77. №6. С. 77–87.

125. *Alexandrov I. V., Valiev R. Z.* Computer simulation of X-ray diffraction patterns of nanocrystalline materials. // Philosoph. Mag. B. 1996. V. 73. №6. P. 861–872.

126. *Alexandrov I. V., Valiev R. Z.* X-ray pattern simulation in textured nanostructured copper. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 763–766.

127. *Zhang K., Alexandrov I. V., Lu K., Valiev R. Z.* Structural characterization of nanocrystalline copper by means of X-ray diffraction. // Appl. Phys. 1996. V. 80. №10. P. 5617–5624.

128. *Valiev R. Z., Alexandrov I. V., Chiou W. A. et al.* Comparative structural studies of nanocrystalline materials processed by different techniques. // Materials Science Forum. 1997. V. 235–238. P. 497–506.

129. *Inoue A., Kimura H. M., Sasamori K., Masumoto T.* Ultrahigh strength of rapidly solidified $Al_{68-x}Cr_3Ce_1Co_x$ (x = 1, 1,5 and 2 %) alloys containing an icosahedral phase as a main component. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1994. V. 35. №2. P. 85–94.

130. *Inoue A.* Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1–4. P. 53–64.

131. *Kwarciak J., Pajak L., Lelatko J.* Crystallization kinetics of iron-cobalt-silicon-boron $(Fe,Co)_{78}Si_9B_{13}$ glasses. // Ztschr. Metallkunde. 1988. Bd. 79. №11. S. 712–715.

132. *Noskova N. I., Ponomareva E. G., Lukshina V. A., Potapov A. P.* Effect of rapid crystallization on the properties of $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 969–972.

133. *Носкова Н. И., Пономарева Е. Г.* Структура, прочность и пластичность нанофазного сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$. I. Структура. // ФММ. 1996. Т. 82. №5. С. 163-171.

134. *Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Мышляев М. М.* Строение нанофаз и границ раздела в нанокристаллическом многофазном сплаве $Fe_{73}Ni_{0.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ и в нанокристаллической меди. // ФММ. 1997. Т. 83. №5. С. 73–79.

135. *Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Кузнецов В. Н. и др.* Кристаллизация аморфного сплава Pd–Cu–Si в условиях ползучести. // ФММ. 1994. Т. 77. №5. С. 89–94.

136. *Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Перетурина И. А., Кузнецов В. Н.* Прочность и пластичность сплава Pd–Cu–Si в аморфном и нанокристаллическом состояниях. // ФММ. 1996. Т. 81. №1. С. 163–170.

137. *Inoue A., Kimura H. M., Sasamori K., Masumoto T.* Structure and mechanical strength of Al–V–Fe melt-spun ribbons containing high volume fraction of nanoscale amorphous particles. // Nanostruct. Mater. 1996. V. 7. №3. P. 363–382.

138. *Yamauchi K., Yoshizawa Y.* Recent development of nanocrystalline soft magnetic alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1-4. P. 247–254.

139. *Жалнин Б. В., Кекало И. Б., Скаков Ю. А., Шелехов Е. В.* Фазовые превращения и изменения магнитных характеристик в процессе формирования нанокристаллического состояния в аморфном сплаве на основе железа. // ФММ. 1995. Т. 79. №5. С. 94–106.

140. *Malinovsky V. K., Novikov V. N., Parshin P. P. et al.* Universal form of the low-energy (2 to 10 meV) vibrational spectrum of glasses. // Europhys. Lett. 1990. V. 11. №1. P. 43–47.

141. *Клингер М. И.* Низкотемпературные свойства и локализованные электронные состояния стекол. // УФН. 1987. Т. 152. №4. С. 623–652.

142. *Buchenau U., Galperin Yu. M., Gurevich V. L., Shober H. R.* Anharmonic potentials and vibrational localization in glasses. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. №6. P. 5039–5045.

143. *Graebner J. E., Golding D.* Phonon localization in aggregates. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. №8, part 2. P. 5788–5890.

144. *Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П.* О наноструктуре неупорядоченных тел. // УФН. 1993. Т. 163. №5. С. 119–124.

145. *Malinovsky V. K., Sokolov A. P.* The nature of boson peak in Raman scattering in glasses. // Solid State Commun. 1986. V. 57, №9. P. 757–761.

146. *Malinovsky V. K., Novikov V.N., Sokolov A. P.* Log-normal spectrum of low-energy vibrational excitations in glasses. // Phys. Lett. A. 1991. V. 153, №1. P. 63–66.

147. *Malinovsky V. K., Novikov V.N., Sokolov A. P., Dodonov V. G.* Low-frequency Raman scattering on surface vibrational modes of microcrystals. // Solid State Commun. 1988. V. 67. №7. P. 725–729.

148. *Duval E., Boukenter A., Champagnon B.* Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass: observation by very-low-frequency Raman scattering. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. №19. P. 2052–2055.

149. *Clare C. Yu., Freeman J. J.* Thermal conductivity and specific heat of glasses. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. №14. P. 7620–7624.

150. *Malinovsky V. K., Novikov V. N., Sokolov A. P.* Structural difference of two glasses of amorphous semiconductors. // J. Non-Cryst. Solids. 1989. V. 114. №1. P. 61–63.

151. *Malinovsky V. K., Novikov V.N.* The nature of the glass transition and the excess low-energy density of vibrational states in glasses. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. №9. P. L139–L144.

Глава 6

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЁРЕН И ГРАНИЦ РАЗДЕЛА НА СВОЙСТВА КОМПАКТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Для теоретического осмысления экспериментальных результатов, полученных на компактных наноматериалах, нужно уметь разделять поверхностные (связанные с границами раздела (interfaces)) и объёмные (связанные с размером частиц) эффекты. Эта задача далека от полного решения, так как в настоящее время изучение компактных наноматериалов все еще находится на этапе накопления экспериментальных результатов. По этой причине уровень теоретического понимания строения и свойств компактных нанокристаллических материалов заметно ниже по сравнению с имеющимися теоретическими моделями строения и различных свойств изолированных наночастиц. Анализу свойств компактных наноматериалов в зависимости от размера зёрен и состояния межзёренных границ посвящены обзоры [1, 2].

6.1. Аномалии механического поведения

Возможности практического использования компактных (bulk) нанокристаллических материалов обусловили интенсивное изучение их твёрдости, прочности, упругости, пластичности и других механических свойств.

Среди механических свойств нанокристаллических материалов в первую очередь необходимо отметить необычайно высокую твёрдость. Твёрдость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более твёрдого тела, например, алмаза. При измерении твёрдости по методу Виккерса эффекты, связанные с различием упругих свойств материалов, практически исключаются, так как размер отпечатка измеряется после снятия напряжения, т. е. в отсутствие упругого нагружения. Экспериментально измеренные величины твёрдости подвержены влиянию таких побочных факторов, как неидеальность поверхности материала, отклонение от перпендикулярности поверхности материала и оси индентора, неправильный выбор времени нагружения и массы нагрузки, а также наличие в материале пор и свободных объёмов, однако в основном твёрдость материала определяется пределом текучести σ_y. Размер зёрен оказывает заметное влияние на микротвёрдость; этот эффект

хорошо изучен на металлах, сплавах и керамике с размером зёрен D более 1 мкм. Согласно закону Холла-Петча [3, 4],

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y D^{-1/2}, \tag{6.1}$$

где σ_0 — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокаций; k_y — постоянная. При температуре $T/T_{\text{melt}} < 0,4$–$0,5$ (T_{melt} — температура плавления) твёрдость H_V (микротвёрдость по Виккерсу) связана с пределом текучести σ_y эмпирическим соотношением $H_V/\sigma_y \approx 3$ [5]. Отсюда следует размерная зависимость твёрдости:

$$H_V \approx H_0 + kD^{-1/2}, \tag{6.2}$$

где H_0 и k — постоянные.

Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то согласно [6] при небольшой температуре T/T_{melt} скорость деформации $\dot{e} \equiv d\varepsilon/dt$ равна

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{B\sigma\Omega\delta d_{\text{dif}}}{k_{\text{B}}TD^3}, \tag{6.3}$$

где B — коэффициент пропорциональности; σ — приложенное напряжение; Ω — атомный объём; δ — толщина границы зерна; d_{dif} — коэффициент зернограничной диффузии.

Из уравнений (6.1)–(6.3) следует, что уменьшение размера зёрен должно приводить к заметному изменению механических свойств. В частности, уравнения (6.1), (6.2) предсказывают упрочнение материала при уменьшении размера зерна D. Вместе с тем из (6.3) следует, что при нанометровом размере зёрен диффузионное скольжение приобретает важную роль даже при комнатной температуре, заметно увеличивая скорость деформации. Таким образом, влияние размера зёрен на прочностные свойства нанокристаллического материала неоднозначно и зависит от соотношения между изменениями предела текучести и скорости деформации. Кроме этого нужно учитывать возможное увеличение коэффициента зернограничной диффузии d_{dif} при уменьшении размера зёрен.

При 300 К микротвёрдость нанокристаллических материалов в 2–7 раз выше, чем H_V крупнозернистого материалов.

Литературные данные по размерной зависимости микротвёрдости нанокристаллических материалов достаточно противоречивы. Впервые влияние размера зёрен на микротвёрдость нанокристаллических металлов (меди Cu и палладия Pd) было исследовано в работе [7]. Размер зёрен Cu и Pd изменяли с помощью отжига. Было установлено, что уменьшение зёрен крупнозернистой меди от $25 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$ нм сопровождается ростом микротвёрдости. Микротвёрдость нанокристаллической меди n-Cu ($D \sim 16$ нм) была в $\sim 2,5$ раза больше, чем меди с размером зерна $5 \cdot 10^3$ нм, однако при уменьшении зёрен n-Cu от 16 до 8 нм H_V уменьшалась на $\sim 25\,\%$. Уменьшение H_V наблюдалось и при уменьшении зёрен n-Pd от 13 до 7 нм. Уменьшение микротвёрдости

n-Cu и n-Pd было объяснено в работе [7] существенно более высокой (по сравнению с крупнозернистыми металлами) скоростью деформации $\dot{e} \equiv d\varepsilon/dt$.

Уменьшение H_V нанокристаллических сплавов Ni-P, Ti Al Nb, Ti Al, $NbAl_3$ при уменьшении размера зёрен от 60–100 до 6–10 нм обнаружено авторами работ [8–11]. Этот эффект, по мнению авторов, вызван ростом вклада диффузионной подвижности в деформацию при уменьшении D.

Рост H_V при уменьшении зёрен n-Cu, n-Fe, n-Ni наблюдали авторы работ [12–15].

Интересный факт был отмечен в работе [16]: рост или уменьшение H_V зависят от того, каким методом изменяли размер зерна. Рост H_V при уменьшении D (точнее — пропорциональная зависимость H_V от $D^{-1/2}$ согласно закону Холла–Петча (6.2)) наблюдался, когда измерения проводили на разных образцах, отличающихся размером зёрен. Если микротвёрдость измеряли на одном и том же образце, который последовательно отжигали для роста зёрен, то зависимость микротвёрдости была другой. Увеличение размера зёрен до некоторого критического значения приводило к росту твёрдости H_V, а дальнейшее увеличение D сопровождалось уменьшением H_V, соответствующим закону Холла–Петча. Например, первоначальный отжиг при 569 К компактированного nc-Pd в течение 60–90 минут приводит к росту зёрен и увеличению твёрдости на 7–11%; более продолжительный отжиг, приводящий к дальнейшему росту зёрен, сопровождался уменьшением твёрдости. Микротвёрдость компактированной nc-Cu увеличивалась на 4–5% в течение первых 20–30 минут отжига при 423 К, а затем уменьшалась (рис. 6.1) [16].

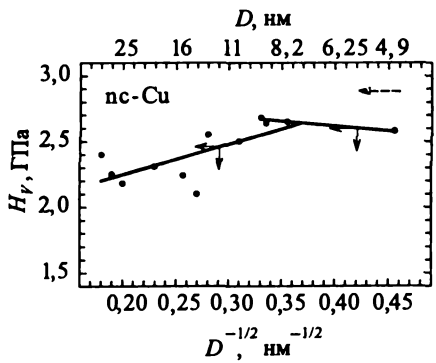


Рис. 6.1. Зависимость микротвёрдости H_V компактной нанокристаллической меди nc-Cu от $D^{-1/2}$ (D — размер зерна) [16]: рост зёрен nc-Cu достигался увеличением времени отжига при 423 К (пунктирная стрелка указывает направление увеличения продолжительности отжига)

Результаты измерений твёрдости нанокристаллических металлов Ag, Cu, Pd, Se, Fe, Ni на разных образцах, имеющих разный размер зерна, были обобщены [17]. Согласно работе [17], если несколько независимо полученных образцов нанокристаллического металла имеют зёрна разного размера, то твёрдость таких образцов увеличивается

при уменьшении D до 4–6 нм; зависимость H_V от $D^{-1/2}$ подчиняется закону Холла–Петча (6.2). Твёрдость интерметаллидов и сплавов, в которых размер зерна изменяли отжигом, зависит от D более сложным образом: сначала увеличение D приводит к росту H_V, а затем к уменьшению [17]. Иначе говоря, в случае роста зёрен вследствие отжига зависимость Холла–Петча (уменьшение H_V при увеличении D) выполняется только при $D > 12$–20 нм.

По мнению [18] наблюдаемое в области малых значений D уменьшение твёрдости нанокристаллических материалов может быть следствием того, что объёмная доля тройных стыков становится больше объёмной доли границ зёрен.

Согласно [17, 19], противоречивость экспериментальных данных по размерной зависимости твёрдости наноматериалов может быть следствием разной структуры границ раздела. В связи с этим представляют интерес результаты изучения микротвёрдости субмикрокристаллических сплавов $Al_{98,5}Mg_{1,5}$ [20, 21]. Они показали, что даже при неизменном размере зерна $D \approx 150$ нм уменьшение степени неравновесности границ раздела, достигаемое с помощью отжига, заметно влияет на величину микротвёрдости. По данным электронной микроскопии отжиг субмикрокристаллического сплава $Al_{98,5}Mg_{1,5}$ ($D \sim 150$ нм) при 400 К приводит к релаксации границ зёрен и их постепенному переходу в равновесное состояние, хотя размер зёрен не менялся. Релаксация границ зёрен вследствие отжига сопровождалась уменьшением микротвёрдости от 1,7 до 1,4 ГПа.

Неоднозначное выполнение закона Холла–Петча наблюдается и для нанокристаллических сплавов, полученных кристаллизацией аморфных сплавов Fe–Si–B, Fe–Co–Si–B, Fe–Cu–Nb–Si–B, Pd–Cu–Si. Кристаллизация этих аморфных сплавов приводит к выделению мелкодисперсных фаз с размером зерна несколько нанометров. Так, в сплавах Fe–Si–B в аморфной фазе выделяются зёрна ОЦК фазы α-Fe(Si) и борида Fe_2B. В богатых кобальтом сплавах Fe–Co–Si–B в аморфой фазе могут выделяться α- и β-Co, Co_2Si, Co_2B (или $(Fe,Co)_2B$) и α-Fe [22, 23]. В нанокристаллических сплавах Fe–Cu–Nb–Si–B в аморфной матрице распределены частицы основной дисперсной ОЦК фазы α-Fe(Si) размером 5–15 нм и кластеры меди [24–26]. В нанокристаллических сплавах Pd–Cu–Si обнаруживаются частицы Pd, Pd_5Si и Pd_9Si_2 размером от 5 до 30 нм [27, 28]. Фазовый состав сплавов и размер зёрен дисперсных фаз зависят от условий термической и (или) деформационной обработки.

В работе [28] была изучена зависимость микротвёрдости этих нанокристаллических сплавов от размера зёрен выделяющихся дисперсных фаз. Изменение размера зёрен достигалось, в основном, изменением температуры отжига. Полученные в [28] зависимости микротвёрдости H_V нанокристаллических сплавов от $D^{-1/2}$ (D — размер частицы нанокристаллической дисперсной фазы) показаны на рис. 6.2. Как видно, зависимость Холла–Петча справедлива для всех изученных

в [28] сплавов в области D от ~ 10 до ~ 100 нм и более. При размере зерна $D < 10$ нм закон Холла–Петча выполняется лишь для сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$. Для остальных сплавов уменьшение размера зёрен от ~ 10 нм до ~ 4 нм сопровождается уменьшением микротвёрдости. Рост микротвёрдости в соответствии с зависимостью Холла–Петча наблюдается в нанокристаллическом сплаве $Ni_{75}W_{25}$ [29] при уменьшении среднего размера зерна от 1000 до ~ 10 нм, дальнейшее уменьшение размера зёрен приводит к уменьшению микротвёрдости. Исходный аморфный сплав $Ni_{75}W_{25}$ был получен электроосаждением, размер зерна изменяли в процессе кристаллизации аморфного сплава с помощью отжига при разных температурах [29]. Заметим, что для нанокристаллических сплавов, обсуждаемых в [28, 29] (за исключением сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$) зависимость микротвёрдости от размера зерна, изменяемого с помощью отжига, имеет такой же вид, как в [16, 17].

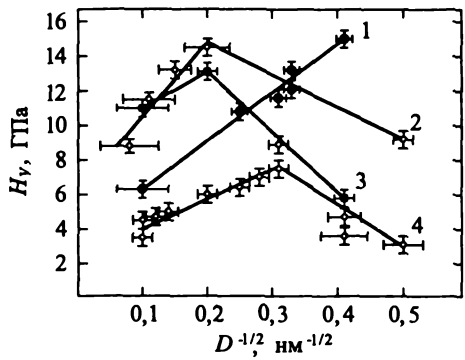


Рис. 6.2. Зависимость микротвёрдости H_V от размера зёрен D дисперсных фаз, выделяющихся в нанокристаллических сплавах, получаемых кристаллизацией из аморфного состояния [28]: 1 — $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$; 2 — $Fe_{81}Si_7B_{12}$; 3 — $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$; 4 — $Pd_{81}Cu_7Si_{12}$

Управление структурой нанокристаллических и квазинанокристаллических материалов, полученных кристаллизацией аморфных сплавов, является эффективным средством достижения высокой прочности на растяжение в сочетании с хорошей ковкостью. В разделе 2.3 были кратко рассмотрены особенности структуры быстро затвердевающих аморфных алюминиевых сплавов Al–Cr–Ce–Co в связи с их высокой прочностью на растяжение σ_f. Высокая прочность этих сплавов обусловлена выделением в аморфной фазе икосаэдрических наночастиц, покрытых слоем алюминия. В [30] были изучены структура и прочностные свойства аморфных сплавов системы Al–V–Fe, отличающихся большим объёмным содержанием наноразмерных аморфных частиц. Аморфные сплавы $Al_{98-x}V_xFe_2$ и $Al_{96-x}V_4Fe_x$ в виде ленты были получены методом спиннингования при температуре от 1373 до 1423 К со скоростью 40 м·с$^{-1}$. Быстро охлажденные сплавы $Al_{96}V_4$, $Al_{95}V_3Fe_2$ и $Al_{93}V_5Fe_2$ содержали только ГЦК фазу, богатую Al, и икосаэдрическую фазу. В отличие от них структура закалённых сплавов $Al_{94}V_4Fe_2$ представляет собой двухфазную смесь равномерно распределенных

фазовых нанообластей размером ~7 нм для богатой алюминием ГЦК фазы и ~10 нм для аморфной фазы. Объёмные доли аморфной и ГЦК фаз в этих сплавах составляют ~60% и ~40%. Частицы аморфной фазы находятся в окружении ГЦК фазы, однако явная граница между фазами отсутствует. Аморфная фаза имеет состав $Al_{94}V_4Fe_2$, а обогащенная алюминием ГЦК фаза — $Al_{93}V_5Fe_2$. Близость составов фаз указывает на то, что перераспределение элементов между ними подавляется при быстром затвердевании. Исследование зависимостей прочности на растяжение σ_f и микротвёрдости H_V от состава быстро закалённых сплавов $Al_{98-x}V_xFe_2$ и $Al_{96-x}V_4Fe_x$ [30] показало, что наивысшие значения $\sigma_f = 1350-1400$ МПа и $H_V = 0,47-0,48$ ГПа соответствуют сплаву $Al_{94}V_4Fe_2$. Сопоставление структуры сплавов разного состава и их механических свойств дало основание авторам [30] считать, что переход от икосаэдрической к аморфной фазе увеличивает σ_f и H_V. Это означает, что наночастицы аморфной фазы действуют как упрочняющая фаза. Более того, имеется тенденция к увеличению σ_f при уменьшении расстояния между частицами и увеличении объёмной доли упрочняющих аморфных наночастиц. Дифференциальный термический и высокотемпературный рентгеновский анализы закалённых сплавов $Al_{94}V_4Fe_2$ показали, что кристаллизация аморфной фазы начинается при температуре 580 К и по мере нагрева протекает как переход "аморфная фаза → икосаэдрическая фаза → ($Al + Al_{11}V$)".

Таким образом, исследования [22–30] показали, что структура аморфных сплавов (металлических стекол) непосредственно после получения и, тем более, после кристаллизации характеризуется наличием нанообластей, соответствующих различным фазам, т. е. является нанонеоднородной.

Значительный интерес представляют сплавы на основе Fe и Ni, содержащие Al, Ti, Cr, V, Mo, Co и W в разных сочетаниях, а также от 5 до 12 ат.% B и от 0 до 7.5 ат.% C, P и Si, способствующих образованию стеклообразного (аморфного) состояния [31–33]. Аморфные ленты этих сплавов получают спиннингованием, затем ленты консолидируют экструзией или горячим изостатическим прессованием. В процессе консолидации сплавы полностью кристаллизуются с образованием наноструктуры. Например, сплавы $Ni_{59}Mo_{29}B_{12}$ и $Ni_{56}Mo_{23}Fe_{10}B_{11}$ имеют матрицу на основе Ni, в которой равномерно распределены тонкодисперсные частицы интерметаллидов Ni_2Mo и Ni_4Mo и крупные (0,5–2.0 мкм) боридные частицы $NiMoB_2$. Эти сплавы имеют повышенную вязкость разрушения и более высокую твёрдость, чем режущие стали, особенно при температуре > 600 К. Микроструктура и свойства этих сплавов существенно зависят от условий получения объёмного компактного материала. Старение сплавов также увеличивает их твёрдость. Наноструктура сплава $Ni_{81}Si_{10}B_9$ подобна наноструктуре сплавов на основе Al: в аморфной металлической матрице равномерно распределены наночастицы Ni размером 10–20 нм [34]. Нанокристал-

лические сплавы Ni–Si–B являются более прочными, чем полностью аморфные сплавы того же состава.

Измерения H_V наноматериалов при 300 К после отжига при некоторой температуре T используются для определения температур релаксации. Влияние температуры отжига на H_V и структуру субмикрокристаллической Cu со средним размером зёрен 200–300 нм изучали в работе [35], медь с размером зёрен 130–160 нм исследовали авторы работ [36–38]. Микротвёрдость исходной и субмикрокристаллической меди, изученной в работах [36–38], была равна 1,2 и 1,4 ГПа соответственно. Отжиг при $T < 400$ К не привел к заметному изменению структуры и H_V. Скачкообразное падение микротвёрдости субмикрокристаллической Cu в 2–3 раза произошло после отжига при 425–450 К (рис. 6.3) и было связано с ростом зёрен, снятием внутренних напряжений и уменьшением плотности дислокаций, т. е. с необратимым переходом из субмикрокристаллического в крупнозернистое состояние.

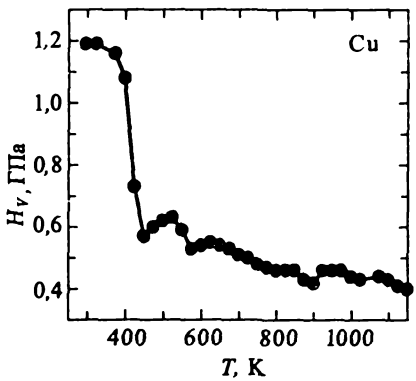


Рис. 6.3. Зависимость микротвёрдости СМК-Cu, измеренной при 300 К, от температуры отжига T [37]

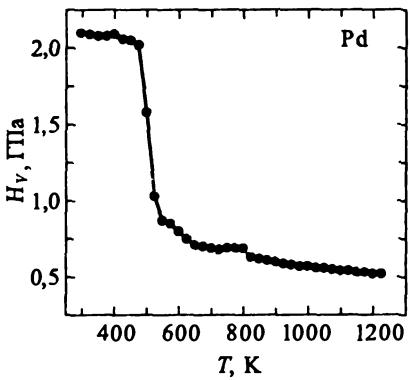


Рис. 6.4. Зависимость микротвёрдости СМК-Pd, измеренной при 300 К, от температуры отжига T [40]

Микротвёрдость субмикрокристаллического Pd со средним размером зёрен 150 нм, полученного методом кручения под квазигидростатическим давлением, равна 2,1 ГПа [38–41]. Отжиг привел к уменьшению микротвёрдости субмикрокристаллического Pd, причем её резкое падение началось после отжига при 475 К (рис. 6.4). Скачкообразное уменьшение H_V почти в 3 раза после отжига при 475–600 К связано, как показало электронно-микроскопическое исследование, с ростом зёрен и частичным отжигом дислокаций.

Микротвёрдость субмикрокристаллического титана со средним размером зёрен 150 нм, полученного равноканальным угловым прессованием с последующей холодной прокаткой, была равна 2,9 ГПа [42]. Это в два раза больше микротвёрдости исходного крупнозернистого титана. Отжиг субмикрокристаллического титана в течение 1 часа

при температуре до 573 К практически не влияет на микротвёрдость и размер зёрен (рис. 6.5). Заметное уменьшение H_V, обусловленное процессами рекристаллизации и роста зёрен, начинается при температуре отжига выше 600 К и продолжается до 873 К. После отжига при температуре 773 К средний размер зёрен увеличился до 1–2 мкм, а после отжига при 973 К размер зёрен достиг 15 мкм. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1145 К приводит к плавному уменьшению микротвёрдости до 1,5 ГПа, что близко к микротвёрдости крупнозернистого титана, равной 1,3–1,4 ГПа [43]. Более длительный 3-часовой отжиг при $T < 573$ К не влияет на величину микротвёрдости, а при температуре от 573 до 873 К приводит к более заметному уменьшению H_V (рис. 6.5). Это означает, что в интервале температур 573–873 К, соответствующем области рекристаллизации, субмикрокристаллический титан находится в неравновесном состоянии и не успевает перейти в равновесное состояние за 1 час отжига.

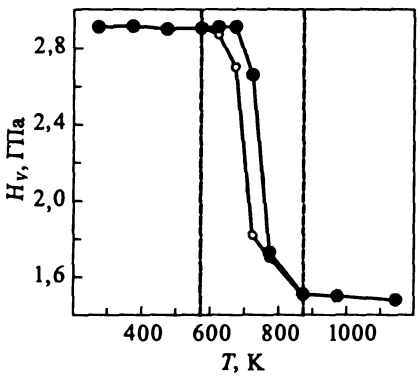


Рис. 6.5. Зависимость микротвёрдости H_V субмикрокристаллического титана от температуры отжига T: (•) — значения H_V после отжига длительностью в 1 час, (○) — значения H_V после отжига в течение 3 часов [42]. Штриховыми линиями показаны температуры начала и конца рекристаллизации. Точность измерения микротвёрдости составляет ±5 %

Отжиг образцов nc-Ag ($D \approx 10$ нм), полученных компактированием нанокластеров, сопровождался постепенным уменьшением микротвёрдости от 1.5 до 0.3–0,5 ГПа; скачкообразного падения H_V не наблюдалось [44]. Снижение H_V и рост зёрен начинались после отжига при 370 К. В отличие от nc-Ag, отжиг образцов нанокристаллического оксида nc-MgO ($D \approx 10$ нм) вплоть до температуры 870 К не сопровождался изменением микротвёрдости, составлявшей $2,5 \pm 0,2$ ГПа 870 К [45]. Разное поведение микротвёрдости нанокристаллических металла (nc-Ag) и керамики (nc-MgO) в результате отжига (рис. 6.6) указывает на более высокую структурную устойчивость нанокристаллической керамики и сохранение в ней неизменного размера зёрен вплоть до температур 800–900 К. Интересно, что отжиг nc-MgO при $870 < T \leqslant 1070$ К привел к увеличению микротвёрдости на ~30 %.

Измерение микротвёрдости применяется как метод аттестации нанокомпозитов. В работе [46] промышленные порошки Cu и Fe были размолоты в шаровой мельнице. Размол в среде аргона в течение 12–20 часов позволил получить порошковую смесь $Cu_{1-x}Fe_x$ со средним размером зёрен 10–20 нм. Нанопорошок был подвергнут предварительному холодному прессованию, а затем горячему прессованию под давлением 0,64 ГПа; температура горячего прессования была от 723 до 773 К. В результате удалось получить нанокомпозит $Cu_{1-x}Fe_x$ $(0,15 \leqslant x \leqslant 1,0)$ с гомогенным распределением зёрен Fe и Cu, имеющих размер 25–30 и 45–30 нм соответственно. Микротвёрдость nc-Cu и nc-Fe была в 4 раза выше по сравнению с H_V крупнозернистых Cu и Fe. Микротвёрдость нанокомпозита $Cu_{1-x}Fe_x$ во всем интервале составов была на 40–50% выше, чем ожидаемая аддитивная микротвёрдость H_V механической смеси. Наибольшее увеличение H_V наблюдалось для нанокомпозита с 70% Fe. Аналогичное повышение H_V наблюдали в нанокомпозитах Cu–W и Cu–Nb [47, 48]. Согласно [46] рост H_V в нанокомпозите Cu–Fe обусловлен формированием границ раздела с повышенной плотностью дислокаций, так как Cu и Fe имеют разные (ГЦК и ОЦК) структуры.

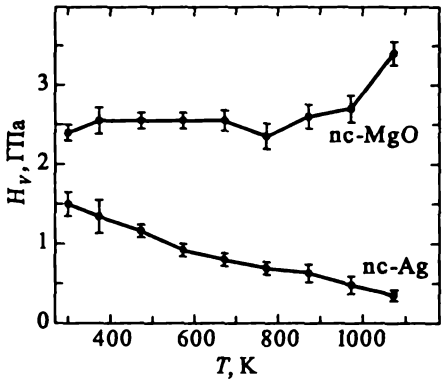


Рис. 6.6. Изменение микротвёрдости H_V компактных нанокристаллических серебра nc-Ag и оксида магния nc-MgO после отжига [44, 45]

В целом рассмотрение совокупности имеющихся экспериментальных данных по твёрдости металлических и керамических нанокристаллических материалов показывает, что твёрдость растёт при уменьшении размера зерна до некоторой критической величины D_{cr}, а при $D < D_{cr}$ твёрдость уменьшается. Факторы, определяющие величину критического размера зерна, не совсем ясны. До сих пор нельзя уверенно утверждать, что значения твёрдости, измеренные на компактированных наноматериалах, соответствуют значениям твёрдости идеально плотных (беспористых) наноматериалов. По-видимому, на величину измеренной твёрдости заметно влияют поры, микротрещины и другие особенности макроструктуры, связанные с методом получения нанокристаллического материала.

Отклонение размерной зависимости твёрдости наноматериалов от соотношения Холла–Петча (6.2) объясняют разными причинами. Предполагается, в частности, что в кристаллах при размере зёрен $D < D_{cr}$ ограничено образование плоских дислокационных скоплений

и это должно приводить к уменьшению твёрдости и прочности. Авторы [49] предположили, что отжиг наноматериала приводит к релаксации межзёренной структуры и уменьшению избыточной зернограничной энергии, что обусловливает аномальное уменьшение твёрдости при уменьшении размера зёрен. Согласно [50] изменение твёрдости (или предела текучести) с размером зерна описывается зависимостью $H_V(D) \sim D^n$, где, в отличие от соотношения Холла–Петча, $n \neq -1/2$, а меняется от $-1/4$ до -1. Каждому значению показателя степени n соответствует характерный механизм взаимодействия дислокаций с границами зёрен. Предполагается также, что величина n зависит от типа кристаллической решётки.

Простая феноменологическая модель, описывающая зависимость твёрдости от размера зерна, предложена авторами [51]. Модель основана на предположении [52] о том, что наноматериал содержит внутризёренную кристаллическую фазу и аморфную зернограничную фазу. Если кристаллическая фаза подчиняется соотношению Холла–Петча, а зернограничная фаза имеет постоянную твёрдость H_{gb}, то твёрдость нанокристаллического материала H можно представить как суперпозицию двух вкладов:

$$H = v(H_0 + kD^{-1/2}) + (1 - v)H_{gb}, \tag{6.4}$$

где $v = (D - s)^3/D^3$ — объёмная доля кристаллической фазы, s — толщина зернограничной фазы, $H_{gb} = G/12$, G — модуль сдвига крупнозернистого компактного (coarse grained bulk) материала. Однако зависимость (6.4) не имеет экстремума и не описывает переход от одного типа размерной зависимости твёрдости к другому вблизи D_{cr}.

Совмещенный механизм пластической деформации нанокристаллических материалов предложен в [53]: в крупных зёрнах пластический сдвиг происходит по дислокационной модели, а в мелких зёрнах — с помощью вакансионного механизма зернограничного проскальзывания.

Таким образом, в рассмотренных моделях пластической деформации наноматериалов [49–51, 53] важная роль отводится зернограничному скольжению. Авторы работы [2], рассмотрев размерные эффекты механических свойств наноматериалов, сделали следующий вывод: пластическая деформация нанокристаллических материалов, независимо от способа получения, всегда начинается с зернограничного микропроскальзывания. Микропроскальзывание осуществляется так же, как процесс сдвиговой деформации в аморфном состоянии, поскольку структуру границ зёрен в наноматериалах полностью или частично можно описать моделью аморфного состояния.

Измерение скоростей продольных и поперечных ультразвуковых колебаний в субмикрокристаллической меди Cu в зависимости от температуры отжига позволило оценить величину модуля упругости Юнга E и модуля сдвига G [54]. Размер зёрен субмикрокристаллической

Cu до отжига составлял 200–400 нм. Отжиг проводили в интервале температур 373–623 K с шагом 25–50 K с выдержкой в течение 1 часа при каждой температуре. Значения E и G исходной субмикрокристаллической Cu были на 10–15 % меньше в сравнении с крупнозернистой медью. Ранее уменьшенная на $\sim 30\,\%$ величина упругих модулей была обнаружена в нанокристаллическом nc-Pd [12, 55]. При температуре отжига 423–456 K наблюдалось скачкообразное увеличение E и G (рис. 6.7). Наблюдаемые изменения упругих модулей авторы [54] объяснили изменением структурного состояния границ зёрен: в образцах субмикрокристаллической Cu с размером зёрен $\sim$200 нм границы зёрен были неравновесными и обладали избыточной энергией. Отжиг при $T \geqslant 423$ K привел к релаксации границ зёрен. В [56, 57] на основе данных работы [54] были оценены упругие модули границ зёрен. Для границы толщиной 1 нм в равновесном состоянии $E_{gb}^{eq} = 0,16E$ и $G_{gb}^{eq} = 0,12G$. Аналогичная оценка показала, что толщина неравновесных границ зёрен в субмикрокристаллических металлах может достигать 4 нм.

В работе [58] показано, что уменьшение модуля упругости меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации, связано, по-видимому, с возникновением кристаллографической структуры, а не только с уменьшением размера зерна. Однако для нанокристаллических материалов с размером зёрен менее 5–10 нм доля атомов, расположенных в границах зёрен, очень велика. Такие вещества, по мнению [2], приближаются к аморфным материалам. Модули упругости аморфных материалов примерно в два раза меньше, чем модули аналогичных крупнозернистых кристаллических материалов [59], поэтому можно ожидать заметного уменьшения упругих свойств наноматериалов с зёрнами размером 5–10 нм и менее. Это согласуется с теоретическими оценками [60], полученными методом молекулярной динамики: уменьшение модулей Юнга, сдвига и объёмной упругости меди при уменьшении размера зёрен до нескольких нанометров составляет 25, 50 и 8 %, соответственно.

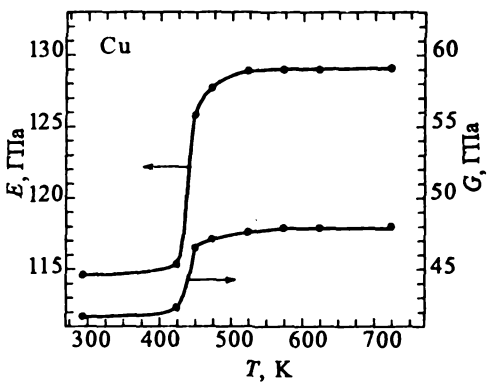


Рис. 6.7. Влияние температуры отжига T на модуль упругости E и модуль сдвига G субмикрокристаллической меди Cu, измеренные при 300 K [54]

Влияние температуры на модуль упругости E и предел текучести субмикрокристаллической меди, полученной компактированием нано-

частиц ($D \sim 80$ нм) и методом равноканального углового прессования ($D \sim 200$ нм), изучено в работах [61, 62]. Медь, компактированная из нанопорошка под давлением 1 ГПа, имела пористость $\sim 11\%$. Модуль упругости E компактированной меди увеличивался после отжига при $T \leqslant 470-520$ К и резко уменьшался после отжига при 670 К вследствие роста зёрен и одновременного увеличения пористости компактированной меди. Модуль упругости пластически деформированной меди при увеличении температуры отжига быстро возрастает при 370–500 К и 720–870 К, а предел текучести с ростом температуры отжига уменьшается. Скачок E после отжига при 370 К авторы [61] объяснили закреплением зернограничных дислокаций точечными дефектами и уменьшением дислокационной подвижности вследствие изменения структуры границ раздела, а второй скачок — исчезновением зернограничной фазы в результате роста зёрен.

В целом результаты [54, 55, 58–62] указывают на то, что необычные упругие свойства субмикрокристаллических металлов обусловлены не только малым размером зёрен, но и состоянием границ раздела.

Уменьшение размера зёрен является известным способом повышения прочностных свойств материалов. Изучение зависимостей "напряжение–деформация" на компактированных образцах нанокристаллических Pd ($D = 5-15$ нм) и Cu ($D = 25-50$ нм) [12] показало, что предел текучести σ_y нанокристаллических металлов в 2–3 раза выше, чем крупнозернистых металлов. Заметный рост σ_y субмикрокристаллических сплавов магния по сравнению с аналогичными крупнозернистыми сплавами обнаружили авторы работы [63]. В нанокристаллических сплавах Fe–Si–B, Fe–Co–Si–B, Fe–Cu–Nb–Si–B и Pd–Cu–Si, полученных кристаллизацией аморфных сплавов, уменьшение размера D частиц выделяющихся дисперсных фаз от 30–35 до ~ 10 нм сопровождается ростом предела текучести, тогда как при дальнейшем уменьшении D предел текучести снижается [28]. Прочность на растяжение нанокристаллических металлов в 1,5–8 раз выше, чем крупнозернистых металлов [12, 17]. Согласно [12] основной причиной повышения прочности нанокристаллических металлов могут быть обусловленные малым размером зёрен затруднения в образовании и движении дислокаций или же большие остаточные напряжения. В целом изменение прочностных свойств материалов при переходе в нанокристаллическое состояние требует углубленного изучения. В особенности это относится к многофазным нанокристаллическим сплавам, получаемым кристаллизацией аморфных сплавов [64].

Важной проблемой является демпфирование колебаний металлических материалов. Повышение демпфирующих свойств снижает вредное воздействие циклических нагрузок, вызывающих большинство аварий и поломок; уменьшает шумы, связанные с вибрацией механизмов; благодаря гашению вибрации, способствует повышению точности измерительных приборов.

Исследования [65–69] амплитудной зависимости внутреннего трения в субмикрокристаллической меди Cu показали, что чем меньше размер кристаллитов и чем более неравновесны границы зёрен, тем выше фон внутреннего трения и демпфирующие свойства материала. Так, в субмикрокристаллической Cu со средним размером зёрен ~ ~ 200 нм, отожжённой при 423 К, уровень фона в 3–5 раз выше, чем у крупнозернистых образцов, и в 2–3 раза выше, чем у серого чугуна (величина фона серого чугуна является условной границей высокого демпфирования). Температура начала интенсивного роста внутреннего трения в субмикрокристаллической Cu уменьшается примерно на 100 К по сравнению с крупнозернистой медью; кроме этого, при 475 К появляется отчетливо выраженный максимум внутреннего трения. Это почти в 3 раза увеличивает внутреннее трение субмикрокристаллической Cu в интервале температур от 240 до 475 К по сравнению с крупнозернистым образцом.

Эти особенности связаны с отмеченным ранее в [70, 71] различием модулей упругости зёрен и межзёренных границ. Различие модулей позволяет рассматривать субмикрокристаллический материал как неоднородный для распространения упругих колебаний. Вследствие этого в субмикрокристаллическом материале происходит существенное рассеяние упругих колебаний, обусловливающее рост демпфирующих свойств. Заметим, что нанокристаллические и субмикрокристаллические материалы сочетают повышенные прочностные [16, 61, 72] и демпфирующие [65–71] свойства; в обычных материалах при повышение демпфирующих свойств прочностные свойства снижаются.

Обнаруженный на субмикрокристаллической меди эффект одновременного повышения демпфирующих и прочностных свойств был подтвержден при исследовании нержавеющей стали [73, 74]. Оказалось, что в результате формирования в стали субмикрокристаллической структуры фон внутреннего трения и предел текучести выросли в 4 раза.

Следует также упомянуть о сверхпластичности керамических наноматериалов. Долгое время сверхпластичность была мечтой материаловедов, разрабатывающих процессы формования и деформирования керамики. Сверхпластичность характеризуется исключительно большим относительным удлинением материала при растяжении [75]. Впервые это явление было продемонстрировано в 1934 году на примере удлинения сплава Sn-B более чем в 20 раз [76]. Сверхпластичность керамики впервые была обнаружена в 1985 году на поликристаллическом тетрагональном оксиде ZrO_2, стабилизированном оксидом иттрия Y_2O_3 [77]. Позднее сверхпластичность наблюдали на двухфазной композиционной керамике Si_3N_4/SiC [78], на других керамических материалах.

Сверхпластичность очень важна для получения изделий из керамических материалов формованием, твёрдофазным спеканием, горячим прессованием при достаточно низких температурах. Благодаря сверхпластичности достигается высокая точность размеров керамических

изделий очень сложной формы, имеющих внутренние полости и поверхности с меняющейся кривизной.

Согласно работе [79] сверхпластичность керамики в наибольшей степени проявляется при размере зёрен менее 1 мкм, причем размер зёрен должен сохраняться неизменным при повышении температуры как можно дольше. Например, в нанокристаллическом компактированном оксиде магния nc-MgO размер зёрен остается почти неизменным при отжиге вплоть до температуры 800–900 K [45]. В оксиде циркония ZrO_2 рост зёрен при подъеме температуры подавляется небольшими добавками оксида иттрия Y_2O_3. В двухфазной керамике на основе нитрида и карбида кремния рост зёрен матричной фазы подавляется благодаря дисперсионному выделению зёрен второй фазы. Факторами, повышающими пластичность керамики, являются также высокоугловая разориентировка границ зёрен и наличие небольшого количества межзёренной аморфной фазы [80]. В наносостоянии некоторые керамические материалы (например, TiO_2 [81]) пластически деформируются уже при комнатной температуре.

В работе [82] особенности поведения таких механических свойств как микротвёрдость и модуль упругости при уменьшении размера зёрен рассмотрены в рамках статистической модели ансамбля зернограничных дефектов. Ансамбль дефектов типа микросдвигов и микротрещин на развитых стадиях деформации обладает явными признаками коллективного поведения. Концентрация таких дефектов очень высока и достигает 10^{13}–10^{14} см$^{-3}$, поэтому причину появления кооперативных эффектов можно рассматривать как чисто термодинамическую. Вместе с тем каждый из элементарных дефектов (межзёренная граница или микротрещина) в общем случае является термодинамически неравновесной системой.

Эволюция ансамблей межзёренных дефектов обусловлена видом распределения зародышей дефектов и взаимодействием между дефектами. Решение уравнения Фоккера–Планка для функции распределения зародышей дефектов приводит к выводу о разном поведении зависимости компоненты тензора p_{zz} от приложенного напряжения σ_{zz} при различных значениях некоторого безразмерного параметра δ. Анализ [82] показал, что существуют три разных области решений, разделенных асимптотиками δ_c и δ^* и определяющих качественно различные реакции поликристалла на рост концентрации дефектов при нагружении в зависимости от размеров зёрен. Согласно [82], область значений $\delta > \delta^*$ с устойчивым распределением зернограничных дефектов соответствует реакции нанокристаллических материалов. В частности, изменение размеров зёрен в окрестности δ^* может проявляться в разном по величине и знаку наклоне зависимостей Холла–Петча, в резком изменении модулей упругости (см., например, рис. 6.1, 6.7).

Применение нанокристаллических веществ или элементов их них в конструкционных материалах делает необходимой разработку аналитических моделей, которые описывают механическое деформирование

наноразмерных объектов. Как правило, в моделях, основанных на уравнениях теории упругости, используют значения упругих модулей, полученных из макроскопических экспериментов. Однако, как уже отмечено, нанокристаллические материалы имеют иные упругие модули.

Авторы работы [83] на примере двумерной монокристаллической полосы теоретически изучили зависимость модуля упругости Юнга и коэффициента Пуассона от числа N атомарных слоев монокристалла. Они показали, что при уменьшении числа атомарных слоев коэффициент Пуассона убывает, а модуль упругости растёт в соответствии с формулой

$$E_1 = \frac{N}{N_t} E_\infty, \tag{6.5}$$

где E_1 — модуль упругости, соответствующий растяжению вдоль оси x бесконечной в этом направлении монокристаллической полосы; E_∞ — модуль упругости бесконечного кристалла; N_t — безразмерный параметр, характеризующий толщину, $H = N_t h_0$, деформированного нанокристалла, причем $N - 1 \leqslant N_t \leqslant N$; $h_0 = (\sqrt{3/2})a_0$ — толщина одного атомарного слоя в недеформированном кристалле; a_0 — расстояние между ближайшими атомами в недеформированном кристалле. Из (6.5) следует, например, что для двухслойной кристаллической плёнки модуль упругости E может быть в два раза больше, чем макроскопическое значение E_∞, так как в этом случае $N_t = 1$.

В связи с применением в современной технике углеродных нанотрубок стало актуальным изучение влияния масштабного фактора на изгибную жёсткость наноматериалов [84, 85]. Согласно работе [85], изгибная жёсткость двумерной монокристаллической полосы, имеющей $N \geqslant 2$ слоев по толщине и $J \gg N$ слоев по длине, описывается формулой

$$D = \frac{C a_0^3 N(N^2 - 1)}{16}, \tag{6.6}$$

где $C = (\sqrt{3/2})E_\infty$ — жёсткость межатомной связи. С учётом (6.5) $E_\infty = (N_t/N)E_1$, поэтому $C = (\sqrt{3/2})(N_t/N)E_1$. Поскольку $h_0 = (\sqrt{3/2})a_0$ и $H = N_t h_0$, то величина $a_0 = (2/\sqrt{3})H/N_t$. Подставляя выражения для C и a_0 в (6.6), изгибную жёсткость D монокристаллической полосы можно выразить через её толщину H, число слоев N и модуль упругости E_1:

$$D = E_1 H^3 \frac{N^2 - 1}{12 N_t^2}. \tag{6.7}$$

Если $N_t = N$, то $E_1 = E_\infty$, $H = N h_0$ и

$$D = D_\infty \left(1 - \frac{1}{N^2}\right), \tag{6.8}$$

где $D_\infty = E_\infty H^3/12$ — изгибная жёсткость полосы, получаемая в макроскопической теории упругости. Из (6.8) следует, что изгибная жёсткость нанокристалла изменяется в пределах $0 \leqslant D \leqslant D_\infty$. При малом N величина D существенно зависит от числа атомарных слоев. При увеличении N изгибная жёсткость возрастает и при $N \to \infty$ она стремится к значению, следующему из макроскопической теории упругости, т. е. $D \to D_\infty$.

В работе [84], где была рассмотрена задача об изгибной жёсткости нанотрубок в квазиконтинуальном приближении, для нескольких конкретных значений N были получены результаты, совпадающие с вычисленными по формуле (6.8).

6.2. Тепловые и электрические свойства

В отличие от наночастиц, для которых достаточно подробно изучены поверхностные и размерные эффекты, наблюдаемые в фононном спектре и на теплоёмкости (см. раздел 4.3), аналогичные исследования теплоёмкости компактных нанокристаллических материалов ограничены несколькими работами. Теоретический анализ и экспериментальные калориметрические исследования показали, что в интервале температур $10\,\mathrm{K} \leqslant T \leqslant \vartheta_\mathrm{D}$ теплоёмкость нанопорошков в 1,2–2 раза больше, чем соответствующих массивных материалов. Повышенная теплоёмкость нанопорошков обусловлена как собственно размерным эффектом, так и их чрезвычайно развитой поверхностью, вносящей дополнительный вклад в теплоёмкость.

Теплоёмкость C_p образцов nc-Pd ($D = 6$ нм) и nc-Cu ($D = 8$ нм), полученных компактированием нанокластеров, была измерена в области температур 150–300 K [86]. Относительная плотность образцов nc-Pd составляла 80 %, а nc-Cu — 90 % от плотности беспористого поликристаллического металла. Измерения обнаружили, что C_p образцов nc-Pd и nc-Cu на 29–53 % и 9–11 % выше, чем теплоёмкость обычных поликристаллических Pd и Cu, соответственно (рис. 6.8). При нагреве nc-Pd при $T = 350$ K наблюдался экзотермический тепловой эффект, и размер зёрен оставался неизменным или возрастал до 10 нм; теплоёмкость nc-Pd, нагретого до 350 K, была больше теплоёмкости крупнозернистого палладия только на 5 %. Авторы работы [86] предположили, что наблюдаемая повышенная теплоёмкость обусловлена более "рыхлой" структурой границ раздела. Такое объяснение выглядит мало правдоподобным, так как в настоящее время установлено, что структура границ раздела в компактированных наноматериалах мало отличается от структуры кристаллитов. Более вероятно, что избыточная теплоёмкость обусловлена примесями.

Действительно, при изучении теплоёмкости nc-Pt авторы [87] пришли к выводу, что при температуре ~ 300 K большая часть избыточной теплоёмкости компактированных наноматериалов является следствием возбуждения примесных атомов водорода. Примесный водород часто

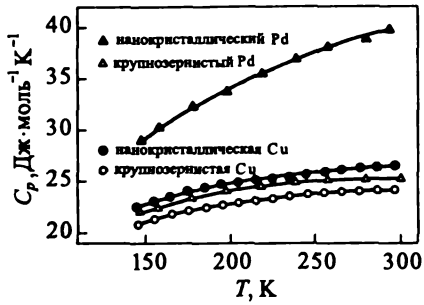


Рис. 6.8. Эффект наноструктурного состояния на температурных зависимостях теплоёмкости $C_p(T)$ меди и палладия [86]: (▲) — компактированный нанокристаллический nc-Pd и (Δ) — крупнозернистый палладий Pd; (•) — компактированная нанокристаллическая nc-Cu и (o) — поликристалическая крупнозернистая медь Cu

присутствует в наноматериалах, полученных конденсацией нанокластеров в инертном газе и их последующим компактированием. Например, повышенная растворимость водорода в границах зёрен nc-Pd отмечена в [88, 89]; согласно [90] водород преимущественно растворяется не в границах раздела, а непосредственно в зёрнах nc-Pd.

Низкотемпературная теплоёмкость компактированной нанокристаллической меди nc-Cu с размером зёрен 6,0 и 8,5 нм в области температур 0,06–10,0 К оказалась в 5–10 раз больше теплоёмкости крупнозернистой меди [91]. Наибольшее увеличение теплоёмкости наблюдалось на образце nc-Cu с меньшим размером зёрен. Увеличение теплоёмкости nc-Cu при $T > 1$ К может быть обусловлено тем, что слабосвязанные атомы на поверхности зёрен ведут себя как линейные осцилляторы Эйнштейна и в фононном спектре появляются поверхностные колебательные моды. Согласно оценке [91] такими осцилляторами, в зависимости от размера зёрен, являются каждый 6-й–10-й атом поверхности.

В работе [92] методом неупругого рассеяния нейтронов при 100–300 К была изучена плотность фононных состояний $g(\omega)$ в нанопорошке n-Ni, в компактированном нанокристаллическом образце nc-Ni с относительной плотностью 80 % и в крупнозернистом никеле. Размер зёрен в n-Ni и nc-Ni составлял $\sim$ 10 нм. Наиболее заметным размерным эффектом является увеличение плотности фононных состояний $g(\omega)$ образцов n-Ni и nc-Ni в сравнении с крупнозернистым никелем в области энергий ниже 14 МэВ (см. рис. 4.13). Расчет с использованием данных по плотности фононных состояний показал, что теплоёмкость nc-Ni при $T \leqslant 22$ К в 1,5–2 раза больше теплоёмкости крупнозернистого никеля. По мнению [92] изменение фононного спектра и повышенная теплоёмкость nc-Ni обусловлены вкладом границ зёрен с уменьшенной плотностью вещества. В [92] также отмечено, что избыточная теплоёмкость компактных наноматериалов в области комнатной температуры скорее всего обусловлена примесью атомов водорода, чьи колебания возбуждаются при $T \geqslant 300$ К.

Измерения температурной зависимости теплоёмкости компактированных образцов нанокристаллического никеля nc-Ni со средним размером зёрен $\sim$ 70 нм [93] показали, что при $T \leqslant 600$ К nc-Ni имеет более высокую теплоёмкость в сравнении с крупнозернистым никелем.

По мнению [70, 93] повышенная теплоёмкость nc-Ni обусловлена вкладом зернограничной фазы, которая имеет уменьшенную температуру Дебая и повышенную (на 10–25 %) теплоёмкость по сравнению с крупнозернистым материалом.

Измерения температурной зависимости теплоёмкости аморфного, нанокристаллического и крупнозернистого селена Se в интервале температур 220–500 K [94] обнаружили небольшое увеличение теплоёмкости нанокристаллического nc-Se по сравнению с крупнозернистым Se при $T < 375$ K. Теплоёмкости аморфного и nc-Se совпадают в пределах ошибки измерений. Компактный (bulk) нанокристаллический nc-Se был получен кристаллизацией из аморфного состояния, что исключает влияние искажений структуры, газовых и других примесей на теплоёмкость. В табл. 6.1 приведены данные по теплоёмкости нескольких веществ в нанокристаллическом, аморфном и крупнозернистом состояниях.

Таблица 6.1

Сравнение теплоёмкости C_p (Дж моль$^{-1}$K^{-1}) различных материалов в нанокристаллическом, аморфном и крупнозернистом состояниях [86]

Материал	Состояние					T (K)	Литература
	нанокристаллическое			C_p-A	C_p-КЗ		
	метод синтеза*	D (нм)	C_p				
Pd	1	6	37	27	25	250	[86]
Cu	1	8	26	-	24	250	[86]
Ru	2	15	28	-	23	250	[72]
$Ni_{0.8}P_{0.2}$	3	6	23,4	23,4	23,2	250	[95]
Se	3	10	24,5	24,7	24,1	245	[94]

D — размер кристаллитов; C_p-A — аморфное состояние; C_p-КЗ — крупнозернистое состояние;

* 1 — компактирование нанопорошков, полученных испарением и конденсацией;

2 — размол в шаровой мельнице;

3 — кристаллизация из аморфного состояния.

Большая разница в теплоёмкости по сравнению с крупнозернистым состоянием наблюдается для образцов, полученных компактированием нанопорошков. Напротив, эта разница очень мала и не превышает 2 % для образцов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния. Можно полагать, что основная часть избыточной теплоёмкости компактированных наноматериалов обусловлена большой площадью границ раздела, структурными искажениями и примесями. Температурные измерения параметров кристаллической решётки селена Se [96] позволили также определить зависимость коэффициента объёмного термического расширения α_V от размера кристаллитов D. Коэффициент

α_V нанокристаллического селена увеличивается примерно на 30% при уменьшении размера кристаллитов D от 45 до 10 нм. Для объяснения

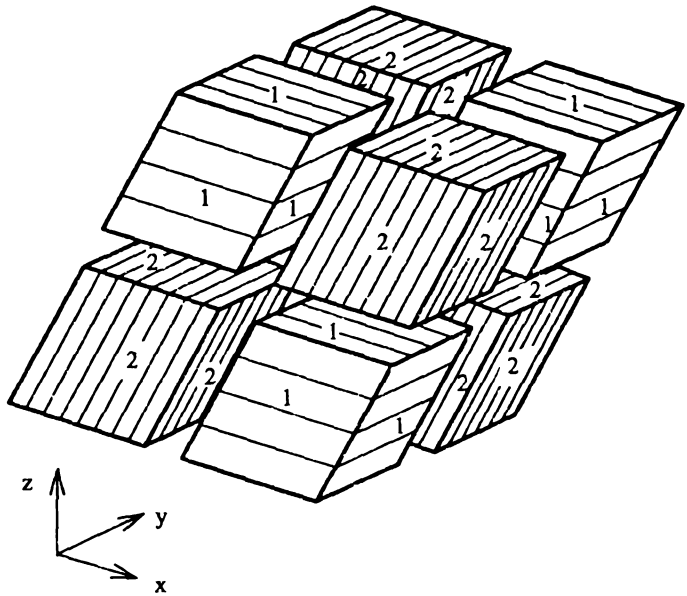


Рис. 6.9. Трехмерная модель ячейки нанокристалла, включающая восемь одинаковых по размеру ромбоэдрических зёрен типов 1 и 2 [97]: все грани зёрен одного и того же типа кристаллографически эквивалентны

аномалии низкотемпературной теплоёмкости в [97] предложена модель компактного нанокристаллического материала, в котором все зёрна имеют форму ромбоэдра и одинаковые размеры. Модельная ячейка включала 8 таких зёрен (рис. 6.9). При моделировании размер зерна D, определяемый как диаметр сферической частицы с таким же числом атомов, принимали равным 1,1, 2,0 и 2,8 нм. Для описания межатомных взаимодействий использовали потенциал Ленард–Джонса. Расчет плотности колебательных состояний $g(\nu)$ показал, что по сравнению с идеальным ГЦК монокристаллом из 500 атомов $g(\nu)$ модельного нанокристалла ($D = 1,1$ нм) размыта в низко- и высокочастотную области (рис. 6.10). Большинство дополнительных низко- и высокочастотных колебательных мод локализовано на границах зёрен. Согласно проведенным расчетам нанокристалл имеет более высокую теплоёмкость, чем идеальный ГЦК кристалл; разность их теплоёмкостей ΔC тем больше, чем меньше размер зерна (рис. 6.11). Аномальная избыточная теплоёмкость наноматериала обусловлена, в основном, низкочастотными колебательными модами, связанными с границами зёрен. Вклад высокочастотных колебаний в аномальное увеличение теплоёмкости нанокристалла незначителен.

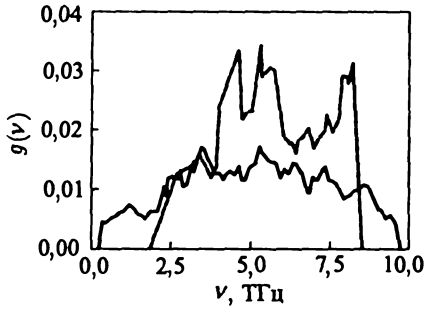


Рис. 6.10. Плотность колебательных состояний $g(\nu)$ для идеального модельного нанокристалла с зёрнами размером D =1,1 нм (сплошная линия) и для бездефектного ГЦК монокристалла из 500 атомов (пунктир) [97]

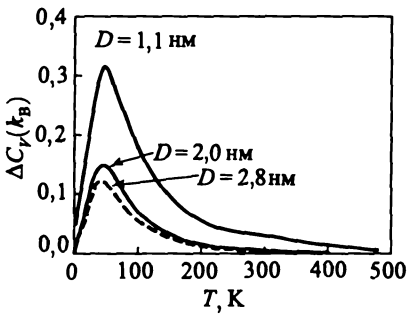


Рис. 6.11. Зависимость избыточной теплоёмкости ΔC_V от температуры и размера зерна модельного нанокристалла [97]

Теоретический анализ внутренней энергии и избыточной теплоёмкости нанокристаллических материалов был выполнен также в [98] с использованием формализма, эквивалентного приближению среднего поля. Согласно работе [98] в низкотемпературной области избыточная теплоёмкость ΔC является линейной функцией температуры, а при $T \leqslant J$ разность ΔC имеет широкий максимум (J — энергетический параметр, описывающий взаимодействие атомов, каждый из которых имеет две равновесные позиции).

В простейшем случае согласно формуле Грюнайзена коэффициент термического расширения α пропорционален теплоёмкости C_V. С учётом этого можно ожидать, что нанокристаллические материалы должны иметь более высокий коэффициент α по сравнению с обычными поликристаллами. Действительно, nc-Cu со средним размером кристаллитов 8 нм имеет коэффициент термического расширения $\alpha = 31 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$, т.е. в два раза больше, чем $\alpha = 16 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ крупнозернистой меди [99, 100].

Для выявления влияния границ зёрен на коэффициент термического расширения авторы [101] измеряли тепловое расширение прокатанной медной фольги с размером зёрен 17 мкм и поликристаллической меди с размером зёрен 19 мм. Коэффициент термического расширения медной фольги оказался больше, чем крупнозернистой меди. Согласно [101] большая величина α обусловлена тем, что границы зёрен имеют существенно более высокий коэффициент термического расширения, чем кристаллиты: для границ зёрен $\alpha_{gb} = (40–80) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$, т.е. в 2,5–5,0 раз больше, чем α крупнозернистой меди. Заметим, что изученная в [101] медная фольга по методу получения близка к суб-

микрокристаллическим материалам, в которых атомы границ раздела обладают повышенной подвижностью.

Размерная зависимость $\alpha(D)$ нанокристаллического сплава $Ni_{0,8}P_{0,2}$ изучена в [102]. Нанокристаллические образцы были получены кристаллизацией ленты из аморфного сплава $Ni_{0,8}P_{0,2}$ при семи разных температурах отжига от 583 до 693 К. Полученные образцы сплава Ni–P содержали две фазы: твёрдый раствор фосфора в Ni, имеющий ГЦК структуру, и соединение Ni_3P с объёмноцентрированной тетрагональной структурой. Средний размер зёрен выделившейся фазы Ni_3P в зависимости от температуры отжига составлял от 7,5 до 127 нм. Измерения показали, что при уменьшении размера зёрен от 127 до 7,5 нм коэффициент линейного термического расширения α растёт от $(15,5 \pm 1,0) \times \times 10^{-6}\,K^{-1}$ до $(20,7 \pm 1,5) \times \times 10^{-6}\,K^{-1}$ (рис. 6.12). Коэффициенты α крупнозернистого сплава Ni-P ($D \geqslant 10$ мкм) и аморфного сплава Ni–P того же состава равны $13,7 \times \times 10^{-6}$ и $14,2 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$, соответственно. Ясно, что нанокристаллический сплав имеет бóльшее значение коэффициента α по сравнению с крупнозернистым и аморфным сплавами. Авторы представили α_{nc} нанокристалла в виде

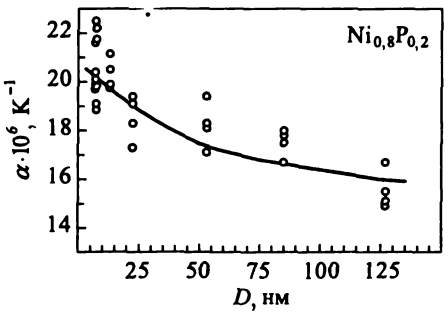


Рис. 6.12. Зависимость коэффициента линейного термического расширения α нанокристаллического сплава $Ni_{0,8}P_{0,2}$ от размера зёрен фазы Ni_3P [102]

$$\alpha_{nc} = \alpha_{in} f_{in} + \alpha_c (1 - f_{in}), \tag{6.9}$$

где α_{in}, α_c — коэффициенты линейного термического расширения границ раздела и кристаллитов; $f_{in} = c/D$ — объёмная доля границ раздела; $c = 1,9$ — постоянная; D — размер кристаллита. Расчет с использованием экспериментальных результатов показал, что при уменьшении D разность $(\alpha_{in} - \alpha_c) = (\alpha_{nc} - \alpha_c)/f_{in}$ быстро уменьшается. Так, при $D = 100$ нм $\alpha_{in}/\alpha_c = 12,7$, т. е. коэффициент термического расширения границ раздела на порядок больше, чем коэффициент термического расширения кристаллитов.

Для нанокристалла с размером зёрен несколько нанометров $\alpha_{in}/\alpha_c = 1,2$. По мнению [102] значительное уменьшение величины $(\alpha_{in} - \alpha_c)$ при уменьшении размера зёрен может быть следствием уплотнения границ раздела и/или сжатия решётки нанометровых кристаллитов. Последнее кажется более вероятным.

В работе [103] для описания коэффициента линейного термического расширения нанокристаллического компактированного палладия nc-Pd

со средним размером зёрен $\langle D \rangle = 9$ нм была предложена формула, аналогичная уравнению (6.9):

$$\alpha_{nc} = \alpha_{in}\beta_{in} + \alpha_c(1 - \beta_{in}). \tag{6.10}$$

В отличие от (6.9) в формуле (6.10) вклад кристаллитов и границ раздела в коэффициент термического расширения учитывается не через объёмную долю границ раздела, а через линейную долю границ зёрен β_{in} от полной длины образца в направлении измерения. Линейную долю β_{in} определяли как

$$\beta_{in} = \frac{2\delta}{2\delta + \langle D \rangle}, \tag{6.11}$$

где $\delta = V_{in}/S_{in}$ — толщина границы зёрен, V_{in} и S_{in} — полный объём и полная площадь границ зёрен. Расчеты [103] с использованием экспериментальных данных показали, что при температуре 200 К и толщине границ зёрен 0,5 нм коэффициент термического расширения границ зёрен равен $\alpha_{in} \approx 1,7\alpha_c$. Во всем изученном интервале температур 130–273 К для нанокристаллического палладия коэффициент термического расширения был больше, чем для крупнозернистого. Например, при 273 К измеренный коэффициент линейного термического расширения nc-Pd равен $\alpha_{nc} = 12,5 \cdot 10^{-6}\,\text{К}^{-1}$, а для крупнозернистого палладия $\alpha_c = 11,5 \cdot 10^{-6}\,\text{К}^{-1}$.

Повышенные теплоёмкость и коэффициент термического расширения компактированных нанокристаллических материалов свидетельствуют об их термодинамической нестабильности. Действительно, как показано в [104] на примере nc-Pd, структурное состояние компактированного нанокристаллического материала непосредственно после получения является термодинамически неравновесным (см. раздел 5.1).

Общие вопросы термодинамики и поверхностной сегрегации в нанокристаллических бинарных твёрдых растворах (сплавах) обсуждались в работах [105–108]. В работах [105, 106] рассмотрено влияние сегрегации на границах зёрен на термодинамическую стабильность твёрдых растворов, имеющих большую теплоту сегрегации. Согласно [105, 106] в случае, если удельная энергия границ зёрен σ в бинарном твёрдом растворе отрицательна, то твёрдый раствор является метастабильным. Такой случай может быть реализован при не слишком высоких температурах. Если $\sigma < 0$, то зависимость свободной энергии Гиббса G от размера D кристаллитов становится немонотонной и на ней появляется минимум. На рис. 6.13 показана модельная зависимость $G(D)$ твёрдого раствора α–β с концентрацией второго компонента $x_\beta = 0,05$, рассчитанная для температуры 600 К. Для этого твёрдого раствора $\sigma = -1,7$ Дж·м$^{-2}$.

Как видно, зависимость $G(D)$ имеет минимум свободной энергии в интервале D от 10 до 20 нм или, более точно, при $D = 14$ нм. Когда размер зёрен достаточно велик, свободная энергия поликристаллического сплава асимптотически стремится

к свободной энергии $G \approx 4$ кДж·моль$^{-1}$ монокристаллического сплава, показанной на рис. 6.13 пунктиром (состав поликристаллического и монокристаллического сплава одинаков). Из результатов [105, 106] следует, что зависимость свободной энергии Гиббса от состава твёрдого раствора количественно и качественно изменяется, когда размер зёрен поликристаллического сплава уменьшается до нанометрового интервала.

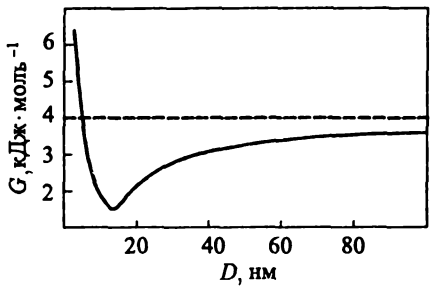


Рис. 6.13. Модельная зависимость молярной свободной энергии Гиббса G бинарного нанокристаллического сплава $\alpha - \beta$ (концентрация второго компонента $x_\beta = 5$ ат.%) от размера D кристаллитов [106].В расчете было принято, что на границе зёрен образуется монослой ($Z = 1$) сегрегирующих атомов.

В расчете использованы следующие параметры: удельная энергия границ зёрен чистого растворителя $\sigma_0 = 1$ Дж·м$^{-2}$, удельная энергия границ зёрен сплава $\sigma = -1,7$ Дж·м$^{-2}$, $T = 600$ К, химические потенциалы чистых компонентов $\mu_i^0 = 0$, $(i = \alpha, \beta)$, энтальпия раствора в границах зёрен $\Delta H^{\text{sol}}_{\beta-\text{gb}} = 0$, энтальпия раствора в решётке $\Delta H^{\text{sol}}_{\beta-\alpha} = 100$ кДж·моль$^{-1}$, атомный объём $\Omega = 1,2 \cdot 10^{-29}$ м^3. Для сравнения пунктиром показана не зависящая от размера зёрен свободная энергия Гиббса $G \approx 4$ кДж·моль$^{-1}$ монокристаллического бинарного твёрдого раствора с такой же концентрацией x_β

Проблема термодинамической стабильности компактированных нанокристаллических материалов рассмотрена в работе [109]. При температуре 613 К была измерена временна́я зависимость электродвижущей силы (ЭДС) высокочистого nc-Pd со средним размером зёрен 11 и 18 нм. В качестве относительного электрода сравнения использовался крупнозернистый палладий с зёрнами ~ 20 мкм. Измерения показали, что при 613 К ЭДС нанокристаллических образцов отрицательна и в течение первых 4–5 минут растёт быстро, а затем медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Вследствие большой площади границ зёрен обменная электрохимическая реакция в nc-Pd протекает на границах зёрен с большой скоростью и в этом случае ЭДС наноматериала непосредственно связана с термодинамическими характеристиками границ зёрен простым соотношением $\Delta G_{\text{gb}} = -|z|FE$, где z — валентность иона палладия; F — постоянная Фарадея; ΔG_{gb} — энергия Гиббса границ раздела. С учётом этого отрицательная ЭДС соответствует положительной энергии Гиббса нанокристаллического палладия по сравнению с крупнозернистым Pd; это означает, что nc-Pd термодинамически неустойчив при повышенных температурах. Согласно [109] быстрый рост ЭДС на первой стадии измерения обусловлен релаксацией границ зёрен, а последующее медленное приближение

ЭДС к 0 связано с ростом зёрен. Аналогичное поведение, связанное с релаксацией границ раздела и ростом зёрен, наблюдали при калориметрических измерениях нанокристаллической платины [110].

Значение ЭДС после релаксации границ раздела составляло −36, −7 и −4 мВ для nc-Pd с размером зёрен 11, 18 и 20 нм, соответственно. Таким образом, чем меньше размер зерна, тем ниже термодинамическая устойчивость наноматериала. Термодинамическая нестабильность наноматериала в первую очередь обусловлена неравновесностью границ зёрен.

Чрезвычайно развитые границы раздела и высокая концентрация дефектов обусловливают интенсивное рассеяние носителей тока в наноматериалах. Значительное повышение удельного электросопротивления нанокристаллических Cu, Pd, Fe, Ni и различных сплавов при уменьшении размера зёрен обнаружено многими исследователями. Изучение температурной зависимости электросопротивления компактных наноматериалов используется для характеристики состояния межзёренных границ и определения температуры релаксации.

Теоретические представления о влиянии размера зёрен на рассеяние электронов на границах раздела первоначально были развиты на плёнках. Согласно [111], для поликристаллических плёнок выполняется следующее соотношение между электросопротивлением ρ и длиной свободного пробега электронов ℓ:

$$\frac{\rho_0}{\rho_{\text{in}}} = \frac{\ell_{\text{in}}}{\ell_0}, \tag{6.12}$$

где ρ_0 и ρ_{in} — сопротивление моно- и поликристаллической плёнки; ℓ_{in} и ℓ_0 — длина свободного пробега электронов в моно- и поликристаллической плёнке. Из (6.12) следует, что сопротивление на границах раздела ρ_{in} пропорционально отношению ℓ_0/ℓ_{in}. Используя этот результат, авторы [112] показали, что электропроводность σ поликристаллической металлической плёнки пропорциональна произведению средней длины свободного пробега электронов ℓ_∞ в бездефектном монокристалле на некоторую функцию $f(\ell_\infty/\langle D\rangle, r)$, где $\langle D\rangle$ — средний размер зерна, r — коэффициент рассеяния электронов при переходе межзёренной границы. Физически величина $\ell_\infty/\langle D\rangle$ есть число межзёренных границ, которые пересекает электрон. Согласно работе [112], $\ln[f(\ell_\infty/\langle D\rangle, r)] = (\ell_\infty/\langle D\rangle)\ln r$, т.е. $\ln\sigma \sim (\ell_\infty/\langle D\rangle)\ln r$ или $\ln\rho \sim -(\ell_\infty/\langle D\rangle)\ln r$. В работе [103] электросопротивление нанокристаллического материала в зависимости от среднего размера зёрен представлено в виде

$$\ln\rho = k - \frac{\ell_\infty}{\langle D\rangle}\ln r. \tag{6.13}$$

Если k пропорционально $\ln\rho_\infty$, где ρ_∞ — удельное электросопротивление крупнозернистого вещества, то выражение (6.13) можно

переписать как

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_\infty}\right) = \frac{\ell_\infty}{\langle D\rangle}\ln\left(\frac{1}{r}\right). \qquad (6.14)$$

Поскольку коэффициент рассеяния $0 < r < 1$, то из (6.14) следует, что с уменьшением размера зёрен сопротивление нанокристаллического материала должно расти. Именно такую зависимость электросопротивления образцов нанокристаллического компактированного nc-Pd от размера зёрен (рис. 6.14) наблюдали в работе [103]. Нужно отметить, что на зависимости $\ln(\rho/\rho_\infty) = f(1/\langle D\rangle)$ нанокристаллического палладия (рис. 6.14) при $\langle D\rangle \approx 8$ нм наблюдается излом и при дальнейшем уменьшении размера зёрен сопротивление растёт медленнее.

Удельное электросопротивление ρ nc-Cu ($D = 7$ нм) в области температур $0 < T \leqslant 275$ K в 7–20 раз выше, чем ρ обычной крупнозернистой меди [113]. При $T \geqslant 100$ K удельное сопротивление ρ обычной меди и nc-Cu линейно растёт при увеличении температуры, однако для nc-Cu величина $\partial\rho/\partial T = 17 \cdot 10^{-9}$ ом·см·K^{-1} больше, чем $\partial\rho/\partial T = 6,6 \times 10^{-9}$ ом·см·K^{-1} обычной меди. Анализ экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ нанокристаллической и крупнозернистой меди показал, что коэффициент рассеяния электронов на границах зёрен nc-Cu равен $r = 0,468$ при 100 K и 0,506 при 275 K, а для крупнозернистой меди $r = 0,24$, т. е. в 2 раза меньше. Эта разница является следствием разной ширины и структуры границ зёрен в нанокристаллической и крупнозернистой меди. Температурная зависимость коэффициента r nc-Cu обусловлена большим коэффициентом термического расширения границ зёрен — согласно работам [99, 100], $\alpha_{gb} = 66 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. По мнению [113] повышенные электросопротивление ρ и температурный коэффициент $\partial\rho/\rho\partial T$ nc-Cu обусловлены, в основном, рассеянием электронов на границах зёрен. Другой причиной повышенного электросопротивления nc-Cu может быть малая средняя длина свободного пробега электрона ℓ: для nc-Cu $\ell \approx 4,7$ нм, а для крупнозернистой меди $\ell \approx 44$ нм.

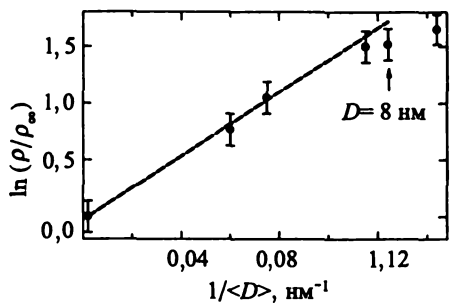


Рис. 6.14. Удельное электросопротивление ρ нанокристаллического компактированного nc-Pd как функция среднего размера зёрен $\langle D\rangle$ [103]. ρ_∞ — сопротивление крупнозернистого Pd

Изучение сопротивления нанокристаллических плёнок Co толщиной от 2 до 50 нм показало, что величина ρ почти не зависит от температуры, уменьшается с ростом толщины плёнки и больше, чем ρ массивного кобальта [114]. Согласно [114] большое удельное сопротивление

и близкий к нулю температурный коэффициент сопротивления нанокристаллических плёнок Co являются следствием частичной локализации электронов, когда размеры зёрен становятся меньше длины свободного пробега электрона. Локализация влияет на электропроводность сильнее, чем увеличение рассеяния носителей заряда на границах раздела, так как приводит к уменьшению концентрации носителей заряда. В результате уменьшение размера кристаллитов приводит к росту локализации и уменьшению концентрации носителей заряда и тем самым — к увеличению удельного сопротивления.

Удельное сопротивление субмикрокристаллических Cu, Ni и Fe, полученных методом равноканального углового прессования, изучено в работах [115–117]. Средний размер зёрен в субмикрокристаллических металлах составлял от 100 до 200 нм. При 80 K удельное сопротивление субмикрокристаллической Cu почти в 2 раза больше, чем ρ крупнозернистой меди. Повышенное сопротивление субмикрокристаллической меди обусловлено более высоким коэффициентом рассеяния r электронов на неравновесных границах зёрен: в субмикрокристаллической меди $r = 0,29–0,32$ вместо $r = 0,24$ для равновесных границ в крупнозернистой меди. Согласно [118] повышение коэффициента r обусловалено двумя причинами:

1) искажениями трансляционной симметрии, вызванными дальнодействующими полями напряжений, и

2) динамически возбужденным состоянием атомов в зернограничной фазе.

В результате отжига при 420–470 K происходит резкое падение ρ; при дальнейшем повышении температуры отжига удельное сопротивление ρ медленно уменьшается [115, 116]. Судя по результатам микроструктурных исследований, резкое уменьшение ρ в результате отжига при 420–470 K обусловлено релаксацией границ зёрен и их переходом из напряженного неравновесного в равновесное состояние. Последующее медленное уменьшение ρ является следствием роста зёрен.

По данным работы [117] при 250 K удельное сопротивление ρ субмикрокристаллических Cu, Ni и Fe на 15, 35 и 55 % выше, чем ρ соответствующих крупнозернистых металлов; температурные коэффициенты сопротивления субмикрокристаллических и крупнозернистых Cu, Ni и Fe отличаются мало. В работе [117] были измерены также температурные зависимости термо-ЭДС субмикрокристаллических Cu, Ni и Fe. По абсолютной величине термо-ЭДС субмикрокристаллических металлов меньше, чем термо-ЭДС крупнозернистых металлов; для Cu и Fe термо-ЭДС положительна, а для Ni — отрицательна. Наблюдаемые изменения транспортных свойств субмикрокристаллических металлов при повышении температуры от 20 до 270 K авторы [117] объяснили большим рассеянием электронов на границах зёрен.

6.3. Магнитные свойства

Влияние нанокристаллического состояния на магнитные свойства парамагнетиков изучено в [38–41, 119] на примере палладия. Обычный поликристаллический Pd с размером кристаллитов несколько микрометров обладает уникальной электронной структурой, очень чувствительной к введению ферромагнитных примесей или к влиянию внешнего давления. Это дало основание авторам [119] предположить, что формирование в Pd субмикрокристаллической структуры может повлиять на его электронную структуру и магнитную восприимчивость.

Субмикрокристаллический Pd был получен из крупнозернистого Pd интенсивной пластической деформацией путем кручения под квазигидростатическим давлением; при этом достигалась истинная логарифмическая степень деформации $e = 7,0$. Плотность субмикрокристаллического Pd совпадала с плотностью исходного палладия и не менялась после отжига при температуре от 300 до 1200 K. Это свидетельствует об отсутствии пористости субмикрокристаллического Pd. Размер зёрен в субмикрокристаллическом Pd, определенный дифракционным и электронно-микроскопическим методами, составлял 120–150 нм.

Магнитная восприимчивость χ была измерена методом Фарадея с точностью $\pm 0,05 \cdot 10^{-6}$ см^{3}г$^{-1}$ в вакууме $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па (10^{-5} мм рт. ст.). Магнитная восприимчивость исходного и субмикрокристаллического Pd не зависела от напряженности H магнитного поля, что указывало на отсутствие в образцах ферромагнитных примесей. Результаты измерения температурной $\chi(T)$ и отжиговой $\chi(300, T)$ зависимостей магнитной восприимчивости исходного и субмикрокристаллического Pd в интервале температур 300–1225 K показаны на рис. 6.15 (измерения χ, сделанные непосредственно при температуре отжига после выдержки в течение 1 часа, относятся к температурной зависимости $\chi(T)$; измерения восприимчивости, выполненные при 300 K после отжига при температуре и последующего охлаждения образцов, относятся к отжиговой зависимости $\chi(300, T)$).

При $T < 825$ K восприимчивость субмикрокристаллического Pd $\chi(300, T)$ заметно превышает восприимчивость исходного палладия, которая не зависит от температуры отжига. В результате отжига при 825–1025 K восприимчивость субмикрокристаллического Pd сначала резко, а затем медленно уменьшается до значений χ, соответствующих исходному палладию. На температурной зависимости $\chi(T)$ образца субмикрокристаллического Pd (кривая 2, рис. 6.15) аналогичный резкий переход отсутствует: при увеличении температуры восприимчивость субмикрокристаллического Pd уменьшается и плавно переходит в зависимость $\chi(T)$ исходного Pd; начиная с $T = 725$ K температурные зависимости $\chi(T)$ субмикрокристаллического Pd и исходного Pd практически совпадают.

Основной вклад в восприимчивость поликристаллического палладия Pd дает спиновый парамагнетизм электронов проводимости Паули

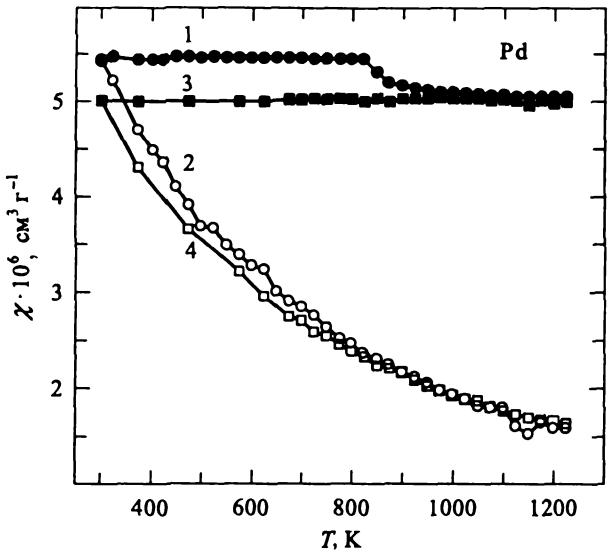


Рис. 6.15. Магнитная восприимчивость χ субмикрокристаллического и крупнозернистого палладия [40]: (1, 2) — отжиговая $\chi(300, T)$ и температурная $\chi(T)$ зависимости восприимчивости субмикрокристаллического Pd, соответственно; (3, 4) — отжиговая $\chi(300, T)$ и температурная $\chi(T)$ зависимости восприимчивости исходного крупнозернистого Pd, соответственно. Отжиговые зависимости $\chi(300, T)$ восприимчивости (кривые 1 и 3) измерены при 300 K после отжига при температуре T и последующего охлаждения до 300 K

χ_P [120]. При этом существует большое стонеровское усиление χ_P в 10–15 раз [121], отражающее многочастичные эффекты взаимодействия электронов. Другой важной особенностью палладия является наличие вблизи энергии Ферми высокого и узкого ($\sim 0,3$ эВ) пика [121], обусловливающего большую плотность электронных состояний на уровне Ферми ($\sim 2,3$ эВ$^{-1}$атом$^{-1}$). Узкий пик плотности состояний определяет чувствительность свойств Pd к энергии Ферми.

В низкотемпературной области приблизительно до 50 K [122] магнитная восприимчивость Pd возрастает пропорционально квадрату температуры T^2 и описывается обычной для фермионов температурной зависимостью Паули:

$$\chi_P(T) = \chi_P(0)\left(1 + \frac{1}{6}\pi^2 \nu_0 k_B T^2\right), \qquad (6.15)$$

где $\chi_P(0)$ — магнитная восприимчивость при 0 K с учётом стонеровского усиления; ν_0 — константа, зависящая от плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, а также её первой и второй производных по энергии.

При повышении температуры восприимчивость Pd проходит через отчетливо выраженный максимум в области 50–100 K и затем быстро убывает [122, 123]. В [39–41, 119] была исследована высокотемпературная область ($T \geqslant 300$ K), в которой вклад (6.15) в восприимчивость непрерывно уменьшается и максимум на экспериментальной зависимости $\chi(T)$ не наблюдается.

Статистическая обработка температурных зависимостей измеренной в работах [39–41, 119] магнитной восприимчивости $\chi(T)$ исходного и субмикрокристаллического Pd показала, что при $T \geqslant 775$ K они удовлетворительно описываются зависимостью Кюри:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{1}{3}\frac{N_A}{\rho}\frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T}, \tag{6.16}$$

где χ — магнитная восприимчивость единицы массы; C — константа Кюри; N_A — число Авогадро; μ_B — магнетон Бора; ρ — плотность вещества; p — эффективное число магнетонов Бора на атом. При $T \geqslant 775$ K константы Кюри C в пределах ошибки измерения совпадают для исходного и субмикрокристаллического Pd и равны $(1945 \pm \pm 10)$ см^{3}K·г$^{-1}$. Эффективный магнитный момент, вычисленный из константы Кюри C по формуле (6.16), составил $\mu_{эф} = p\mu_B = 0,44\mu_B$. Наблюдаемый в широком температурном интервале 50–775 K постепенный и непрерывный переход восприимчивости от зависимости Паули к зависимости Кюри, связанный с термическим возбуждением электронов и размытием энергии Ферми, можно рассматривать как аналог перехода в распределении электронов от статистики Ферми-Дирака к классической статистике Максвелла-Больцмана. Восприимчивость больцмановских электронов не связана с плотностью состояний, соответствующей энергии Ферми, а обусловлена только нескомпенсированностью локализованных магнитных моментов электронов. По этой причине при высокой температуре магнитная восприимчивость Pd не чувствительна к воздействиям, влияющим на плотность состояний. Это подтверждается наблюдавшимся в [39–41, 119] совпадением температурных зависимостей восприимчивости $\chi(T)$ исходного и субмикрокристаллического Pd при $T > 775$ K.

Наиболее интересным результатом [39–41, 119] является наблюдаемое при 300 K значительное (на 8 %) различие восприимчивостей субмикрокристаллического и исходного крупнозернистого палладия. Это различие сохраняется и после отжига субмикрокристаллического Pd при $T < 825$ K. Согласно работам [39, 40] отмеченное различие χ не может быть связано с изменением объёмного содержания границ зёрен и их переходом из напряженного неравновесного состояния в равновесное, так как по электронно-микроскопическим данным и результатам измерения микротвёрдости (см. рис. 6.4) наиболее существенный рост зёрен, уменьшение плотности дислокаций и релаксация границ зёрен происходят после отжига при $T < 800$ K. В частности, объёмная доля границ зёрен в субмикрокристаллическом Pd в результате отжига

в интервале температур 300–800 K меняется на порядок, а плотность решёточных дислокаций на три порядка, однако это не отражается на поведении восприимчивости, уменьшение которой начинается только при температуре отжига $T > 810$ K (кривая 1, рис. 6.15).

По мнению авторов [39–41] наиболее вероятным типом дефектов, влияющим на поведение восприимчивости, являются внутризёренные вакансионные комплексы. В работе [124] установлено, что в нанокристаллическом п-Pd ($D = 5-10$ нм) вакансии агломерируются в комплексы, которые менее подвижны, чем отдельные вакансии, и могут сохраняться до температур больше 400 K. Влияние внутризёренных вакансионных комплексов на магнитную восприимчивость субмикрокристаллического палладия Pd может быть следствием изменения плотности электронных состояний, соответствующей энергии Ферми. Как уже отмечалось, в палладии энергия Ферми находится на спаде очень узкого и высокого пика плотности состояний $N(E)$ [121]. Появление в решётке палладия c_v вакансий высвобождает $n_e c_v$ состояний в зоне проводимости ($n_e = 10$ — число электронов в зоне проводимости, приходящееся на один атом палладия). Если при введении c_v вакансий энергия Ферми уменьшается на ΔE_v, то число освободившихся состояний можно представить как

$$\int_{E_F-\Delta E_v}^{E_F} N(E)dE = n_e c_v. \tag{6.17}$$

Используя численные данные [121] по $N(E_F)$, $N'(E_F)$ и $N''(E_F)$ и раскладывая $N(E)$ в ряд Тейлора до членов второго порядка, авторы [40] рассчитали, что при 0 K для увеличения восприимчивости и, следовательно, плотности состояний на уровне Ферми в 1,08 раза энергия Ферми должна уменьшиться на $\Delta E_v = 0,014$ эВ. С учётом этого по формуле (6.17) нашли, что концентрация вакансий, обеспечивающая требуемое увеличение $N(E_F)$ и уменьшение энергии Ферми на $\Delta E_v = 0,014$ эВ, равна 0,003 вакансии на атом. Такая концентрация вакансий 0,3 ат.% вполне может быть достигнута с помощью интенсивной пластической деформации, поскольку из приведенного в [125] соотношения,

$$c_v \approx (\exp\{e\} - 1) \cdot 10^{-4}, \tag{6.18}$$

при $e = 7$ следует гораздо более высокая концентрация вакансий.

При $T > 500$ K размытие энергии Ферми на величину $\sim k_B T$ становится сравнимым с шириной узкого пика на плотности состояний вблизи энергии Ферми, поэтому при высоких температурах влияние вакансий на магнитную восприимчивость Pd несущественно. Этим объясняется отсутствие скачка на температурной зависимости $\chi(T)$ субмикрокристаллического Pd.

Таким образом, повышенная восприимчивость субмикрокристаллического Pd связана с избыточной концентрацией вакансий,

объединённых в комплексы. Возврат восприимчивости субмикрокристаллического Pd к значениям χ, характерным для крупнозернистого палладия, обусловлен конденсацией вакансий и отжигом дислокационных сплетений при $T > 825$ K. В определенном противоречии с выводами [39, 40] о влиянии вакансионных комплексов на магнитную восприимчивость субмикрокристаллического Pd находятся результаты работы [126] по времени жизни позитронов в этом материале.

Согласно работе [126], в спектре времени жизни позитронов субмикрокристаллического Pd наблюдаются две компоненты, которым соответствуют времена жизни $\tau_1 \approx 167$ пс и $\tau_2 \approx 280$–330 пс. Первая компонента имеет большую интенсивность (около 95 %), а интенсивность второй составляет около 5%. Значение времени жизни τ_1 свидетельствует о захвате и аннигиляции позитронов в решёточных вакансиях, вторая компонента с большим временем жизни τ_2 соответствует аннигиляции позитронов в вакансионных агломератах объёмом 6–12 удаленных атомов. Согласно [126], вакансионные агломераты существуют в субмикрокристаллическом Pd лишь до температуры $T \leqslant 455$ K, а при более высоких температурах отжигаются. Таким образом, хотя работа [126] подтвердила предположение [40] о наличие в субмикрокристаллическом Pd вакансионных комплексов, которые оказывают влияние на электронно-энергетический спектр палладия вблизи уровня Ферми, вопрос о температурной стабильности этих комплексов в настоящее время до конца не решен.

В последние годы возрос интерес к получению субмикрокристаллического титана [127–131]. Предполагается, что физические свойства субмикрокристаллического и крупнозернистого титана будут существенно различаться, как это наблюдается в других веществах [1, 132, 133]. Действительно, применение интенсивной пластической деформации (равноканальное угловое прессование и всесторонняя ковка) позволило уменьшить размер зёрен в титане до субмикронных размеров [127–131] и обнаружить изменение механических свойств. Заметное различие магнитной восприимчивости крупнозернистого и субмикрокристаллического титана обнаружили авторы [42]. В качестве исходного материала они использовали горячекатанный поликристаллический титан с ГПУ структурой ($a = 0,29494$ нм, $c = 0,46844$ нм). Средний размер зерна в исходном титане равен 15 мкм, плотность — 4,505 г$\times$ $\times$см$^{-3}$. Содержание примесей в исходном титане составляет (масс.%): Al — 0,32, Fe — 0,18, O — 0,12, C — 0,07, N — 0,04, H — 0,01. Для сравнения и анализа возможного влияния ферромагнитных примесей в качестве эталона использовали недеформированный образец из сверхчистого титана, в котором содержалось $1,75 \cdot 10^{-4}$ масс.% Fe, $0,01 \cdot 10^{-4}$ масс.% Co и $10 \cdot 10^{-4}$ масс.% Ni.

Субмикрокристаллический Ti был получен из титанового прутка диаметром 40 мм с помощью обработки в два этапа. Первый этап интенсивной пластической деформации представлял собой восемь последовательных циклов равноканального углового прессования (РКУ)

в интервале температур 670–720 К, угол между каналами был равен 90° [130, 134]. После каждого цикла образец поворачивали на 90° вокруг продольной оси, а после четырех циклов — дополнительно на 180° вокруг оси, перпендикулярной продольной оси. После первого этапа деформации образец имел однородную структуру как в продольном, так и в поперечном сечениях. Средний размер зёрен составлял 300 нм. На втором этапе обработки деформированный титан был подвергнут холодной прокатке в фигурных калибрах круг–овал–ромб–круг; при этом достигалась степень деформации, равная 93% [134]. Прокатка велась в направлении, паралельном оси прессования. Прокатка привела к уменьшению зерна с 300 нм до 150 нм. Оснастка для РКУ и прокатные валки были изготовлены из ферромагнитной инструментальной стали. Равноканальное угловое прессование и прокатку проводили на воздухе за короткое время (продолжительность каждого цикла не превышала 30 с), поэтому окисления или притока примесей в объём образца за счет диффузии практически не было. Кроме того, образцы для измерений вырезали из середины объёма деформированного титана, что исключало попадание в них частиц материала валков. Необходимо отметить, что вырезание образца из середины объёма после равноканального углового прессования не препятствует переносу частиц оснастки в образец, поскольку в процессе прессования идет постоянный перенос поверхности образца, соприкасающегося с оснасткой, внутрь образца. Таким образом, несмотря на предпринятые меры, исключить попадания в парамагнитный образец ферромагнитных примесей нельзя.

Структурную аттестацию образцов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг на микроскопе JEM-100B и методом рентгеновской дифракции в Cu$K\alpha$-излучении с определением уширения дифракционных отражений. Для анализа термической стабильности деформированного титана и структурных превращений в процессе отжига использовали измерение микротвёрдости с нагрузкой 100 г.

Магнитную восприимчивость измеряли по той же методике, которая была использована при изучении магнитной восприимчивости субмикрокристаллических меди и палладия Pd [36–40] и описана ранее (см. также раздел 4.4 и рис. 4.13). Нагрев, отжиг и охлаждение образца проводили непосредственно в установке по измерению восприимчивости. Температура отжига изменялась от 300 до 1043 К через каждые 50 К, выдержка образца при температуре отжига составляла 1 час. Измерения, выполненные непосредственно при температуре отжига, относятся к температурной зависимости восприимчивости и обозначаются далее $\chi(T)$. Измерения восприимчивости, выполненные после отжига и последующего охлаждения до температуры окружающей среды ($\sim$ 300 К), относятся к отжиговой кривой и обозначаются далее $\chi(300, T)$.

Микроструктура полученного субмикрокристаллического титана в поперечном и продольном сечениях показана рис. 6.16. В поперечном сечении зёрна являются равноосными и имеют средний размер 150 нм, а в продольном сечении они вытянуты в направлении прокатки, совпадающем с направлением прессования, и имеют субзёренную структуру.

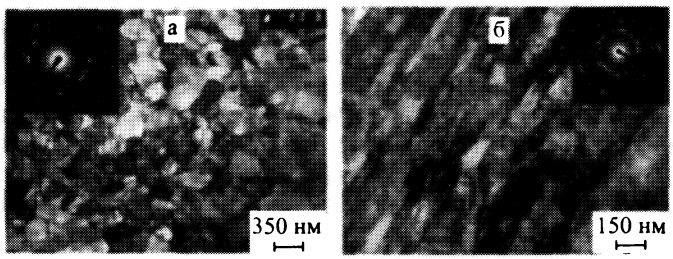


Рис. 6.16. Микроструктура субмикрокристаллического титана, полученного равноканальным угловым прессованием и холодной прокаткой [42]: поперечное (а) и продольное (б) сечения по отношению к оси прокатки. Ось прокатки совпадала с осью прессования и осью прутка

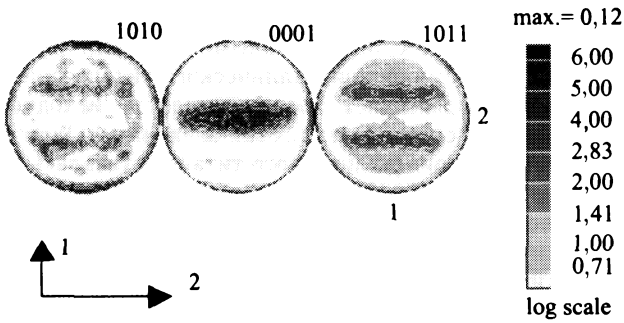


Рис. 6.17. Полюсные фигуры для трёх сечений образца субмикрокристаллического титана [42]: 1 — направление, перпендикулярное направлению прокатки, 2 — направление прокатки. Направления [1 0 $\bar{1}$ 0], [0 0 0 1], [1 0 $\bar{1}$ 1] перпендикулярны плоскости рисунка

Для обоих сечений характерны наличие высоко- и малоугловых границ зёрен, а также повышенная до $10^{14}-10^{15}$м$^{-2}$ плотность решёточных дислокаций. Азимутальное размытие точечных рефлексов на электронограммах свидетельствует о наличии высоких внутренних напряжений. Анализ уширения дифракционных отражений (1 0 $\bar{1}$ 0) и (2 0 $\bar{2}$ 0) показал, что размер областей когерентного рассеяния составляет 70–90 нм, а упругие искажения ($\langle e^2\rangle^{1/2}$) в поперечном сечении составляют 0,23% [135]. Рентгеновское исследование показало также, что в результате деформационной обработки субмикрокристаллический титан обладает заметной кристаллографической текстурой

[136]: базисная плоскость (0 0 0 1) преимущественно располагается в плоскости, параллельной оси прессования (рис. 6.17).

Плотность субмикрокристаллического титана была на 0,2% меньше, чем плотность исходного крупнозернистого титана. Это свидетельствует об отсутствии значительной пористости, характерной для компактных образцов титана, полученных из нанопорошков [137]. Несмотря на большую плотность дислокаций в субмикрокристаллическом титане, можно предположить, что они вносят в образец пренебрежимо малый свободный объём. Растровая и просвечивающая электронная микроскопия подтвердили отсутствие в титане пористости, поэтому его уменьшенная плотность может быть связана либо с увеличением межатомных расстояний вблизи границ зёрен [137], либо с вакансиями и вакансионными кластерами, появившимися в результате интенсивной пластической деформации.

Результаты измерения магнитной восприимчивости образца после первого этапа деформации, т. е. после теплого многоразового равноканального углового прессования показаны на рис. 6.18. В соответствии с результатами просвечивающей электронной микроскопии микроструктура образца была изотропной, форма зёрен близка к сферической, а размер зёрен составлял около 300 нм. Температурная зависимость $\chi(T)$ для исходного титана в изученной области температур хорошо согласуется с литературными данными [138]. Величина восприимчивости субмикрокристаллического титана при комнатной температуре на 5% превышает восприимчивость исходного титана и составляет $3,3 \cdot 10^{-6}$ см^{3}г$^{-1}$. Отжиговая зависимость восприимчивости $\chi(300,\ )$ субмикрокристаллического титана оставалась постоянной вплоть до температуры 673 К, а затем наблюдалось плавное, необратимое уменьшение восприимчивости до значений, соответствующих исходному титану. Аналогичный переход к более низким значениям восприимчивости в интервале температур 673–823 К наблюдался на температурной зависимости восприимчивости $\chi(T)$. В интервале от 300 до 673 К восприимчивость субмикрокристаллического титана превышала восприимчивость исходного титана на одну и ту же величину $0,15 \cdot 10^{-6}$ см^{3}г$^{-1}$. При $T > 823$ К температурные зависимости $\chi(T)$ субмикрокристаллического и исходного титана практически совпадают, т. е. происходил полный возврат значений магнитной восприимчивости.

Другая ситуация наблюдается для магнитной восприимчивости субмикрокристаллического образца после второго этапа пластической деформации — прокатки. Поскольку прокатка привела к анизотропии микроструктуры, для измерений были использованы два образца. Один образец был вырезан вдоль оси прокатки и далее обозначен как smc||-Ti. Другой образец, обозначенный далее как smc⊥-Ti, вырезан поперек оси прокатки. Известно, что магнитная восприимчивость монокристаллического титана имеет анизотропию. Так, вдоль направления (0001) восприимчивость чистого титана при комнатной температуре составляет $3,35 \cdot 10^{-6}$ см^{3}г$^{-1}$, а поперек этого направления $3,07 \cdot 10^{-6}$ см^{3}г$^{-1}$

[139]. Благодаря анизотропии различие в восприимчивости для разных ориентаций образца достигает 9%, т.е. сравнимо с эффектами, наблюдаемыми на субмикрокристаллическом титане. Из сравнения

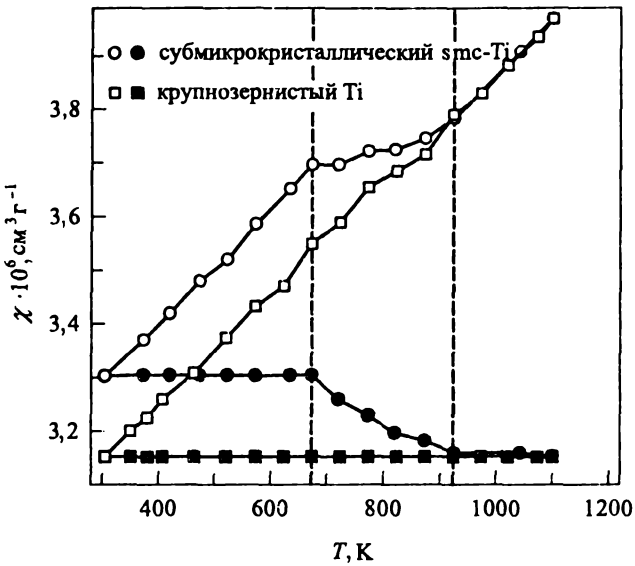


Рис. 6.18. Магнитная восприимчивость исходного и субмикрокристаллического титана [42]: (●, ■) — отжиговая зависимость $\chi(300, \ )$; (○, □) — температурная зависимость $\chi(T)$. Область температур, в которой происходят необратимые процессы структурной релаксации и рекристаллизации, обозначена вертикальными штриховыми линиями

рис. 6.18 и 6.19 видно, что значения восприимчивостей в продольном и поперечном сечении субмикрокристаллического титана больше восприимчивости исходного крупнозернистого титана. Разница между восприимчивостями продольного и поперечного направлений (образцы smc||-Ti и smc⊥-Ti, рис. 6.19) соответствует анизотропии, равной 9%. Это говорит о том, что дополнительный вклад в восприимчивость, возникающий в результате прессования и прокатки, не зависит от кристаллографического направления и анизотропии микроструктуры.

Возврат восприимчивости к значениям χ крупнозернистого титана для образца без прокатки происходит в области температур 670–820 К (рис. 6.18), а для образца с прокаткой в области температур 727–935 К (рис. 6.19). Необходимо отметить, что полного возврата восприимчивости для образца с прокаткой не происходит. Область температур возврата для образцов с прокаткой и без нее смещена к большим значениям по сравнению с температурным интервалом рекристаллизации 573–873 К, определенным по измерениям микротвёрдости (см. рис. 6.5). Это значит, что изменение восприимчивости субмикрокри-

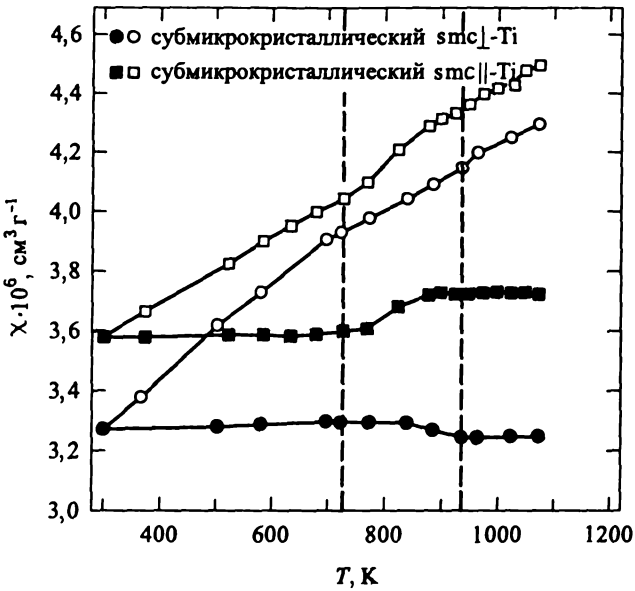


Рис. 6.19. Магнитная восприимчивость субмикрокристаллического титана, вырезанного вдоль (smc||-Ti) и поперек (smc⊥-Ti) оси прокатки: (●, ■) — отжиговая зависимость $\chi(300,\ )$; (○, □) — температурная зависимость $\chi(T)$. Температурная область структурной релаксации и рекристаллизации субмикрокристаллического титана обозначена штриховыми линиями

сталлического титана в результате деформации и отжига связано с рекристаллизацией только косвенно и в большей степени определяется изменением электронной структуры титана.

В принципе возможны два основных механизма повышения магнитной восприимчивости субмикрокристаллического титана — примесный и внутренний.

Примесный механизм может реализоваться за счет внесения ферромагнитных и парамагнитных примесей в процессе пластической деформации. Кроме того, при пластической деформации может произойти выделение или активизация примесей, содержавшихся в исходном Ti, как это происходит в субмикрокристаллической меди [37]. Наблюдаемое повышение восприимчивости субмикрокристаллического титана на 5% нельзя объяснить большим массопереносом парамагнитного вещества из оснастки в образец. Если предположить, что перенесенное вещество обладает в два раза большей парамагнитной восприимчивостью, чем титан, то наблюдаемый рост χ может произойти при переносе в образец 5 масс.% этого вещества. Поскольку отжиг субмикрокристаллического титана без прокатки приводит к исчезновению добавки в восприимчивость без изменения массы образца, то такой примесный механизм можно исключить однозначно. В субмикрокристаллическом титане,

подвергнутом прокатке, не наблюдается исчезновения добавки после отжига. В этом образце наряду с увеличением восприимчивости вследствие изменения структурного состояния появляется также примесный вклад в восприимчивость.

Рассмотрим внутренний механизм повышения восприимчивости. Он не может быть реализован за счет изменения парамагнитного вклада Паули, как это происходит в субмикрокристаллическом палладии [119], поскольку электронный спектр титана не имеет особенностей вблизи уровня Ферми. На отсутствие такого вклада указывает также наклон температурных зависимостей восприимчивости субмикрокристаллических образцов (рис. 6.18, 6.19), который для всех случаев соответствует парамагнитному вкладу Паули чистого недеформированного титана. Согласно [42] наиболее вероятной причиной повышения магнитной восприимчивости после пластической деформации является изменение парамагнетизма Ван-Флека. Парамагнетизм Ван-Флека не зависит от температуры и появляется в результате нарушения симметричности электронных оболочек атомов из-за структурной неоднородности, напряжений и искажений кристаллической решётки. Все эти факторы имеются в титане после пластической деформации. Косвенным подтверждением связи обсуждаемого изменения χ с парамагнетизмом Ван-Флека является возврат восприимчивости при температурах рекристаллизации, когда структурные неоднородности, напряжения и искажения в субмикрокристаллическом титане исчезают.

Большинство работ по изучению магнитных свойств компактных нанокристаллических материалов выполнено на ферромагнитных металлах и сплавах.

Намагниченность насыщения I_s, температура Кюри T_C и коэрцитивная сила H_c компактированного нанокристаллического никеля nc-Ni ($D = 10$ нм) и монокристалла Ni были изучены в работе [140]. Магнитные измерения проводили при температуре от 5 до 680 К в поле с индукцией до 5,5 Тл. При $T < 300$ К намагниченность nc-Ni была меньше, чем I_s монокристалла. Измерение температурной зависимости намагниченности nc-Ni в поле 0,017 Тл показало, что при температуре 510–545 К намагниченность резко уменьшается на $\sim 20\%$. Авторы работы [140] предположили, что это уменьшение связано с переходом ферромагнетик-парамагнетик в веществе границ раздела и поэтому для зернограничной фазы nc-Ni температура Кюри $T_C = 545$ К. Дальнейший нагрев nc-Ni, сопровождающийся ростом зёрен от 15 до 48 нм, приводил к уменьшению и полному исчезновению намагниченности при температуре Кюри 630 К, соответствующей T_C крупнозернистого никеля. При охлаждении от 650 до 450 К переход в ферромагнитное состояние происходит при 630 К и далее намагниченность плавно возрастает без каких-либо особенностей; значения намагниченности при охлаждении более высокие, чем при нагреве nc-Ni. Согласно [140] для $T = 0$ К намагниченность nc-Ni составляет $0,52\mu_B$ на атом в отличие от крупнозернистого никеля, для которого $I_s(0) = 0,6\mu_B$ атом$^{-1}$.

Коэрцитивная сила H_c nc-Ni в области температур 100–300 K не менялась и составляла ~ 10 Э. Самым необычным результатом [140] является уменьшение температуры Кюри nc-Ni, поэтому позднее [141] та же группа авторов вновь исследовала магнитные свойства nc-Ni, обратив внимание на примесь кислорода. Они обнаружили, что наблюдавшееся ранее необычное уменьшение намагниченности nc-Ni при 510–545 K является следствием наличия примесного кислорода, поэтому нет никаких оснований говорить об изменении температуры Кюри нанокристаллического никеля. Действительно, грубая оценка показывает, что каждый примесный атом кислорода снижает магнитный момент частицы Ni на величину, соответствующую магнитному моменту одного атома кристаллического никеля.

Об уменьшении T_C nc-Ni ($D = 70-100$ нм) на 30–40 K по сравнению с обычным крупнозернистым никелем сообщали авторы работы [93]. Этот результат был получен методом сканирующей калориметрии и измерением температурной зависимости намагниченности насыщения. Измерения зависимости $I_s(T)$ обнаружили, что при 300 K намагниченность nc-Ni ($D = 100$ нм) на $\sim 10\%$ меньше, чем I_s крупнозернистого ($D \approx 1$ мкм) никеля. Компактные образцы nc-Ni были получены в [93] прессованием нанопорошка на воздухе и, конечно, содержали большое количество кислорода. Учитывая высокую чувствительность магнитных свойств никеля к примеси кислорода [142] и результаты работы [141], можно полагать, что наблюдавшиеся в [93] эффекты непосредственно не связаны с наносостоянием никеля, а являются следствием загрязнения нанокристаллического никеля кислородом.

Небольшое ($\sim 3\%$) уменьшение намагниченности субмикрокристаллического Ni, полученного методом кручения под квазигидростатическим давлением, отмечено в работе [143]. Размер зёрен субмикрокристаллического Ni предполагали равным 100–200 нм. Температурные зависимости восприимчивости $\chi(T)$ образцов субмикрокристаллического Ni имели вид, характерный для ферромагнетиков. При первоначальном нагреве пластически деформированных образцов Ni уменьшение восприимчивости при подходе к температуре Кюри происходило плавно, а в хорошо отожжённых образцах субмикрокристаллического Ni при подходе к T_C наблюдался резкий спад χ — такой же, как для недеформированного никеля в области перехода ферромагнетик-парамагнетик. Восприимчивость деформированного Ni в результате последовательных отжигов увеличивалась до значений χ, соответствующих исходному недеформированному никелю. Наблюдаемые аномалии магнитных свойств субмикрокристаллического Ni авторы [143] объяснили тем, что часть наиболее мелких кристаллитов субмикрокристаллического Ni находится в суперпарамагнитном состоянии. В этом случае субмикрокристаллический Ni следует рассматривать как гетерогенный материал, восприимчивость которого является суперпозицией восприимчивостей ферромагнитной и суперпарамагнитной составляющих.

Предложенное в работе [143] объяснение выглядит достаточно сомнительным. Авторы [143] предположили, что границы зёрен находятся в аморфном состоянии и образуют вокруг зёрен Ni парамагнитную оболочку, изолирующую зёрна друг от друга. Однако многочисленные экспериментальные результаты показывают, что границы раздела даже в материалах с гораздо меньшим размером зёрен сохраняют кристаллическую структуру (см. раздел 5). Кроме того, аморфный Ni находится в парамагнитном состоянии только при $T > 530$ K и едва ли может быть хорошим магнитным изолятором при средней ширине границ 3 нм. Суперпарамагнитное поведение Ni может наблюдаться на частицах размером менее 10–15 нм [144] (см. также раздел 4.4). В субмикрокристаллическом Ni со средним размером зёрен более 100 нм доля зёрен с $D < 10$ нм пренебрежимо мала. В [141] показано, что после отжига нанокристаллического Ni, содержащего примесь кислорода, его намагниченность увеличивается. Сопоставление результатов работы [141] с данными работы [143] о характере изменения магнитной восприимчивости субмикрокристаллического Ni после нескольких последовательных отжигов позволяет предположить, что наблюдавшиеся в работе [143] эффекты связаны с наличием в субмикрокристаллическом Ni примесного кислорода. Загрязнение никеля кислородом могло произойти во время пластической деформации, проводившейся на воздухе.

Изучение температурной зависимости коэрцитивной силы H_c сплавов Ni–Cu [145] показало, что интенсивная пластическая деформация не влияет на температуру Кюри никеля, тогда как коэрцитивная сила H_c субмикрокристаллических сплава Ni–Cu и Ni в несколько раз больше, чем H_c исходного сплава и крупнозернистого никеля.

Исследования микроструктуры и магнитного гистерезиса субмикрокристаллических Ni и Co [146, 147] подтверждают, что коэрцитивная сила пластически деформированных ферромагнетиков в несколько раз выше, чем H_c исходных металлов. В работе [146] показано, что отжиг субмикрокристаллического Ni при $T \leqslant 470$ K приводит к уменьшению коэрцитивной силы при практически неизменном размере зёрен. Отжиг при более высоких температурах сопровождается одновременным уменьшением H_c и увеличением размера зёрен. Из этого следует, что повышенная коэрцитивная сила субмикрокристаллических металлов и сплавов в равной степени обусловлена напряженным неравновесным состоянием границ раздела, с одной стороны, и малым размером зёрен, с другой стороны. Релаксация границ раздела в результате отжига или рост зёрен уменьшают H_c.

В работе [148] для изучения структуры границ раздела в nc-Fe ($D = 10–15$ нм) были использованы методы магнитного последействия (after-effect) и магнитного насыщения. Магнитное последействие представляет собой временную зависимость магнитной восприимчивости после размагничивания. Отжиг nc-Fe при $T = 350–500$ K приводил к необратимым изменениям спектра магнитного последействия;

одновременно с этим наблюдалась временная зависимость магнитного последействия. Согласно [148] подобные изменения обусловлены переориентацией атомов, связанной с уменьшением свободных объёмов в границах раздела. После отжига nc-Fe при 600 K магнитный момент, приходящийся на один атом железа при температуре 5 K, увеличился с $2,0\mu_B$ до $2,2\mu_B$, т.е. до значения, соответствующего обычному крупнозернистому α-Fe. Это означает, что в nc-Fe локальное распределение атомов в границах раздела несколько отличается от такового в крупнозернистом железе.

В последнее десятилетие особый интерес вызывают ферромагнитные аморфные сплавы (металлические стекла) на основе Fe с добавками Nb, Cu, Si, B, на основе Co или Fe-Co с добавками Si и B, сплавы систем Fe–M–C, Co–M–C, Ni–M–C (M–Zr, Hf, Nb, Ta). Путем кристаллизации таких аморфных материалов получают нанокристаллические сплавы с размером зерна 8–20 нм, обладающие уникальными магнитными свойствами. Изменения структуры и свойств этих и других металлических сплавов, связанные с переходом из аморфного в нанокристаллическое состояние, рассмотрены, в частности, в работе [149]. Кристаллизация аморфных сплавов осуществляется при малой подвижности атомов, что в большей степени благоприятствует образованию кристаллитов, чем их росту, т.е. способствует формированию нанокристаллической структуры.

Наиболее известны нанокристаллические сплавы $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ системы Fe–Cu–Nb–Si–B, называемые "finemet". Эти сплавы являются мягкими магнитными материалами с очень малой коэрцитивной силой, близкой к H_c аморфных сплавов на основе кобальта, и высоким магнитным насыщением, сравнимым с таковым в аморфных сплавах на основе Fe [24, 150].

Развитие наноструктуры в аморфном сплаве предполагает сочетание высокой скорости образования центров кристаллизации и малой скорости их роста. В сплавах системы Fe–Cu–Nb–Si–B наличие Cu способствует увеличению числа центров кристаллизации и их равномерному распределению в объёме, Nb замедляет рост зёрен, а Si способствует образованию ОЦК фазы α-Fe(Si). Отжиг аморфного сплава при 740–820 K вызывает выделение кристаллитов упорядоченного твёрдого раствора α-Fe(Si) размером 10–15 нм с содержанием Si до 13–19 ат.%; кристаллиты α-Fe(Si) разделены тонким слоем аморфной фазы (рис. 6.20) [150, 151]. Наличие меди снижает энергию активации кристаллизации и облегчает зарождение ОЦК фазы α-Fe(Si) [152]. Кристаллизация при более высокой температуре отжига ведет к образованию боридных фаз. Выделение тех или иных фаз зависит от соотношения между температурой и временем отжига: количество ОЦК фазы растёт, а аморфной фазы — уменьшается при увеличении температуры и времени отжига. Наибольшими магнитной проницаемостью μ_p и магнитным насыщением обладают сплавы с высоким содержанием ОЦК фазы, получаемые отжигом при 780–820 K в течение 1 часа.

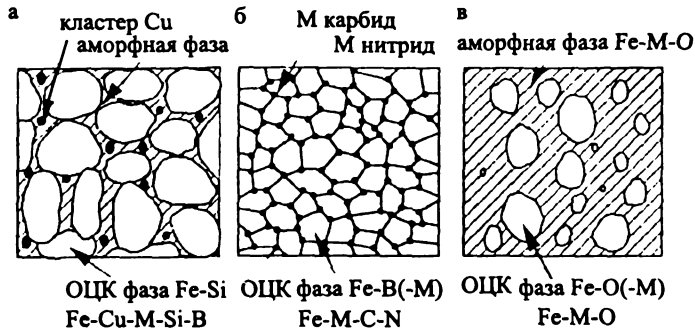


Рис. 6.20. Схематическое изображение микроструктуры типичных нанокристаллических мягких магнитных сплавов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния [150]

В обычных ферромагнитных сплавах рост зёрен приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Согласно работе [150] для нанокристаллических сплавов систем Fe–Cu–M–Si–B (M — это Nb, Ta, W, Mo, Zr, V) коэрцитивная сила пропорциональна квадрату размера зерна, т.е. $H_c \sim D^2$. Сплав $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ со средним размером зёрен $\sim$ 10 нм имеет очень малую коэрцитивную силу $H_c \approx 0,5$ А·м$^{-1}$. Высокая чувствительность магнитной проницаемости, коэрцитивной силы, намагниченности насыщения, магнитострикции и других магнитных характеристик этих сплавов к их микроструктуре явилась причиной активных исследований условий кристаллизации аморфных сплавов [151–162].

В работах [25, 163] показано, что предварительная деформация ($\sim$ $\sim$ 6%) прокаткой ленты аморфного сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ с последующим часовым отжигом при 813–820 К дополнительно уменьшает зёрна от 8–10 до 4–6 нм. Низкотемпературный отжиг сплава при 723 К в течение 1 часа и последующий кратковременный отжиг при 923 К в течение 10 с привел к получению нанокристаллической структуры с размером зёрен 4–5 нм. Фазовый состав сплавов, полученных этими способами, был тот же, как после обычной кристаллизации при 810–820 К.

В настоящее время известны и другие магнитомягкие нанокристаллические сплавы, получаемые кристаллизацией аморфных сплавов. Сплавы Fe–M–C, Fe–M–B, Fe–M–N и Fe–M–O (M — это Zr, Hf, Nb, Ta, Ti) (рис. 6.20) при среднем размере зёрен 10 нм имеют намагниченность насыщения 1,5–1,7 Т, проницаемость $\mu_p = 4000–5000$ и малую ($< 10^{-6}$) величину магнитострикции [150, 164–166].

Исследование нанокристаллических сплавов Fe–M–B (M — это Zr, Hf, Nb) [167] показало, что их магнитные свойства можно значительно улучшить, если увеличить скорость нагрева до температуры, при которой проводится кристаллизационный отжиг. Так, магнитная

проницаемость μ_p сплава $Fe_{90}Nb_7B_3$, отожжённого для кристаллизации при 923 К в течение 1 часа, составляла 2400 и 29000 при скорости нагрева 0,008 и 3,3 К·с$^{-1}$, соответственно; коэрцитивная сила сплава при тех же скоростях нагрева была равна 20 и 5 А·м$^{-1}$, соответственно. Высокая скорость нагрева позволяла получать более узкое распределение зёрен выделяющейся тонкодисперсной ОЦК фазы по размеру и уменьшить средний размер зерна: при скорости нагрева 0,042 К·с$^{-1}$ средний размер зерна ОЦК фазы был 19,8 нм, а при скорости нагрева 3,3 К·с$^{-1}$ — уже 13,3 нм. Коэрцитивная сила H_c нанокристаллических сплавов $Fe_{78-93}M_{5-11}B_{2-11}$ (M — Zr, Hf, Nb) в области размера зёрен $D < 35$ нм была пропорциональна $D^{5/2}$ и быстро увеличивалась с увеличением размера зерна; при $35 \leqslant D \leqslant 100$ нм коэрцитивная сила $H_c \approx$ $\approx 1200-1300$ А·м$^{-1}$ и не зависила от размера зерна. Введение в сплавы Fe–M–B малых легирующих добавок позволяло дополнительно улучшить магнитные свойства [167]. Например, магнитная проницаемость сплава $Fe_{84}Nb_7B_9$, отожжённого при 923 К в течение 1 часа со скоростью нагрева 3,3 К·с$^{-1}$, составляла $\sim$ 34000; введение в этот сплав небольшого количества галлия Ga и кристаллизация в таких же условиях позволили получить нанокристаллический сплав $Fe_{83}Nb_7B_9Ga_1$ с магнитной проницаемостью 38000 при частоте 1 кГц.

Мягкие магнитные сплавы систем Fe–Cu–Nb–Si–B и Fe–M–B (где M — Zr, Hf, Nb или Ta), получаемые быстрой закалкой в виде ленты, неустойчивы при высокой температуре. Между тем в ряде случаев, например, для использования в записывающих магнитных головках, требуются тонкоплёночные мягкие магнитные материалы, имеющие термическую стабильность, достаточную, чтобы сохранить свои свойства в процессе высокотемпературного соединения с подложкой. Этим требованиям отвечают наноструктурные композитные материалы систем Fe–M–C, Co–M–C и Ni–M–C (M — переходный металл IV или V группы) [149, 165, 168]. Пленки аморфных сплавов наносят распылением и затем кристаллизуют при $\sim$700 К. В результате получают нанокристаллическую металлическую матрицу с зёрнами Fe размером $\sim$ 10 нм, в которой (главным образом, в тройных стыках зёрен) распределены наночастицы карбида MC размером $\sim$ 1–4 нм [169]. Наиболее изученной является система Fe–Ta–C, сплавы которой имеют высокую термическую стабильность и могут сохранять нанокристаллическую структуру до температуры 1000 К. Для сравнения можно напомнить, что в нанокристаллическом Ni, не содержащем карбида, рост зёрен начинается уже при $\sim$ 350 К [170]. Повышенная термическая стабильность наноструктуры обусловлена сцеплением границ зёрен α-Fe с наночастицами карбида тантала TaC. При кристаллизации сплавов Fe–Ta–C сначала образуются кристаллиты α-Fe, в процессе роста которых тантал Ta и углерод C выделяются из них в аморфную фазу и образуют (при эквиатомном соотношении) дисперсные наноразмерные выделения стехиометрического карбида TaC. В случае, если имеется избыток тантала или углерода, могут образовываться другие соединения.

Согласно работе [171] наилучшие мягкие магнитные свойства имеет сплав $Fe_{81,4}Ta_{8,3}C_{10,3}$.

Кристаллизация аморфных сплавов позволяет получать не только магнитомягкие, но и магнитожёсткие нанокристаллические материалы с высокой коэрцитивной силой. В работе [163] показано, что отжиг в течение 1 часа при 823 К аморфных мягких магнитных ($H_c \leqslant 40 А\cdot м^{-1}$) сплавов $Fe_{81}Si_7B_{12}$, $Fe_{60}Cr_{18}Ni_7Si_xB_{15-x}$ ($x = 3$ или 5) привел к увеличению H_c в 125–700 раз. Кристаллизация при 873 К в течение 1 часа или быстрая кристаллизация в течение 10 с при 923 К аморфного мягкого магнитного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ с $H_c < 1 А\cdot м^{-1}$ позволяют получить нанокристаллические сплавы с размером зёрен 50–200 нм и $H_c = 3200 А\cdot м^{-1}$ или же со средним размером зёрен 15–50 нм, $H_c = 8800$ А/м и повышенной остаточной намагниченностью, соответственно [23, 172]. Увеличение коэрцитивной силы связано с выделением тонкодисперсных кристаллических фаз, из которых наиболее высококоэрцитивной является кубическая фаза α-Co. Высококоэрцитивное состояние сплава, полученного быстрой кристаллизацией, термически стабильно и сохраняется неизменным после отжига при 673 К. Согласно работам [23, 172] повышение коэрцитивной силы быстро закристаллизованного сплава по сравнению с медленно закристаллизованным сплавом является следствием выделения анизотропных однодоменных частиц ОЦК α-Fe с большой намагниченностью насыщения, с одной стороны, и уменьшения размера зёрен α-Co, с другой стороны. Увеличение остаточной намагниченности нанокристаллического сплава может быть вызвано обменным взаимодействием между магнитными моментами зёрен, размер которых меньше ширины междоменной границы.

Литература к главе 6

1. *Гусев А. И.* Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55–83.

2. *Андриевский Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления. // ФММ. 1999. Т. 88. № 1. С. 50–73;

Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства. // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 91–112.

3. *Hall E. O.* The deformation and aging of mild steel. II. Characteristics of the Lüders deformation. Phys. Soc. (London) 1951. V. B64, part 9 (381B). P. 742-747; The deformation and aging of mild steel. III. Discussion of results. // Proc. Phys. Soc. (London) 1951. V. B64, part 9 (381B). P. 747–753

4. *Petch N. J.* The cleavage strength of polycrystals. // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 174. № 1. P. 25–28.

5. *Tabor D.* The Hardness of Metals. – London: Oxford University Press, 1951. – 175 p.

6. *Coble R. L.* A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. // Appl. Phys. 1963. V. 34. № 6. P. 1679–1682.

7. *Chokshi A. H., Rosen A., Karch J., Gleiter H.* On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. // Scripta Metall. 1989. V. 23. № 10. P. 1679–1683.

8. *Lu K., Wei W. D., Wang J. T.* Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni–P alloy. // Scripta Metall. Mater. 1990. V. 24. № 12. P. 2319–2323.

9. *Christman T., Jain M.* Processing and consolidation of bulk nanocrystalline titanium aluminide. // Scripta Metall. Mater. 1991. V. 25. № 4. P. 767–772.

10. *Chang H., Hofler H. J., Altstetter C. J., Averback R. S.* Synthesis, processing and properties of nanophase titanium aluminide TiAl. // Scripta Metall.Mater. 1991. V. 25. № 5. P. 1161–1166.

11. *Kim K., Okazaki K.* Nanocrystalline consolidation of MA powders by EDC. // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 88–90. P. 553–560.

12. *Neiman G. W., Weertman J. R., Siegel R W.* Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd. // J. Mater. Res. 1991. V. 6. № 5. P. 1012–1027.

13. *Jang J. S. C., Koch C. C.* The Hall–Petch relationshiop in nanocrystalline iron produced by ball milling. // Scripta Metall. Mater. 1990. V. 24. № 8. P. 1599–1604.

14. *Ganapathi S. K., Aindow M., Fraser H. L., Rigney D. A.* A comparative study of the nanocrystalline material produced by sliding wear and inert gas condensation. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1991. V. 206. P. 593–598.

15. *Hughes D., Smith S. D., Pande C. S. et al.* Hall–Petch strenghening for the microhardness of twelve nanometer grain diameter electrode-posited nickel. // Scripta Metall. 1986. V. 20. № 1. P. 93–97.

16. *Fougere G. E., Weertman J. R., Siegel R W.* On the hardening and softening of nanocrystalline materials. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 3. № 1–3. P. 379–384.

17. *Siegel R W., Fougere G. E.* Mechanical properties of nanophase metals. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 205–216.

18. *Suryanarayana C., Mukhopadhyay D., Patankar S. N., Froes F. H.* Grain size effects in nanocrystalline materials. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 8. P. 2114–2118.

19. *Hahn H., Padmanabhan K. A.* Mechanical response of nanostructured materials. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 191–200.

20. *Сегал В. М.* Методы исследования напряжённо-деформированного состояния в процессах пластического формоизменения. // Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Минск: Физико-техн. инс-т АН БССР, 1974. – 30 с.

21. *Valiev R. Z., Chmelik R., Bordeaux F. et al.* The Hall–Petch relation in submicrograined Al–1.5% Mg alloy. // Scripta Metall. Mater. 1992. V. 27. № 7. P. 855–860.

22. *Kwarciak J., Pajak L., Lelatko J.* Crystallization kinetics of iron-cobalt-silicon-boron $(Fe,Co)_{78}Si_9B_{13}$ glasses. // Ztschr. Metallkunde. 1988. Bd. 79. № 11. S. 712–715.

23. *Noskova N. I., Ponomareva E. G., Lukshina V. A., Potapov A. P.* Effect of rapid crystallization on the properties of $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 969–972.

24. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* New iron-based soft-magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 10, part 2. P. 6044–6046.

25. *Носкова Н. И., Пономарёва Е. Т.* Структура, прочность и пластичность нанофазного сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$. I. Структура. // ФММ. 1996. Т. 82. №5. С. 163–171.

26. *Носкова Н. И., Пономарёва Е. Т., Мышляев М. М.* Строение нанофаз и границ раздела в нанокристаллическом многофазном сплаве $Fe_{73}Ni_{0,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ и в нанокристаллической меди. // ФММ. 1997. Т. 83. №5. С. 73–79.

27. *Носкова Н. И., Пономарёва Е. Т., Кузнецов В. Н., и др.* Кристаллизация аморфного сплава Pd–Cu–Si в условиях ползучести. // ФММ. 1994. Т. 77. №5. С. 89–94.

28. *Носкова Н. И., Пономарёва Е. Т., Перетурина И. А., Кузнецов В. Н.* Прочность и пластичность сплава Pd–Cu–Si в аморфном и нанокристаллическом состояниях. // ФММ. 1996. Т. 81. №1. С. 163–170.

29. *Yamasaki T., Schloßmacher P., Ehrlich K., Ogino Y.* Nanocrystallization and mechanical properties of an amorphous electrodeposited $Ni_{75}W_{25}$ alloy. // Mater. Sci. Forum. 1998. V. 269–272. P. 975–980.

30. *Inoue A., Kimura H. M., Sasamori K., Masumoto T.* Structure and mechanical strength of Al–V–Fe melt-spun ribbons containing high volume fraction of nanoscale amorphous particles. // Nanostruct. Mater. 1996. V. 7. №3. P. 363–382.

31. *Ray R.* High strength microcrystalline alloys prepared by devitrification of metallic glass. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. №10. P. 2924–2927.

32. *Das S. K., Okazaki K., Adam C. M.* Applications of rapid solidification processing to high-temperature alloy design. // High Temperature Alloys — Theory and Design / Ed. *J. O. Stiegler.* – Warrendale: TMS, 1985. P. 451–471.

33. *Arnberg L., Larsson E., Savage S. et al.* New heat-resistant tool materials produced from devitrified amorphous Fe–Cr–Mo–C–B and Fe–Cr–Mo–C–V powders. // Mater. Sci. Engineer. A. 1991. V. A133. P. 288–291.

34. *Inoue A., Shibata T., Masumoto T.* Increase in mechanical strength of Ni–Si–B amorphous alloys by dispersion of nanoscale fcc-Ni particles. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1992. V. 33. №5. P. 491–496.

35. *Ахмадеев Н. А., Валиев Р. З., Копылов В. И., Мулюков Р. Р.* Формирование субмикрозернистой структуры в меди и никеле с использованием интенсивного сдвигового деформирования. // Металлы. 1992. №5. С. 96–101.

36. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З., Мулюков Р. Р.* Примесный суперпарамагнетизм в пластически деформированной меди. // Докл. РАН., 1996. Т. 347. №6. С. 750–754.

37. *Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I.* Iron nanopatricles in severe-plastic-deformed copper. // J. Nanoparticle Research. 1999. V. 1. №4. P. 485–490.

38. *Rempel A. A., Nazarova S. Z., Gusev A. I.* Intrinsic and extrinsic defects in palladium and copper after severe plastic deformation. // Структура и свойства нанокристаллических материалов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 265–278.

39. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Мулюков Р. Р., Амирханов Н. М.* Микроструктура и свойства палладия, подвергнутого интенсивной пластической деформации. // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18. №7. С. 14–22.

40. *Rempel A. A., Gusev A. I.* Magnetic susceptibility of palladium subjected to severe plastic deformation. // Phys. Stat. Sol. (b). 1996. V. 196. №1. P. 251–260.

41. *Rempel A. A., Gusev A. I., Mulyukov R. R., Amirkhanov N. M.* Microstructure, microhardness and magnetic susceptibility of submicrocrystalline palladium. // Nanostruct. Mater. 1996. V. 7. №6. P. 667–674.

42. *Столяров В. В., Назарова С. З., Кильмаметов А. А., Ремпель А. А., Гусев А. И.* Особенности структуры и магнитная восприимчивость ультрамелкозернистого титана, полученного равноканальным угловым прессованием с последующей прокаткой. // Проблемы нанокристаллических материалов. / Под ред. *В. В. Устинова и Н. И. Носковой.* – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 409–419.

43. *Иванько А. А.* Твёрдость. – Киев: Наукова думка. 1968. – 128 с.

44. *Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K.* High-resolution electron microscopy of interfaces in nanocrystalline materials. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №1-4. P. 115–124.

45. *Kizuka T., Nakagami Y., Ohata T. et al.* Structure and thermal stability of nanocrystalline silver studied by transmission electron microscopy and positron annihilation spectroscopy. // Philosoph. Mag. A. 1994. V. 69. №3. P. 551–563.

46. *He L., Ma E.* Processing and microhardness of bulk Cu–Fe nanocomposites. // Nanostruct. Mater. 1996. V. 7. №3. P. 327–340.

47. *Haubold T., Gertsman V.* On the structure and properties of nanostructured copper–tungsten alloys. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. №4. P. 303–312.

48. *Holtz R. L., Provenzano V.* Enhanced microhardness of copper–niobium nanocomposites. // Nanostruct. Mater. 1994. V. 4. №2. P. 241–254.

49. *Lu K., Sui M. L.* An explanation to the abnormal Hall–Petch relation in nanocrystalline materials. // Scripta Metall. Mater. 1993. V. 28. №12. P. 1465–1470.

50. *Christman T.* Grain Boundary strengthening exponent in conventional and ultrafine microstructures. // Scripta Metall. Mater. 1993. V. 28. №12. P. 1495–1500.

51. *Carsley J. E., Ning J., Milligan W. W. et al.* A simple, mixtures-based model for the grain size dependence of strength in nanophase metals. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 5. №4. P. 441–448.

52. *Gleiter H.* Nanocrystalline materials. // Progr. Mater. Sci. 1989. V. 33. №4. P. 223–315.

53. *Masumura R. A., Hazzledine P. M., Pande C. S.* Yield stress of fine grained materials. // Acta Mater. 1998. V. 46. №13. P. 4527–4534.

54. *Ахмадеев Н. А., Валиев Р. З., Кобелев Н. П., Мулюков Р. Р., Сойфер Я. М.* Упругие свойства меди с субмикрокристаллической структурой. // ФТТ. 1992. Т. 34. №10. С. 3155–3160.

55. *Korn D., Morsch A., Birringer R. et al.* Measurements of the elastic constants, the specific heat, and the entropy of grain boundaries by means of ultrafine grained materials. // J. de Physique — Colloque C5. 1988. V. 49, Suppl. №5. P. C5-769–C5-779.

56. *Lu K., Wang J. T., Wei W. D.* Thermal expansion and specific heat capacity of nanocrystalline Ni–P alloy. // Scripta Metal. Mater. 1991. V. 25. №3. P. 619–623.

57. *Inoue A., Kimura H.M., Sasamori K., Masumoto T.* Ultrahigh strength of rapidly solidified $Al_{68-x}Cr_3Ce_1Co_x$ (x = 1; 1,5 and 2 %) alloys containing an icosahedral phase as a main component. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1994. V. 35. №2. P. 85–94.

58. *Agnew S.R., Weertman J.R.* The influence of texture on the elastic properties of ultrafine-grain copper. // Mater. Sci. Engineer. A. 1998. V. 242. № 1–2. P. 174–180.

59. *Глезер А.М., Молотилов Б.В.* Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 208 с.

60. *Phillpot S.R., Wolf D., Gleiter H.* Molecular-dynamics study of the synthesis and characterization of a fully dense, three-dimensional nanocrystalline material. // Appl. Phys. 1995. V. 78. №2. P. 847–861.

61. *Лебедев А.Б., Буренков Ю.А., Копылов В.И. и др.* Возврат модуля Юнга при отжиге поликристаллов меди с ультрамелким зерном. // ФТТ. 1996. Т. 38. №6. С. 1775–1783.

62. *Lebedev A.B., Pulnev S.A., Kopylov V.I. et al.* Thermal stability of submicrocrystalline copper and Cu: ZrO_2 composite. // Scripta Mater. 1996. V. 35. №9. P. 1077–1081.

63. *Valiev R.Z., Krasilnikov N.A., Tsenev N.K.* Plastic deformation of alloys with submicron-grain structure. // Mater. Sci. Engineer. A. 1991. V. 137. P. 35–40.

64. *Носкова Н.И., Пономарёва Е.Т., Перетурина И.А.* Структура, прочность и пластичность нанофазного сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$. II. Прочность и пластичность. // ФММ. 1996. Т. 82. №6. С. 116–121.

65. *Mulyukov R.R., Akhmadeev N.A., Mikhailov S.B., Valiev R.Z.* Strain amplitude dependence of internal friction and strength of submicrometer-grained copper. // Mater. Sci. Engineer. A. 1993. V. 171. P. 143–149.

66. *Akhmadeev N.A., Kobelev N.P., Mulyukov R.R., Soifer Ya.M., Valiev R.Z.* The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure. // Acta Metall. Mater. 1993. V. 41. №4. P. 1041–1046.

67. *Мулюков Р.Р., Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З. и др.* Амплитудная зависимость внутреннего трения и прочность субмикрокристаллической меди. // Металлофизика. 1993. Т. 15. №1. С. 50–59.

68. *Mulyukov R.R., Schaefer H.-E., Weller M., Salimonenko D.A.* Internal friction and superplasticity of submicrocrystalline metals. // Mater. Sci. Forum. 1994. V. 170–172. P. 159–164.

69. *Mulyukov R.R., Weller M., Valiev R.Z. et al.* Internal friction and shear modulus in submicrograined Cu. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 577–580.

70. *Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р.* Структура и свойства металлических материалов с субмикрокристаллической структурой. // ФММ. 1992. Т. 73. №4. С. 70–86.

71. *Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R.* Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation. // Mater. Sci. Engineer. A. 1993. V. 168. P. 141–148.

72. *Hellstern E., Fecht H.J., F. Zhu., Johnson W.L.* Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu. // Appl. Phys. 1989. V. 65. №1. P. 305–310.

73. *Mulyukov R.R., Mikhailov S.B., Zaripova R.G., Salimonenko D.A.* Damping properties of 18Cr–10Ni stainless steel with submicrocrystalline structure. // Mater. Res. Bull. 1996. V.31. №6. P.639–645.

74. *Mulyukov R.R., Mikhailov S.B., Zaripova R.G., Salimonenko D.A.* The amplitude dependence of damping of 18–10 type stainless steel with submicrocrystalline structure. // Mater. Sci. Forum. 1996. V.225–227. P.787–792.

75. *Wakai F.* Superplasticity of ceramics. // Ceramics Today — Tomorrow's Ceramics. (Mater. Sci. Monogr. 1991. V.66A, part A). / Ed. *P. Vincenzini.* – Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1991. – P.61–76.

76. *Pearson C.E.* The viscous properties of extruded eutectic alloys of lead-tin and bismuth-tin. // J. Inst. Metals. 1934. V.54. №1. P.111–124.

77. *Wakai F., Sakagushi S., Matsuno Y.* Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. // Advanced Ceram. Mater. 1986. V.1. №3. P.259–263.

78. *Wakai F., Kodama S., Sakagushi S. et al.* A superplastic covalent crystal composite. // Nature 1990. V.344. №6265. P.421–423.

79. *Sherby O.D., Ruano O.A.* Synthesis and characteristics of superplastic alloys. // Superplastic Forming of Structural Alloys. / Eds. *N.E. Paton, C.H. Hamilton.* – Warrendale: The Metall. Soc. of AIME, 1982. – P.241–254.

80. *Wang J.G., Raj R.* Influence of hydrostatic pressure and humidity on superplastic ductility of the β-spodumene glass-ceramics. // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. V.67. №6. P.385–390.

81. *Karch J., Birringer R., Gleiter H.* Ceramics ductile at low temperatures. // Nature 1987. V.330. №6148. P.556–558.

82. *Наймарк О.Б.* Нанокристаллическое состояние как топологический переход в ансамбле зернограничных дефектов. // ФММ. 1997. Т.84. №4. С.5–21.

83. *Кривцов А.М., Морозов Н.Ф.* Аномалии механических характеристик наноразмерных объектов. // Докл. РАН., 2001. Т.381. №3. С.345–347.

84. *Ru C.Q.* Effective bending stiffness of carbon nanotubes. // Phys. Rev. B. 2000. V.62. №15. P.9973–9976.

85. *Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф.* Особенности расчёта изгибной жёсткости нанокристаллов. // Докл. РАН., 2002. Т.385. №4. С.494–496.

86. *Rupp J., Birringer R.* Enhanced specific-heat-capacity (c_p) measurements (150–300 K) of nanometer-sized crystalline materials. // Phys. Rev. B. 1987. V.36. №15. P.7888–7890.

87. *Tschope A., Birringer R.* On the origin of enhanced specific heat in nanocrystalline platinum. // Phil. Mag. B V.68. №2. P.223–229.

88. *Mutschele T., Kirchheim R.* Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium. // Scripta Met. 1987. V.21. №2. P.135–140.

89. *Stuhr U., Wipf H., Udovic T.J. et al.* Inelastic neutron scattering study of hydrogen in nanocrystalline Pd. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №5–8. P.555.

90. *Eastmen J.A., Thompson L.J., Kestel B.J.* Narrowing of the palladium-hydrogen miscibility gap in nanocrystalline palladium. // Phys. Rev. B. 1993. V.48. №1. P.84–92.

91. *Novotny V., Meincke P.P.M., Watson J.H.P.* Effect of size and surface on the specific heat of small lead particles. // Phys. Rev. Lett. 1972. V.28. №14. P.901–903.

92. *Trampenau J., Bauszus K., Petry W., Herr U.* Vibrational behavior of nanocrystalline Ni. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 551–554.

93. *Валиев Р. З., Мулюков Р. Р., Мулюков Х. Я. и др.* Температура Кюри и намагниченность насыщения никеля с субмикрозернистой структурой. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 1. С. 78–81.

94. *Sun N. X., Lu K.* Heat capacity comparison among the nanocrystalline, amorphous and coarse-grained polycrystalline states in elemental selenium. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 9. P. 6058–6061.

95. *Lu K., Lück R., Predel B.* Investigation of the heat capacities of Ni-20%P in different states. // Z. Metallkunde. 1993. Bd. 84. № 11. S. 740–743.

96. *Zhao Y. H., Lu K.* Grain size dependence of thermal properties of nanocrystalline elemental selenium studied by means of X-ray diffraction. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 22. P. 14330–14337.

97. *Wang J., Wolf D., Phillpot S. R., Gleiter H.* Phonon-induced anomalous specific heat of a model nanocrystal by computer simulation. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 747–750.

98. *Pirc R., Holz A.* Specific heat of nanostructured materials. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 755–758.

99. *Birringer R., Gleiter H.* Nanocrystalline materials. // Encyclopedia of Material Science and Engineering. Suppl. Vol. 1. / Ed. *R. W. Cahn.* – Oxford: Pergamon Press, 1988. P. 339–349.

100. *Zhu X.* Structural investigation of nanocrystalline materials. // PhD Thesis. Germany, – Saarbrucken: University of Saarbrucken, 1986. – 77 p.

101. *Klam H. J., Hahn H., Gleiter H.* The thermal expansion of grain boundaries. // Acta Metall. 1987. V. 35. № 8. P. 2101–2104.

102. *Sui M. L., Lu K.* Thermal expansion behavior of nanocrystalline Ni–P alloys of different grain size. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 651–654.

103. *Birringer R., Krill C. E., Klingel M.* Orientation-phase-space-averaged properties of grain boundaries. // Philosoph. Mag. Lett. 1995. V. 72. № 2. P. 71–77.

104. *Weißmüller J., Loffler J., Kleber M.* Atomic structure of nanocrystalline metals studied by diffraction techniques and EXAFS. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 105–114.

105. *Weißmüller J.* Alloy effects in nanostructures. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 3. № 1–6. P. 261–272.

106. *Weißmüller J.* Alloy thermodynamics in nanocrystalline structures. // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 1. P. 4–9.

107. *Beke D. L., Cserháti Cs., Szabó I. A.* Segregation and phase separation in nanophase materials. // Nanostruct. Mater. 1997. V. 9. № 1–8. P. 665–668.

108. *Cserháti Cs., Szabó I. A., Beke D. L.* Size effect in surface segregation. // Appl. Phys. 1998. V. 83. № 6. P. 3021–3027.

109. *Gartner F., Bormann R., Birringer R., Tschope A.* Thermodynamic stability of nanocrystalline palladium. // Scripta Mater. 1996. V. 35. № 7. P. 805–810.

110. *Tschope A., Birringer R., Gleiter H.* Calorimetric measurements of the thermal relaxation in nanocrystalline platinum. // Appl. Phys. 1992. V. 71. № 11. P. 5391–5394.

111. *Mayadas A.F., Shatzkes M.* Electrical-resistivity model for polycrystalline films: The case of arbitrary reflection at external surfaces. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. №4. P. 1382–1389.

112. *Reiss G., Vancea J., Hoffmann H.* Grain-boundary resistance in polycrystalline metals. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. № 19. P. 2100–2103.

113. *Kai H. Y.* Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization. // PhD Thesis. – Netherlands, Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993. – 114 p.

114. *Фролов Г. И., Жигалов В. С., Польский А. И., Поздняков В. Г.* Исследование электропроводности в нанокристаллических плёнках кобальта. // ФТТ. 1996. Т. 38. №4. С. 1208–1213.

115. *Исламгалиев Р. К., Ахмадеев Н. А., Мулюков Р. Р., Валиев Р. З.* Влияние субмикрозернистого состояния на электросопротивление меди. // Металлофизика. 1990. Т. 12. №2. С. 317–320.

116. *Islamgaliev R. K., Akhmadeev N. A., Mulyukov R. R., Valiev R. Z.* Grain boundary influence on the electrical resistance of submicron grained copper. // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 118. № 1. P. K27–K29.

117. *Pekala K., Pekala M.* Low temperature transport properties of nanocrystalline Cu, Fe and Ni. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 819–822.

118. *Мулюков Р. Р.* Структура и свойства субмикрокристаллических металлов, полученных интенсивной пластической деформацией. – Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М.: МГТУ–МИСиС, 1997. – 31 С.

119. *Ремпель А. А., Гусев А. И., Назарова С. З., Мулюков Р. Р.* Магнитная восприимчивость пластически деформированного палладия. // Докл. РАН. 1995. Т. 345. №3. С. 330–333.

120. *Liu K. L., Macdonald A. H., Daams J. M. et al.* Spin density functional theory of the temperature-dependent spin susceptibility by Pd and Pt. // J. Magn. and Magn Mater. 1979. V. 12. № 1. P. 43–57.

121. *Mueller F. M., Freeman A. J., Dimmock J. O., Furdyna A. M.* Electronic structure of palladium. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. № 12. P. 4617–4635.

122. *Kriessman C. J., Callen H. B.* The magnetic susceptibility of the transition elements. // Phys. Rev. 1954. V. 94. №4. P. 837–844.

123. *Weiss W. D., Kohlhaas R.* Über die Temperaturabhängigkeit der Atomsuszeptibilität von Ruthenium, Rhodium und Palladium sowie Osmium, Iridium und Platin zwischen 80 und 1850 K. // Ztschr. Angew. Phys. 1967. Bd. 23. №3. S. 175–179.

124. *Schaefer H. E., Eckert W., Stritzke O. et al.* The microscopic structure of nanocrystalline materials. – Positron Annihilation. / Eds. *L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers.* – Singapore: World Scientific Publ. Comp., 1989. P. 79–85.

125. Физическое металловедение. В 3-х Т. / Под ред. *Р. У. Кана и П. Хаазена.* – М.: Металлургия, 1987. Т. 1 – 640 с. Т. 2 – 624 с. Т. 3 – 662 с.

126. *Wurschum R., Kübler A., Gruss S. et al.* Tracer diffusion and crystallite growth in ultra-fine-grained Pd prepared by severe plastic deformation. // Annales de Chimie. Sci. des Mater. 1996. V. 21. №9. P. 471–482.

127. *Малышева С. П., Галеев Р. М., Салищев Г. А. и др.* Влияние больших пластических деформаций и рекристаллизационного отжига на плотность титана. // ФММ. 1996. Т. 82. №2. С. 117–120.

128. *Салищев Г. А., Галеев Р. М., Малышева С. П., и др.* Изменение модуля упругости при отжиге субмикрокристаллического титана. // ФММ. 1998. Т. 85. №3. С. 178–181.

129. *Stolyarov V. V., Zhu Y. T., Lowe T. C. et al.* A two step SPD processing of ultrafine-grained titanium. // Nanostruct. Mater. 1999. V. 11. №7. P. 947–954.

130. *Stolyarov V. V., Zhu Y. T., Alexandrov I. V. et al.* Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti. // Mater. Sci. Engineer. A. 2001. V. 299. № 1–2. P. 59–67.

131. *Салищев Г. А., Миронов С. Ю.* Влияние размера зерна на механические свойства технически чистого титана. // Изв. ВУЗов. Физика. 2001. №6. С. 28–32.

Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.

133. *Гусев А. И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.

134. *Stolyarov V. V., Zhu Y. T., Alexandrov I. V. et al.* Microstructure and properties of ultrafine-grained pure titanium processed by equal channel angular pressing and cold deformation. // J. Nanosci. Nanotechn. 2001. V. 1. №2. P. 237–242.

135. *Кильмаметов А. Р., Столяров В. В., Шестакова Л. О., Александров И. В.* Структурные особенности наноструктурного титана, полученного интенсивной пластической деформацией. // Структура и свойства нанокристаллических материалов. / Под ред. *Н. И. Носковой и Г. Г. Талуца.* – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 185–195.

136. *Stolyarov V. V., Shestakova L. O., Zharikov A. I. et al.* Mechanical properties of nanostructured titanium alloys processed using severe plastic deformation. // Proceedings of 9th Int. Conf. Titanium-99. / Eds. *I. V. Gorynin and S. S. Ushkov.* – Moscow: Nauka, 2000. V. 1. P. 466–472.

137. *Stolyarov V. V., Zhu Y. T., Lowe T. C. et al.* Processing, microstructure and mechanical properties of nanocrystalline Ti and Ti–TiO_2 nanocomposites processed by SPTS consolidation. // Mater. Sci. Engineer. A. 2000. V. 282. № 1–2. P. 78–85.

138. *Squire C. F., Kaufmann A. R.* Magnetic susceptibility of titanium and zirconium. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. №9. P. 673–677.

139. Титан и его сплавы. Т. 1. Технически чистый титан. / Под ред. *Л. С. Мороза.* – Ленинград: Судпром, 1960. – 516 с.

Цвиккер У. Титан и его сплавы. – М.: Металлургия, 1979. 512 с. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. / Eds. *R. Boyer, E. W. Collings, G. Welsch.* – Metals Park, Ohio: ASM International, 1994. – 1169 p.

140. *Schaefer H.-E., Kisker H., Kronmuller H., Wurschum R.* Magnetic properties of nanocrystalline nickel. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. №6. P. 523–529.

141. *Kisker H., Gessmann T., Wurschum R. et al.* Magnetic properties of high purity nanocrystalline nickel. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. №5–8. P. 925–928.

142. *Kronmuller H.* Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets. // Phys. stat. sol. (b). 1987. V. 144. №1. P. 385–396.

143. *Королев А. В., Дерягин А. И., Завалишин В. А., Кузнецов Р. И.* Особенности магнитного состояния сильнодеформированного поликристаллического супермелкозернистого никеля. // ФММ. 1989. Т. 68. №4. С. 672–678.

144. *Hahn A.* Untersuchungen an kleien superparamagnetischen Nickel körnern zur Frage der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung. // Ann. Physik. 1963. Bd. 11. №7-8. S. 277-309.

145. *Королев А. В., Герасимов Е. Г., Тейтель Е. И. и др.* Особенности магнитного состояния пластически деформированных сплавов Ni-Cu. // ФММ. 1990. Т. 70. № 11. С. 98-102.

146. *Mulyukov Kh. Ya., Korznikova G. F., Abdulov R. Z., Valiev R. Z.* Magnetic hysteresis properties of submicron grained nickel and their variation upon annealing. // J. Magn. and Magn. Mater. 1990. V. 89. № 1. P. 207-213.

147. *Mulyukov Kh. Ya., Korznikova G. F., Valiev R. Z.* Microstructure and magnetic properties of submicron grained cobalt after large plastic deformation and their variation during annealing. // Phys. Stat. Sol. (a). 1991. V. 125. № 2. P. 609-614.

148. *Kronmüller H., Hirscher M., Reisser R. et al.* Magnetic after-effect and approach to ferromagnetic saturation in nanocrystalline iron. // J. Magn. and Magn. Mater. 1995. V. 146. № 1-2. P. 117-122.

149. *Greer A. L.* Changes in structure and properties associated with the transition from the amorphous to the nanocrystalline state. // Nanostructured Materials: Science and Technology. / Eds. *G. M. Chow, N. I. Noskova.* – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. P. 143-162

150. *Yamauchi K., Yoshizawa Y.* Recent development of nanocrystalline soft magnetic alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. № 1-4. P. 247-254.

151. *Жалнин Б. В., Кекало И. Б., Скаков Ю. А., Шелехов Е. В.* Фазовые превращения и изменения магнитных характеристик в процессе формирования нанокристаллического состояния в аморфном сплаве на основе железа. // ФММ. 1995. Т. 79. № 5. С. 94-106.

152. *Wang N., Zhu F., Haasen P.* Twinned structure of Fe_2B in an annealed $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ soft magnetic alloy. // Phil. Mag. Lett. 1991. V. 64. № 3. P. 157-162.

153. *Носкова Н. И., Сериков В. В., Глазер А. А. и др.* Электронно-микроскопическое и мессбауэровское исследование структуры и строения сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ в нанокристаллическом состоянии. // ФММ. 1992. Т. 74. № 7. С. 80-86.

154. *Глазер А. А., Лукшина В. А., Потапов А. П., Носкова Н. И.* Нанокристаллический сплав $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, полученный из аморфного состояния быстрой кристаллизацией при повышенных температурах. // ФММ. 1992. Т. 74. № 8. С. 96-100.

155. *Hono K., Hiraga K., Wang Q. et al.* The microstructure evolution of a $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ nanocrystalline soft magnetic materials. // Acta Metall. Mater. 1992. V. 40. № 9. P. 2137-2147.

156. *Соснин В. В., Жигалина О. М., Миронов А. Л. и др.* Изучение процесса кристаллизации аморфных сплавов на основе системы Fe-Cu-Nb-Si-B (типа Файнмет). I. Изменение энергии активации кристаллизации сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B в зависимости от соотношения между элементами. // ФММ. 1994. Т. 78. № 2. С. 140-144.

157. *Baricco M., Antonione C., Allia P. et al.* Nanocrystalline phase formation in amorphous $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ submitted to conventional annealing and Joule heating. // Mater. Sci. Engineer. 1994. V. A179-A180. P. 572-576.

158. *Clavaguera N., Pradell T., Zhu Jie, Clavaguera-Mora M. T.* Thermodynamic and kinetic factors controlling the formation of nanocrystalline FeCuNbSiB materials. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 453–456.

159. *Conde C. F., Conde A.* Nanocrystallization in $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3(Si,B)_{22.5}$ alloys: influence of the Si/B content. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 457–460.

160. *Surinach S., Otero A., Baro M. D. et al.* Nanocrystallization of amorphous FeCuNbSiB based alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 461–464.

161. *Graf T., Hampel G., Korus J. et al.* Influence of Nb concentration on structure and crystallization onset of amorphous Fe(Cu,Nb)SiB Finemet alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 469–472.

162. *Носкова Н. И., Пономарёва Е. Т., Глазер А. А. и др.* Влияние предварительной деформации и низкотемпературного отжига на размер нанокристаллов сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, полученных при кристаллизации аморфной ленты. // ФММ. 1993. Т. 76. № 5. С. 171–173.

163. *Носкова Н. И., Вильданова Н. Ф., Потапов А. П., Глазер А. А.* Влияние деформации и отжига на структуру и свойства аморфных сплавов. // ФММ. 1992. Т. 73. № 2. С. 102–110.

164. *Inoue A.* Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 53–64.

165. *Hasegawa N., Saito M.* Soft magnetic properties of microcrystalline Fe–M–C (M = V, Nb, Ta) films with high thermal stability. // Nippon Oyo Jiki Gakkaishi (J. Magn. Soc. Japan.) 1990. V. 14. № 2. P. 313–318. (in Japanese)

166. *Taneko N., Shimada Y., Fukamichi K., Miyakawa C.* Fabrication of iron-zirconium-nitrogen films with very low coercivity. // Appl. Phys. (Part 2). 1991. V. 30. № 2A. P. L195–L197.

167. *Makino A., Inoue A., Masumoto T.* Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe–M–B (M = Zr, Hf, Nb) alloys with high magnetization. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 5–8. P. 985–988.

168. *Hasegawa N., Saito M. J.* Soft magnetic properties of microcrystalline Co–M–C (M — group IVA-VIA elements) films with high thermal stability. // Nippon Kinzoku Gakkaishi (Japan. Inst. Met.) 1990. V. 54. № 11. P. 1270–1278. (in Japanese)

169. *Hasegawa N., Kataoka N., Hiraga K., Fujimori H.* Microstructure of carbide-dispersed nanocrystalline Fe–Ta–C films. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1992. V. 33. № 6. P. 632–635.

170. *Mehta S. C., Smith D. A., Erb U.* Study of grain growth in electrodeposited nanocrystalline nickel-1,2 wt.% phosphorus alloy. // Mater. Sci. and Engineering. 1995. V. A204. № 1–2. P. 227–232.

171. *Hasegawa N., Makino A., Kataoka N. et al.* Crystallization process of amorphous Fe–Ta–C alloy films and thermal stability of the resultant soft-magnetic nanocrystalline state. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1995. V. 36. № 7. P. 952–961.

172. *Глазер А. А., Носкова Н. И., Лукшина В. А. и др.* Влияние быстрой кристаллизации аморфного сплава $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$ на его магнитные свойства. // ФММ. 1993. Т. 76. № 2. С. 171–174.

Глава 7
НАНОТЕХНОЛОГИИ

Нанотехнология — это техника манипуляции на атомарном уровне, т.е. технология, оперирующая величинами порядка нанометра, сопоставимыми с размерами атомов. Поэтому переход от "микро" к "нано" — это уже не количественный, а качественный переход от манипуляции веществом к манипуляции отдельными атомами. Термин "нанотехнология" впервые был использован профессором Норио Танигучи в его докладе "Основные принципы нанотехнологии" (On the Basic Concept of Nanotechnology) на международной конференции в Токио в 1974 году [1] и в последующих работах [2, 3]. Первоначально слово "нанотехнология" использовалось в узком смысле и означало комплекс процессов, обеспечивающих высокоточную обработку поверхности с использованием сверхтонкого травления, нанесения плёнок, высокоэнергетических электронных, фотонных и ионных пучков. В настоящее время термин "нанотехнология" используется в широком смысле, охватывая и объединяя технологические процессы и системы машин и механизмов, способные выполнять сверхточные операции в масштабе нескольких нанометров.

Когда речь идет о развитии нанотехнологий, имеются в виду три основных направления: изготовление электронных схем (в том числе и объёмных) с активными элементами, размеры которых сравнимы с размерами молекул и атомов; непосредственная манипуляция атомами и молекулами и сборка из них новых материалов, конструкций, устройств; разработка и изготовление наномашин, т.е. механизмов и роботов размером с молекулу. Различные методы нанотехнологии получили наибольшее развитие и применение в электронной технике. В частности, уже в 90-х годах XX века были получены первые результаты по перемещению единичных атомов и сборки из них определенных конструкций, разработаны и изготовлены первые наноэлектронные элементы. Контроль изделий и материалов на уровне атомов стал обыденными делом в производстве DVD-дисков, где осуществляется постоянный нанотехнологический контроль матриц. К 2010 году начнется производство наноэлектронных чипов, например, запоминающих устройств ёмкостью в десятки гигабайт.

В настоящее время электроника является основной отраслью промышленности, где нанотехнологии уже нашли реальное применение. Именно эти реальные нанотехнологии и будут рассмотрены

далее. Сегодня обычный процесс изготовления интегральных микросхем включает такие технологические этапы как литография, ионная имплантация, диффузия и окисление, осаждение, травление, очистка, планаризация и измерения. Важнейшие научные и инженерные разработки направлены на усовершенствование литографии, поскольку именно здесь уже в обозримом будущем может быть достигнут предел технологических возможностей. Большие практические успехи достигнуты в такой тонкоплёночной технологии как молекулярно-лучевая и газофазная эпитаксия.

Особое место среди технологических приемов формирования в твёрдом теле наноструктурных элементов занимает ионно-трековая нанотехнология [4, 5]. Это ядерная технология, использующая прохождение высокоэнергетических тяжелых ионов через конденсированную среду для формирования очень узких ионных (ядерных) треков, содержащих разупорядоченную зону диаметром 5–10 нм [4, 6]. Впервые экспериментально ионные треки диаметром менее 30 нм и длиной более 4 мкм были обнаружены в 1959 г. после облучения тонких листов слюды — мусковита [7]. Возникновение треков, вблизи которых могут происходить локальное плавление, аморфизация и разрушение материала, является следствием радиационного повреждения. Высокая объёмная концентрация треков в твёрдом теле позволяет формировать на их основе наноструктуры с существенно большей плотностью элементов, чем достигнутая в современных интегральных микросхемах. Зоны, возникающие вдоль треков, поддаются селективному травлению с образованием каналов с отношением диаметра к длине до 10000. Полые квазиодномерные трековые области можно заполнять атомами любого сорта с помощью гальванического осаждения. Например, облучение полимерных плёнок ионами криптона Kr^+ с энергией 210 МэВ, последующее электрохимическое осаждение меди в образовавшиеся трековые каналы и растворение полимерной матрицы в щелочи дает возможность получать индивидуальные нанопроволоки [5]. Можно получать также металлические микрощетки (нанопроволочные структуры на массивной подложке), используемые как микроволновые фильтры. В этом случае на одну из поверхностей полимерной плёнки предварительно напыляют тонкий медный слой, после чего проводят облучение полимерной мембраны, электрохимическое осаждение меди в образовавшиеся треки и растворение полимера. Ионно-трековая технология пока еще является экзотичной, но может найти применение в производстве наноструктур.

7.1. Литография

Научные и технологические основы литографии в целом и ее разных модификаций очень подробно рассмотрены и проанализированы во многих специальных монографиях (например, [8–11]), что позволяет ограничиться здесь кратким описанием этой технологии.

Массовое производство микроэлектронной аппаратуры с элементами достаточно малых размеров стало возможно во второй половине XX века благодаря применению и развитию фотолитографии. В этом методе изображение элемента или схемы выполняется в виде рисунка на металлической плёнке, нанесенной на прозрачную подложку. Такой рисунок называется маской или фотошаблоном. Затем рисунок с помощью потока света переносится на полупроводниковую пластину, в которой слой за слоем формируется физическая структура интегральной схемы. Таким образом, фотолитография — процесс переноса изображения с маски (фотошаблона) на полупроводниковую подложку. Для этого на поверхности подложки создается плёночное покрытие из светочувствительного полимерного материала; покрытие облучают через маску с изображением элементов схемы и затем покрытие проявляют (травят в растворителе) так, что изображение схемы переносится на подложку.

В качестве материала подложки обычно используют кремниевые пластины с окисленной поверхностью. Тонкая стабильная поверхностная плёнка SiO_2 защищает кремний от дальнейшего окисления, служит непроницаемым барьером для большинства примесей и является отличным диэлектриком. Достоинством системы $Si-SiO_2$ является возможность селективного травления при использовании травителей, действующих только на один из этих двух материалов. Широкое применение кремния, обладающего хорошими полупроводниковыми свойствами, связано также с явлениями эпитаксии и гетероэпитаксии. Эпитаксия — наращивание монокристаллического слоя материала на подложке из того же материала при температуре ниже температуры плавления. Толщина наращиваемого слоя не превышает нескольких мкм, и именно в нём формируется интегральная схема. Кроме того, кремний можно эпитаксиально наращивать на другие материалы (например, Al_2O_3) и создавать гетероструктуры.

Первым шагом фотолитографического процесса является химическая очистка поверхности подложки от следов различных (органических, ионных, металлических) примесей. После очистки на поверхность подложки осаждается защитный слой SiO_2. Этот слой должен быть селективно удален с тех участков кремния, куда должны быть введены атомы легирующих примесей, т.е. в слое SiO_2 нужно создать окна. Для этого на поверхности окисленной подложки создают тонкую плёнку из фоточувствительного материала (фоторезиста), а затем экспонируют (облучают) её через маску (рис. 7.1). В зависимости от изменения структуры и свойств в результате облучения фоторезисты подразделяют на негативные и позитивные. Если в результате облучения плёнка полимеризуется и теряет растворимость, то обработка растворителем (проявление) ведет к удалению только необлучённых участков и на подложке возникает негативное изображение маски. Соответствующие фоторезисты называются негативными. Если же в результате воздействия облучения фоторезист становится рас-

творимым, то при облучении через маску и последующем проявлении удаляются облучённые участки и на подложке возникает позитивное изображение маски (фотошаблона). Такие фоторезисты называют позитивными. В настоящее время наиболее часто используют позитивные фоторезисты, так как они позволяют точнее передавать очень мелкие геометрические детали изображения.

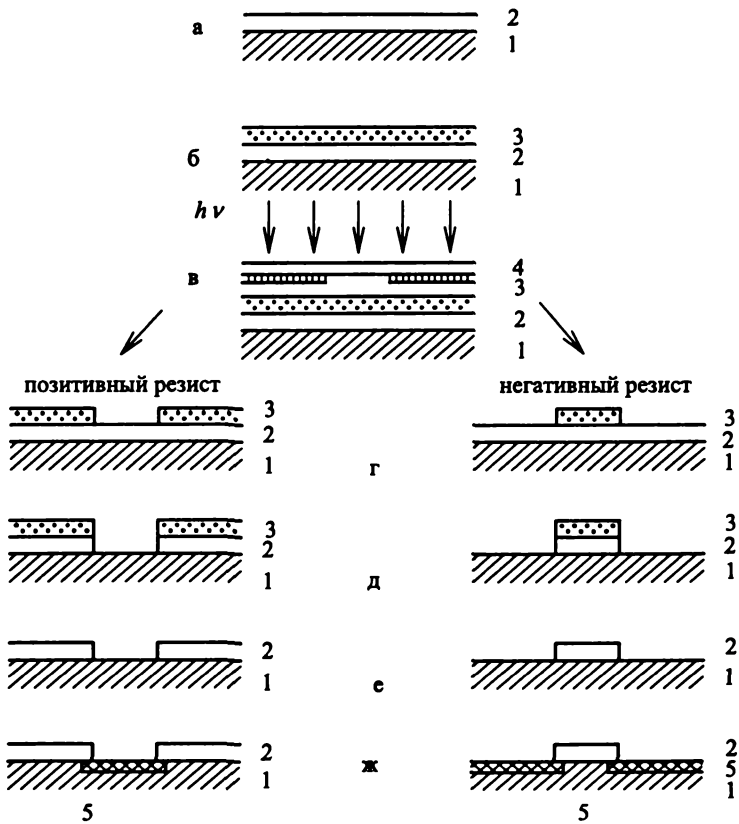


Рис. 7.1. Основные этапы литографического процесса с использованием позитивного (слева) и негативного (справа) фоторезистов: а — окисление и образование поверхностного слоя SiO_2, б — нанесение слоя резиста, в — экспонирование, г — удаление экспонированного позитивного и неэкспонированного негативного резистов, д — протравливание слоя SiO_2, е — полное удаление резиста, ж — легирование кремниевой подложки; 1 — подложка из Si, 2 — поверхностный слой SiO_2, 3 — слой резиста, 4 — фотошаблон (маска), 5 — область легирования

Далее пластина кремния с нанесенным рисунком помещается в среду, из которой в кремний через окна вводятся атомы легирующей примеси. Повторение операций окисления, фотолитографии и легирования

позволяет селективно вводить атомы легирующих примесей p- и n-типа в очень малые по размеру области на поверхности кристалла.

Технологии осаждения тонких плёнок позволяют с точностью до десятых долей нанометра выдерживать размер создаваемого элемента в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. Однако формирование с такой же точностью рисунка на плоскости, т. е. в двух других измерениях, значительно сложнее. Действительно, наименьшие размеры элементов, которые можно получить оптической фотолитографией, принципиально ограничены длиной волны света. Поэтому развитие микроэлектроники, которое идет по пути усложнения схем и уменьшения их размеров, предопределяет необходимость развития литографической технологии в направлении сокращения длины световой волны. Это позволяет уменьшать размеры элементов интегральной схемы и повышать разрешающую способность литографического процесса. Фотолитография с помощью света, имеющего длину волны ~ 400 нм, обеспечила возможность серийного изготовления интегральных схем с минимальным размером 2–3 мкм, содержащих до 10^5 транзисторов.

С середины 80-х годов в фотолитографии используется ультрафиолетовое излучение с длиной волны 248 нм, получаемое с помощью лазера ("глубокий ультрафиолет" — deep ultra violet (DUV)). Такая технология позволяет применять шаблон с минимальной шириной проводников 100 нм. Рисунок схемы, задается ультрафиолетовым излучением, которое проходит через соответствующую маску и фокусируется с помощью специальной системы линз. Именно она уменьшает заданный на маске шаблон до микроскопических размеров схемы. Кремниевая пластина закрепляется на позиционном столе под системой линз и перемещается так, чтобы были последовательно обработаны все размещенные на пластине микропроцессоры. Ультрафиолетовые лучи от лазера проходят через свободные пространства на маске. Под их действием светочувствительный слой в соответствующих местах пластины приобретает способность к растворению и затем удаляется органическими растворителями. На рис. 7.2 показана типичная структура, полученная на кремниевой подложке методом литографии с применением маски и ультрафиолетового излучения с $\lambda = 248$ нм. Элементы структуры имеют ширину 80 нм и чередуются с шагом 200 нм. Это почти максимальное разрешение для "глубокого ультрафиолета", поэтому разрабатываются методы экспонирования фоторезистов с помощью электронных или ионных пучков, рентгеновского излучения или "жёсткого ультрафиолета" (extreme ultra violet (EUV)), т. е. с помощью более коротковолнового излучения.

Действительно, переход к созданию приборов субмикронных размеров возможен с помощью электронно-лучевой, ионной и рентгеновской литографии, использующих корпускулярные пучки нанометрового сечения и длины волн 10-200 нм. Среди этих методов наибольших успехов достигла электронно-лучевая литография. Как пример на рис. 7.3 показана фокусирующая рентгеновская линза Брегга–Френеля,

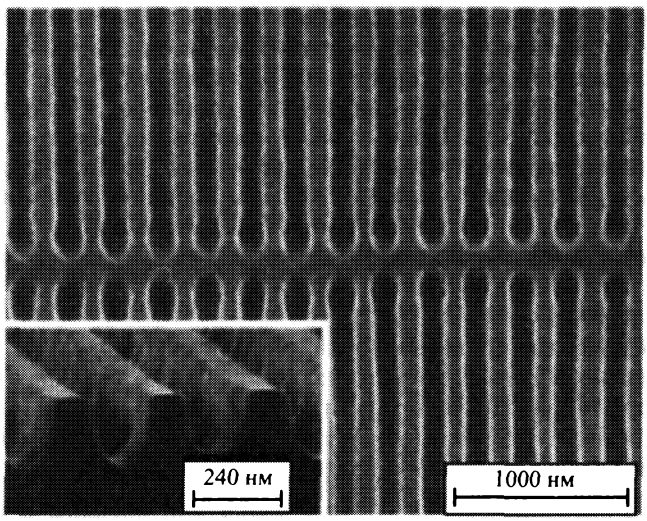


Рис. 7.2. Микроструктура с элементами шириной 80 нм и шагом 200 нм, изготовленная на кремниевой пластине методом литографии с использованием маски и ультрафиолетового излучения с длиной волны 248 нм

полученная с помощью электронно-лучевой литографии на кремниевой подложке.

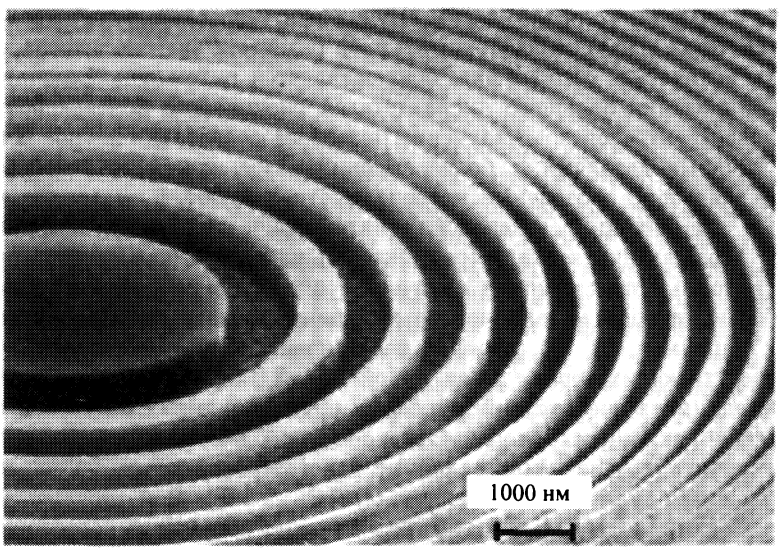


Рис. 7.3. Фокусирующая линза Брегга–Френеля для рентгеновского излучения, полученная методом электронно-лучевой литографии на монокристаллическом кремнии в Институте Пауля Шерера (Швейцария)

Существуют две системы электронно-лучевой литографии — сканирующая и проекционная. При использовании сканирующей системы резист экспонируется фокусированным потоком электронов. Если в оптической литографии все детали рисунка экспонируются одновременно, то в сканирующей электронно-лучевой литографии электронный луч перемещается в плоскости рисунка и производит его последовательное экспонирование (сканирование). Информация для управления электронным лучом хранится в памяти управляющего компьютера, поэтому не нужно применять какие-либо шаблоны. Однако последовательное сканирование всего рисунка приводит к увеличению времени экспонирования.

В проекционной системе широкий несфокусированный поток электронов можно использовать для получения всего рисунка в течение одной экспозиции. Соответствующая электронная проекционная система описана в [12]. В этой системе фотокатод расположен на поверхности оптической маски с заданным рисунком. Ультрафиолетовые лучи облучают фотокатодный слой через маску, что вызывает эмиссию электронов с фотокатода в облучённых местах рисунка. Эти электроны проецируются на поверхность резиста с помощью однородных электростатических и магнитных полей. В результате на всей площади подложки рисунок создается за одну экспозицию.

Рентгеновские литографические установки являются, по существу, разновидностью оптических установок экспонирования с зазором. Они разработаны для использования мягкого рентгеновского излучения в области длин волн 0,5–4,0 нм. Пучок рентгеновских лучей пропускается через шаблон и экспонирует слой резиста. Рентгенолитография, как и оптическая литография, осуществляется путем одновременного экспонирования большого числа деталей рисунка, но более коротковолновое рентгеновское излучение позволяет создавать рисунок с более тонкими деталями, с более высоким разрешением. В рентгеновском диапазоне прозрачные материалы отсутствуют, поэтому оптическими элементами рентгеновских литографических установок могут быть отражающие зеркала (рефлекторы) на основе наногетероструктур и зонные пластинки, а в качестве шаблонов используют тонкие (1 мкм и меньше) металлические мембраны. Долгое время считалось (см., например, [8, 9]), что для рентгеновских лучей не существует соответствующих зеркал из-за малой (0,4–5,0 нм) длины волны. Это было одним из препятствий широкому применению рентгеновской литографии как нанотехнологии. Однако эту проблему оказалось возможным решить, создавая многослойные наногетероструктуры из веществ с большим и малым поглощением (см. Введение). В настоящее время методами молекулярной эпитаксии можно получать многослойные наноструктуры с толщиной слоев 1 нм. Изучены структуры со слоями Ni–C, Cr–C, Co–C, Mo–C, W–C. Слои наносят методами электронно-лучевого и лазерного испарения, магнетронного испарения [11, 13, 14].

По принципу действия многослойные рентгеновские зеркала обеспечивают брегговское отражение при условии

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\vartheta}, \tag{7.1}$$

где d — период структуры и ϑ — угол скольжения (дополнительный до 90° к углу падения). При нормальном падении угол скольжения $\vartheta = 90°$ и период $d = \lambda/2$, поэтому толщина каждого слоя в рентгеновском зеркале равна примерно $\lambda/4$.

Ионно-лучевые системы литографии обеспечивают разрешение до 10 нм. Для экспонирования полимерных резистов обычно используют легкие ионы — протон, ионы гелия. Использование более тяжелых ионов дает возможность проводить легирование подложки или создавать на ней тонкие слои новых химических соединений. Различия между электронной и ионной литографией обусловлены большей массой иона по сравнению с массой электрона и тем, что ион является многоэлектронной системой. Тонкий пучок ионов имеет более слабое угловое рассеяние в мишени, чем пучок электронов, поэтому ионно-лучевая литография обладает более высоким разрешением, чем электронно-лучевая. Потери энергии ионного пучка в полимерных резистах примерно в 100 раз выше, чем потери энергии электронного пучка [11], поэтому чувствительность резистов к ионному пучку тоже выше. Это означает, что экспонирование резиста тонким электронным пучком происходит быстрее, чем электронным лучом. Образование ионным пучком дефектов типа френкелевских пар "вакансия=–межузельный атом" меняет скорость растворимости диэлектриков и металлов в некоторых растворителях примерно в пять раз [15]. Благодаря этому возникает возможность отказаться от полимерного резиста, так как слои материалов сами ведут себя как неорганические резисты.

В голографической литографии [16] экспонируемая подложка помещается в область, где интерферируют два лазерных луча, создающих стоячую волну. Этот способ литографии применим в основном для экспонирования рисунков, имеющих периодическую или квазипериодическую структуру. Период экспонируемой решётки может составлять половину длины волны лазерного излучения. Решётки, полученные голографической литографией, применяются как дифракционные или фокусирующие элементы для формирования изображения с помощью рентгеновских лучей. Они могут использоваться также как элементы наноэлектронных приборов с характерными размерами 1–10 нм.

В последние годы в США интенсивно ведутся работы по применению в литографии жёсткого ультрафиолетового излучения (EUV) с длиной волны около 13,5 нм. Это примерно в 18 раз короче, чем длина волны 248 нм "глубокого ультрафиолета" (DUV), используемая в DUV-литографии. Переход с DUV- на EUV-литографию обеспечивает более чем 10-кратное уменьшение длины волны и переход в диапазон, где она сопоставима с размерами нескольких десятков атомов. Применение

EUV-литографии делает возможной печать линий шириной до 30 нм и формирование элементов структуры размером менее 45 нм. Поскольку EUV-излучение хорошо поглощается стеклом, то новая технология предполагает использование систем из четырех специальных выпуклых зеркал, которые уменьшают и фокусируют изображение, полученное после применения маски. Каждое такое зеркало представляет собой наногетероструктуру и содержит 80 отдельных металлических слоев толщиной примерно в 12 атомов, благодаря чему оно не поглощает, а отражает жёсткое ультрафиолетовое излучение. Ожидается, что применение EUV-литографии позволит создать микропроцессоры, работающие в 30 раз быстрее, чем самые распространенные процессоры Pentium®Pro, выпускаемые компанией Intel в 2001–2002 гг.

По мере уменьшения размера элементов интегральных схем становятся очевидными ограничения жидкостного травления. Основная проблема связана с изотропностью жидкостного травления, которое в равной степени происходит не только в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, но и горизонтально, под слой резиста. Поэтому детали вытравленного рисунка по размеру больше, чем соответствующие детали маски. Устранить этот недостаток позволяет сухое (ионное или плазменное) травление, которое является существенно анизотропным. Для сухого анизотропного травления материалов наиболее часто используется реактивное ионное травление [17]. При сухом травлении подложка, покрытая маской, подвергается воздействию плазмы, возбужденной высокочастотным электрическим полем. Радикалы и нейтральные частицы плазмы участвуют в химических реакциях на поверхности, образуя летучие продукты, а положительные ионы плазмы бомбардируют поверхность и выбивают с незащищенных участков подложки атомы. Для каждого материала, который подвергают сухому травлению, подбирают подходящий реактивный газ. Например, органические резисты травят в кислородсодержащей плазме (CF_4+O_2), алюминий — в хлорсодержащей плазме (CCl_4, BCl_3, BCl_3+Cl_2, $BCl_3+CCl_4+O_2$), кремний и его соединения травят хлор- и фторсодержащей плазмой (CCl_4+Cl_2+Ar, ClF_3+Cl_2, CHF_3, CF_4+H_2, C_2F_6). Недостатком сухого травления является его меньшая (по сравнению с жидкостным) селективность.

Вариантом сухого анизотропного травления является ионно-лучевое травление [17]. В отличие от реактивного ионного травления, сочетающего физический и химический механизмы, ионно-лучевое травление определяется только физическим процессом передачи импульса. Этот метод является универсальным и пригоден для любого материала или сочетания материалов. Кроме того, он обладает наивысшей среди всех методов травления разрешающей способностью (позволяет получать элементы с размером менее 10 нм).

Введение легирующих примесей в полупроводниковую подложку уже не является частью литографической технологии, но это следующий важный этап нанотехнологии электронных приборов. Требуемое

распределение легирующих атомов получают, как правило, в два этапа. На первом этапе атомы легирующей примеси наносят на поверхность методом осаждения из газовой фазы или ионным легированием. На следующем этапе с помощью специального отжига проводится диффузионное перераспределение легирующих примесей с переносом их вглубь пластины. В случае осаждения из газовой фазы над пластиной с вытравленным рисунком пропускают газ, содержащий легирующую примесь; осаждение проводится при температуре до 1000 К. При ионном легировании атомы вводимой примеси сначала ионизируют, затем пучок ионов, ускоренных в электрическом поле, ударяется о поверхность полупроводника и проникает вглубь. Метод ионного легирования позволяет достаточно точно контролировать поверхностную концентрацию легирующих примесей в интервале от 10^{11} до 10^{16} атом·см$^{-2}$.

Дополнительные тонкоплёночные слаболегированные слои на легированную подложку наносят методом химического осаждения из газовой фазы (CVD — chemical vapor deposition). В этом методе все составляющие, которые образуют осажденный слой, поступают из реактора. Нанесенные плёнки могут быть эпитаксиальными, если они наращиваются на пластине монокристаллического кремния, или неэпитаксиальными, если наносятся на слой SiO_2. Эпитаксиальное выращивание обычно проводят при температуре 1200–1500 К, а неэпитаксиальное при температуре не выше 1000 К.

В последнее десятилетие развиваются нанопечатная литография [18] и литографически-индуцированная самосборка наноструктур [19]. В нанопечатной литографии изображение образуется в основном за счет физической деформации резиста штампом, а не с помощью облучения. Это позволяет снизить стоимость изготовления наноструктур. Литографически-индуцированная самосборка, физические принципы действия которой до сих пор не вполне ясны, может применяться для создания полимерных наноструктур.

7.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (molecular beam epitaxy (MBE)) — современный метод выращивания высококачественных тонких плёнок и создания гетероструктур. Этот метод является усовершенствованием способа получения металлических плёнок путем вакуумного испарения и осаждения. Применение чистых источников напыляемых материалов, сверхвысокий вакуум, точный контроль температуры подложки, диагностика роста плёнки с помощью электронной оже-спектроскопии, масс-спектрометрии, электронно-микроскопических и дифракционных методов, компьютерная система управления параметрами процесса — все это привело к созданию качественно новой нанотехнологии.

Во второй половине XX века характерные масштабы в твёрдотельной электронике уменьшились от сотен микрометров в первых транзисторах до десятков нанометров в гетероструктурах с квантовыми

ямами и до нескольких нанометров в гетероструктурах с квантовыми точками. Реализация таких наногетероструктур с заданными параметрами оказалась возможной с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Действительно, в лекции лауреата Нобелевской премии по физике 2000 г. академика Ж.И. Алферова [20] особо отмечено, что прорыв в создании тонкослойных гетероструктур произошел с появлением практичной технологии роста тонких слоев методами молекулярно-лучевой эпитаксии. Основные принципы молекулярно-лучевой эпитаксии и способы создания различных гетероструктур этим методом достаточно подробно рассмотрены в коллективной монографии [21].

Толчком к развитию молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) явились высказанные Л. Эсаки идеи о создании одномерных периодических структур (сверхрешёток) из чередующихся сверхтонких слоев [22] разного состава. Рост плёнок при МЛЭ определяется в основном кинетикой взаимодействия нескольких пучков атомов или молекул с поверхностью нагретой монокристаллической подложки в сверхвысоком вакууме $\leqslant 1.3 \cdot 10^{-8}$ Па (10^{-10} мм рт. ст.) и, в отличие от жидкофазной эпитаксии и химического осаждения, происходит в неравновесных условиях. Молекулярно-лучевая эпитаксия обеспечивает:

- получение монокристаллов высокой чистоты благодаря высокой чистоте потоков вещества и росту в сверхвысоком вакууме;
- выращивание сверхтонких структур с резкими изменениями состава на границах за счет использования невысоких температур роста, препятствующих взаимной диффузии;
- получение гладких бездефектных поверхностей за счет ступенчатого механизма роста, исключающего зародышеобразование;
- получение сверхтонких слоев с контролируемой толщиной благодаря малым скоростям роста и точному управлению потоками;
- создание структур со сложными профилями состава;
- создание структур с заданными внутренними напряжениями.

Успехи в создании твёрдотельной электроники во второй половине XX века утвердили соединения $A^{III}B^{V}$ как основной класс полупроводников для оптоэлектроники и быстродействующих СВЧ-приборов. В этих соединениях элементами третьей группы обычно являются Ga, Al или In, а элементами пятой группы — As, P или Sb. Процесс роста соединений типа $A^{III}B^{V}$ с помощью МЛЭ в наибольшей степени исследован на примере арсенида галлия GaAs, InP, некоторых других соединений и твёрдых растворов $Al_xGa_{1-x}As$. Именно эти соединения являются основой полупроводниковых приборов типа интегральных схем и лазеров на гетероструктурах, которые доминируют в современных информационных технологиях. Действительно, полупроводниковые лазеры на подложках InP с длинами волн вблизи 1300 и 1500 нм, которые соответствует диапазонам прозрачности оптоволокна, обеспечивают 70% всех телекоммуникаций Интернета. Другое применение полупроводниковых лазеров с более короткими длинами волн — оптическая запись.

Для получения полупроводниковых наногетероструктур существуют две основных методики — молекулярно-лучевая эпитаксия (molecular beam epitaxy (MBE)) и газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE)).

В МЛЭ первоначально попадающие на чистую поверхность кристалла атомы и молекулы адсорбируются и десорбируются, а молекулы могут диссоциировать. При правильно выбранных температуре подложки и отношении интенсивностей падающих пучков на поверхности из адсорбированных атомов образуется сплошная монокристаллическая плёнка, которая имеет заданный химический состав и растёт слой за слоем. Успешное выращивание структур в первую очередь зависит от правильной подготовки подложки. Подложки GaAs кипятят в трихлорэтилене, промывают в ацетоне, метаноле и воде, травят в смеси серной кислоты, перекиси водорода и воды, промывают в воде и снова травят в HCl для удаления с поверхности любого оксида или органического вещества, еще раз промывают в воде и сушат в потоке очищенного азота. После этого подложка помещается в установку МЛЭ. По такой же схеме готовят подложки InP, но в этом случае для снятия оксида вместо HCl используют KOH. Для соединений $A^{III}B^{V}$ пассивирующий оксидный слой защищает свежетравленую подложку от атмосферного загрязнения перед эпитаксиальным ростом. Предэпитаксиальная обработка подложки для удаления оксидного слоя проводится с помощью отжига при температуре 1250–1500 K в течение 10 минут или с помощью пучка низкоэнергетичных ионов инертного газа. После ионной очистки для устранения наведенных радиационных дефектов проводится кратковременный отжиг при температуре 1000–1200 K. Оксид на подложке GaAs десорбируется в вакуумированной установке МЛЭ при температуре 850–870 K, а в случае InP — при 790 K. После десорбции подложка становится почти атомно чистой и пригодной для эпитаксиального роста.

МЛЭ заключается в осаждении испаренных элементарных компонентов на подогретую десорбированную монокристаллическую подложку. Схематически этот процесс показан на рис. 7.4, иллюстрирующем выращивание плёнки твёрдого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ на подложке GaAs. Каждый нагреватель содержит тигель, являющийся источником одного из составных элементов плёнки. Температура нагревателей подбирается так, чтобы давление паров испаряемых материалов было достаточным для формирования соответствующих молекулярных пучков. Испаряемое вещество с относительно высокой скоростью переносится на подложку в условиях высокого вакуума. Нагреватели располагаются так, чтобы максимумы распределений интенсивности пучков пересекались на подложке. Подбором температуры нагревателей и подложки получают плёнки со сложным химическим составом. Дополнительное управление процессом наращивания осуществляется с помощью заслонок, расположенных между нагревателем и подложкой. Использование заслонок позволяет резко прерывать или возобновлять поступление

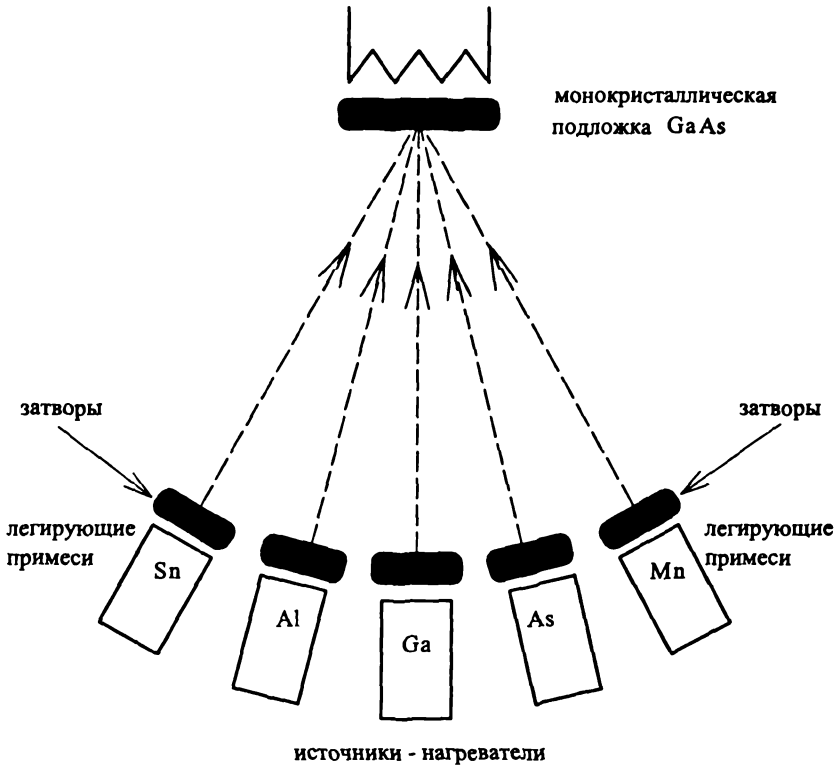


Рис. 7.4. Схема установки для молекулярно-лучевой эпитаксии: выращивание плёнки твёрдого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ на подложке GaAs

любого из молекулярных пучков на подложку. Аналогичным образом осуществляется МЛЭ кремния. Установки МЛЭ снабжены вакуумными шлюзами для смены образцов, содержат оборудование для анализа дифракции отраженных электронов, масс-спектрометр и оже-спектрометр с возможностью исследования оже-спектров распыленных ионов. Внешний вид вакуумной камеры установки молекулярно-лучевой эпитаксии показан на рис. 7.5.

Эпитаксиальный рост соединений $A^{III}B^{V}$ происходит в следующей последовательности: адсорбция соответствующих атомов и молекул; миграция на поверхности и диссоциация адсорбированных молекул; присоединение атомов к подложке, приводящее к росту плёнки. Структура выращенной плёнки определяется кристаллической структурой подложки. Эпитаксиальный рост стехиометрического GaAs происходит при подаче некоторого избыточного количества мышьяка As к растущей поверхности, но при выращивании тройных и четверных твёрдых растворов для получения требуемого состава нужно строго выдерживать соотношение потоков каждого элемента. Скорость поступления на

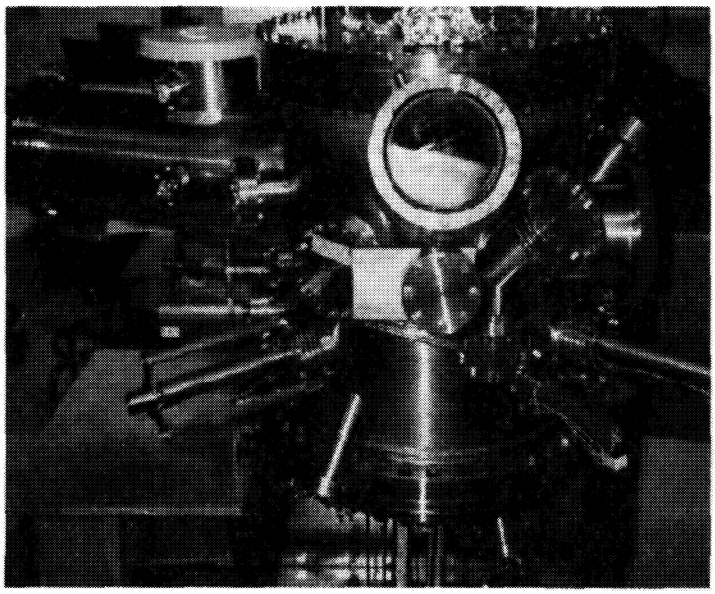


Рис. 7.5. Высоковакуумная камера установки для молекулярно-лучевой эпитаксии

подложку атомов основных и легирующих элементов определяют на основе данных о давлении паров. Более высокие температуры роста приводят к более высокому качеству эпитаксиальных слоёв. Верхний предел температуры роста определяется наличием избыточного давления паров элементов V группы или скоростью их доставки, препятствующей инконгруэнтному испарению соединения. Поэтому при росте GaAs или $Al_xGa_{1-x}As$ повышение температуры роста требует увеличения расхода As.

Метод МЛЭ с помощью масок позволяет выращивать на поверхности локальные структуры. Маска в виде плёнки толщиной 10–100 нм с окнами в требуемых местах может быть напылена непосредственно на подложку из GaAs. Материалом напыляемой маски могут быть SiO_2, Si_3N_4. В другом варианте для выращивания трёхмерных структур используются теневые маски. Механические теневые маски изготовляют из тугоплавких металлов W, Ta, Mo или из тонких пластин Si. Самосовмещённые теневые маски представляют собой избирательно вытравленные канавки на подложке.

Уникальным свойством МЛЭ является возможность выращивания сверхрешёток — полупроводниковых гетероструктур с резкими границами, гладкими на атомарном уровне. Например, рентгеновская дифракция сверхрешётки GaAs/AlAs [23] показала наличие атомно-гладких границ отдельных слоёв GaAs и AlAs, имеющих толщину от

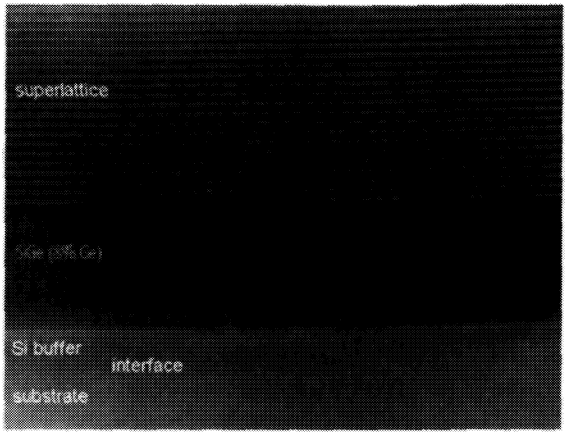


Рис. 7.6. Поперечное сечение сверхрешётки Si/SiGe, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии [24]. Изображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии, показан участок шириной 350 нм

1,5 до 20,0 нм. На рис. 7.6 показано поперечное сечение сверхрешётки Si/SiGe, т. е. наногетероструктуры с квантовыми ямами [24]; эта сверхрешётка выращена методом МЛЭ на подложке кремния и принадлежит тройной системе Si–Ge–C.

Создание структур на квантовых точках предполагает отказ от традиционного послойного осаждения материала. Действительно, если на поверхность GaAs(001) осадить один–два монослоя InAs, то это покрытие оказывается неустойчивым и в определённых условиях самопроизвольно распадается на малые трёхмерные островки InAs разного размера, не имеющие чёткой кристаллографической огранки [23–25]. Увеличение толщины осаждаемого слоя InAs до 4 монослоёв приводит к образованию плотного массива пирамидальных островков, имеющих квадратное основание и размер $\sim$ 14 нм (рис. 7.7).

Прерывание осаждения на 40 с после получения трёх монослоёв InAs или на 100 с после получения двух монослоёв также позволяет островкам возникнуть и достичь размера 14 нм, который можно считать равновесным. Таким образом, подбирая условия осаждения, можно добиться спонтанного образования упорядоченных плотных массивов достаточно малых островков практически одинакового размера. Реализовать такую возможность также позволяет молекулярно-лучевая эпитаксия [20, 25–27]. Закрыв островки слоем широкозонного материала, например, GaAs, получают массив однородных по размеру квантовых точек в матрице арсенида галлия. Одинаковые размер и плотность квантовых точек обеспечивают высокие рабочие характеристики лазера.

Нужно отметить, что выращивание слоистых гетероструктур (сверхрешёток) и наногетероструктур на квантовых точках требует

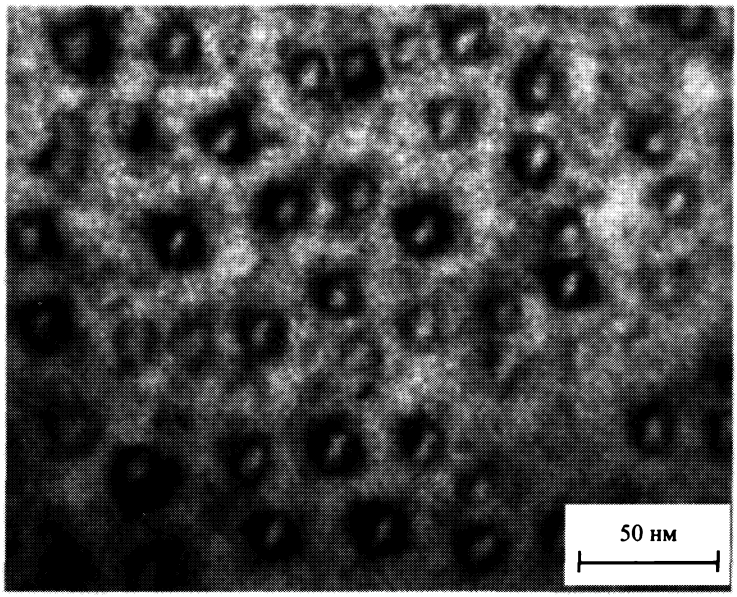


Рис. 7.7. Массив квантовых точек (островков) InAs в матрице GaAs, полученный осаждением арсенида индия на поверхность GaAs(001) при температуре 750 К и давлении мышьяка $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ Па ($2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) [27]. Характерный размер островков 10–50 тысяч атомов. Изображение поверхности получено просвечивающей электронной микроскопией

разных подходов к подбору материалов. Если в слоистых двойных гетероструктурах совпадение параметров кристаллических решёток материалов — обязательное условие для создания совершенных приборов, то в приборах на квантовых точках полного согласования параметров решёток не нужно, так как оно приводит только к дополнительным затруднениям.

Альтернативой молекулярно-лучевой эпитаксии является газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений с уменьшенным давлением в реакторе. Эта технология первоначально разрабатывалась для выращивания кремния и арсенида галлия, а сейчас применяется для выращивания большинства полупроводниковых материалов, используемых в микро- и оптоэлектронике. В реакторе установки располагаются подложки (тонкие срезы монокристалла), к которым поступает газовая смесь. При выращивании кремния её основным компонентом является силан SiH_4, при выращивании арсенидов и фосфидов — алкилы соответствующих металлов ($Ga(CH_3)_3$, $Al(CH_3)_3$, $Ga(C_2H_5)_3$, $In(C_2H_5)_3$), а также арсин AsH_3 и фосфин PH_3. Газовая смесь при высокой температуре пиролитически разлагается вблизи поверхности роста, и элементы третьей группы взаимодействуют с элементами

пятой группы, образуя соединения $A^{III}B^{V}$. В результате происходит послойное формирование полупроводникового соединения. Этим методом выращивают гетероструктуры GaAlAs/GaAs с квантовыми ямами для инжекционных лазеров, гетероструктуры GaAs/GaAlAs с селективным легированием, гетероструктуры с квантовыми точками, широкозонные полупроводниковые материалы на основе GaN, предназначенные для изготовления синих и зелёных светодиодов, коротковолновых лазеров.

7.3. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия

Сканирующую туннельную и атомно-силовую микроскопию (СТМ и АСМ) часто объединяют, используя такое понятие как зондовая микроскопия. Зондовая микроскопия — это совокупность методов определения с помощью различных микрозондов локальных механических, электрических, магнитных и других свойств поверхности. Результатами измерений являются, как правило, трёхмерные изображения поверхности исследуемых объектов с пространственным разрешением в доли нанометров. Патент на первый сканирующий (растровый) туннельный микроскоп, предназначенный для изучения атомной и молекулярной структуры поверхности проводящих веществ, был получен Биннигом и Рорером в 1982 году с приоритетом от 20 сентября 1979 г. Первые результаты его применения были описаны в работе [28].

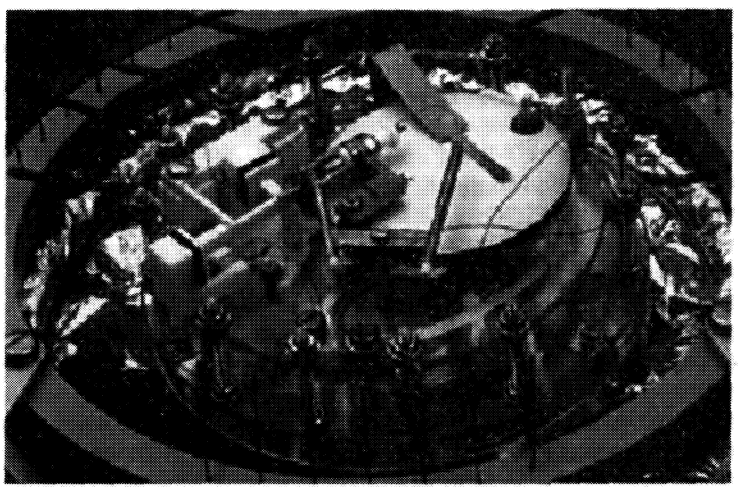


Рис. 7.8. Точная копия первого сканирующего туннельного микроскопа Биннига и Рорера (оригинал не сохранился)

На рис. 7.8 показана фотография первого сканирующего туннельного микроскопа. В нём роль отверстия выполняет тончайший

металлический зонд, на конце которого в предельном случае может находиться всего один атом. Пьезоэлектрические устройства подводят зонд на расстояние 1–2 нм от поверхности исследуемого электропроводящего объекта — настолько близко, что электронные облака на кончике зонда и ближайшего к нему атома объекта перекрываются. Если между объектом и зондом создать небольшую разность потенциалов, то появится слабый туннельный ток. Пьезоэлектрические двухкоординатные манипуляторы перемещают зонд вдоль поверхности образца, формируя растр так, как это делается в электронном микроскопе. При этом параллельные строки растра отстоят друг от друга на доли нанометра. Зонд двигается вверх и вниз в соответствии с рельефом поверхности благодаря механизму обратной связи, который улавливает начинающееся изменение туннельного тока и изменяет напряжение, прикладываемое к третьему манипулятору. Именно третий манипулятор передвигает зонд по вертикали таким образом, чтобы величина туннельного тока не менялась, т. е. чтобы зазор между зондом и объектом оставался постоянным. По изменению напряжения компьютер строит трехмерное изображение поверхности. При этом разрешающая способность микроскопа достигает атомного уровня, т. е. могут быть видны отдельные атомы, размеры которых составляют 0,2 нм. Трудности исследования образцов в сканирующем туннельном микроскопе и, в особенности, невозможность изучения непроводящих материалов побудили тех же авторов разработать атомно-силовой микроскоп [29].

В атомно-силовом микроскопе (АСМ) образец может быть не только проводником, но и полупроводником или диэлектриком. В основе атомно-силовой микроскопии лежит обменное взаимодействие атомов зонда и исследуемого образца. Это взаимодействие имеет квантовую природу. Как и в сканирующем туннельном микроскопе, над объектом перемещается зонд в виде заостренного до атомных размеров острия (осколок алмаза, кремния, нитрида кремния). Зонд закрепляется на полоске из металлической фольги (кантилевере). Когда зонд приближается к образцу, между электронном облаком зонда и электронными облаками отдельных атомов образца начинают действовать силы обменного взаимодействия. В зависимости от величины расстояния между зондом и образцом это могут быть силы притяжения или отталкивания, меняющиеся в соответствии с рельефом поверхности. Отсюда возникают два разных режима сканирования — бесконтактный и контактный. При контактном режиме (режиме отталкивания) сила отталкивания уравновешивается силой упругости кантилевера. Рельеф исследуемой поверхности формируется в режиме постоянной высоты или в режиме постоянной силы. В первом случае кантилевер передвигается в горизонтальной плоскости и регистрируются его отклонения в каждой точке. Во втором случае перемещения зонда регистрируютя оптически с помощью луча лазера, отражаемого от верхней части держателя зонда на фотодиодное чувствительное устройство. Механизм обратной связи реагирует на изменения оптического хода луча и воздействует на

пьезоэлектрический преобразователь. В свою очередь преобразователь так регулирует высоту, на которой находится образец, что отклонение кантилевера остается постоянным. В соответствии с перемещениями образца строится контур поверхности.

Основным результатом сканирующей зондовой микроскопии являются, как правило, трехмерные изображения поверхности исследуемых объектов. Изображение поверхности получают после математической обработки цифровой информации, в качестве которой выступают двумерные массивы целых чисел. Каждое число в этой матрице, в зависимости от режима сканирования, является значением туннельного тока, значением отклонения кантилевера или же значением какой-либо более сложной функции.

Семейство зондовых микроскопов наряду со сканирующим туннельным и атомно-силовым микроскопами включает многие другие типы микроскопов: сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (разрешение до 50 нм), сканирующий ёмкостной микроскоп с разрешением 500 нм, сканирующий тепловой микроскоп с продольным пространственным разрешением 50 нм, сканирующий бесконтактный микроскоп (пространственное разрешение в плоскости образца 5 нм), магнитно-силовой микроскоп с разрешением менее 100 нм, сканирующий фрикционный микроскоп, электростатический силовой микроскоп, сканирующий микроскоп неупругого туннелирования для регистрации фононных спектров молекул, микроскоп с эмиссией баллистических электронов, силовой микроскоп с инверсной фотоэмиссией, акустический микроскоп ближнего поля. Принципы действия сканирующих зондовых микроскопов и их основные конструкции описаны в [30–33].

Возможности сканирующей зондовой микроскопии выходят за рамки чисто микроскопических задач. С помощью СТМ возможно не только исследование, но и изменение поверхности на уровне отдельных атомов [34]. Приложив несколько большее, чем при сканировании, напряжение между подложкой и зондом, можно добиться того, что к зонду притянутся один или несколько атомов, которые можно поднять и перенести на другое место. Прикладывая к зонду определенное напряжение, можно заставить атомы двигаться вдоль поверхности. Точно прицелившись зондом и приложив нужное напряжение, можно как бы "рассечь" молекулу на части, отделив от нее несколько атомов. Манипуляции с отдельными атомами означают, что можно сконструировать искусственные структуры нанометровых размеров, используя отдельные атомы как строительные блоки.

Эти возможности сканирующей туннельной микроскопии были ясны изобретателям метода, и уже в 1985 году Бинниг с коллегами подали патентную заявку на использование СТМ для технологических целей.

Обычно сканирующая зондовая микроскопия применяется для формирования изображения поверхности без её повреждения. Однако атомно-силовая (АСМ) или сканирующая туннельная микроскопия

(СТМ) могут быть использованы для направленной модификации поверхности путём приложения либо повышенной нагрузки в случае АСМ, либо повышенных пульсаций тока в случае СТМ. Эта технология известна как нанолитография [34]. Сканирующие туннельные микроскопы могут быть использованы для нанолитографии, если они содержат устройства для генерации повышенных пульсаций тока. В случае атомно-силовых микроскопов необходимо иметь возможность работы в контактном режиме. Еще одним необходимым условием является контролируемое перемещения острия зонда по схеме, задаваемой оператором. Возможность формирования нанометровых объектов на поверхности позволит в сотни и тысячи раз увеличить плотность записи информации по сравнению с оптическими запоминающими устройствами на компакт-дисках.

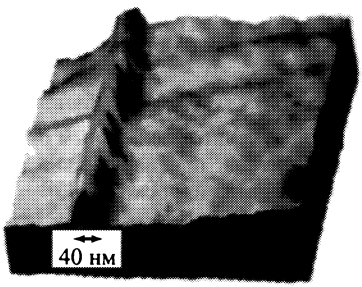


Рис. 7.9. Нанопроводник на изолирующей подложке, полученный с помощью атомно-силового микроскопа

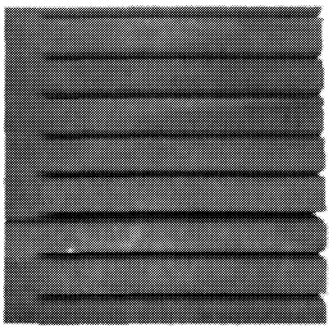


Рис. 7.10. Линейная структура, созданная на поверхности золота с помощью сканирующей туннельной микроскопии: параллельные прорези шириной 0,8 нм расположены на расстоянии 2,4 нм одна от другой; площадь сканирования составляет 25 × 25нм^2

С помощью АСМ можно получить проводники нанометровой ширины, необходимые для наноэлектроники (рис. 7.9). Формирование нанопроводников на изолирующих подложках позволит осуществлять соединения в микросхемах с субмикронными размерами элементов, может использоваться при создании транзисторов и оптоэлектронных элементов нанометровых размеров. На рис. 7.10 показана линейная наноструктура, сформированная в сканирующем туннельном микроскопе на поверхности золота и представляющая собой параллельные прорези шириной 0,8 нм, расположенные на расстоянии 2,4 нм одна от другой. Площадь участка сканирования составляет (25 × 25) нм^2. Такая наноструктура может использоваться как матрица для получения квантовой проволоки. Интересной является возможность использовать атомно-силовую микроскопию в нанолитографии для механического царапания

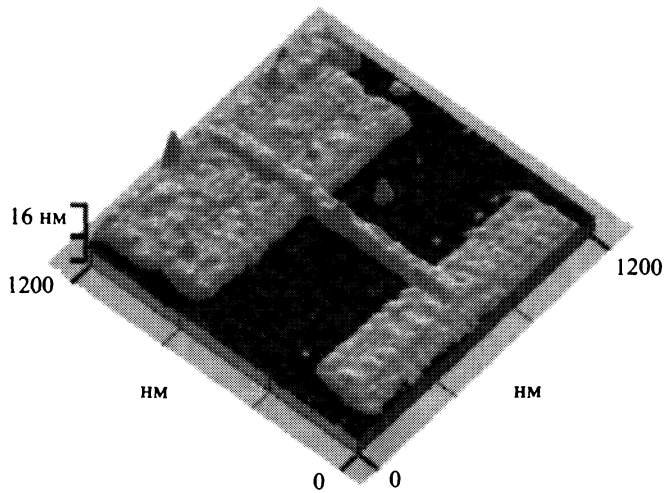


Рис. 7.11. Наноструктурный контакт $Ti/TiO_y/Ti$, полученный локальным окислением линейного проводника из металлического титана, предварительно нанесенного на подложку с помощью атомно-силового микроскопа [35]

поверхности зондом или для направленного окисления поверхности под зондом (рис. 7.11) [35] при подаче на иглу потенциала.

Однако до настоящего времени использование СТМ для формирования наноструктур в производственных масштабах довольно трудоёмко и не вполне рентабельно из-за крайне низкой производительности процесса.

Литература к главе 7

1. *Taniguchi N.* On the basic concept of nanotechnology. // Proc. Int. Conf. Prog. Eng. Part II. Tokyo: Jap. Soc. Pres. Eng., 1974.

2. *Taniguchi N.* Future trends of nanotechnology. // Intern. J. Japan. Soc. Precision Engineering. 1992. V. 26. № 1. P. 1–7.

3. Nanotechnology: Integrated Processing Systems for Ultra-Precision and Ultra-Fine Products. / Eds. *N. Taniguchi et al.* – Oxford: Oxford University Press, 1996. – 406 p.

4. *Fleisher R. L.* Tracks to Innovation — Nuclear Tracks in Science and Technology. – New York: Springer, 1998. – 210 p.

5. *Реутов В. Ф., Дмитриев С. Н.* Ионно-трековая нанотехнология. // Российск. хим. журн. 2002. Т. 46. № 5. С. 74–80.

6. *Fleisher R. L.* Ion tracks in solids: from science to technology to diverse applications. // MRS Bull. 1995. V. 20. № 12. P. 17–21.

7. *Silk E. C. H., Barnes R. S.* Examination of fission fragment tracks with an electron microscope. // Philosoph. Mag. 1959. V. 4. № 44. P. 970–972.

8. Введение в фотолитографию. / Под ред. *В. П. Лаврищева.* – М.: Энергия, 1977. – 400 с.

9. *Броудай И., Мерей Дж.* Физические основы микротехнологии. – М.: Мир, 1985. – 496 с.

10. *Маллер Р., Кейминс Т.* Элементы интегральных схем. М.: 1989. – 630 с.

11. *Валиев К.А.* Физика субмикронной литографии. – М.: Наука-Физматлит, 1990. – 528 с.

12. *Scott J.P.* Recent progress on the electron image projector. // J. Vac. Sci. Technol. 1978. V.5. No 3. P.1016–1021.

13. *Гапонов С.В., Гусев С. А., Платонов Ю. Я.* Искусственные многослойные отражающие и селективные элементы для мягкого рентгеновского излучения. // ЖЭТФ. 1984. Т.54. №4. С.747–762.

14. *Першин Ю.П., Зубарев Е.Н., Кондратенко В.В. и др.* Особенности формирования многослойных рентгеновских зеркал Ni/C, изготовленных электронно-лучевым испарением в комбинации с ионно-лучевым травлением. // Металлофизика и новейшие технологии. 2002. Т.24. №6. С.795–814.

15. *Валиев К.А., Данилов В.А., Дракин К.А.* Физические процессы дефектообразования и травления при ионной литографии плёнок двуокиси кремния. // Микроэлектроника. 1982. Т.11. №4. С.323–327.

16. *Ngu W.W., Hong C.-S., Yariv A.* Holographic interference lithography for integrated optics. // IEEE Trans. Electron Devices. 1978. V.25. №10. P.1193–1196.

17. Плазменная технология в производстве СБИС. / Под ред. *Н. Айнспрука, Д. Брауна.* – М.: Мир, 1987. – 470 С.

18. *Chou S.Y., Krauss P.P., Renstrom P.J.* Inprint lithography with 25-nanometer resolution. // Science. 1996. V.272. №5258. P.85–87.

19. *Chou S.Y., Zhuang L.* Lithographically induced self-assembly of periodic polymer micropillar arrays. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1999. V.17. №6. P.3197–3202.

20. *Алферов Ж.И.* Двойные гетероструктуры: концепции и применения в физике, электронике и технологии. // УФН. 2002. Т.172. №9. С.1072–1086.

21. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. / Под ред. *Л. Ченга, К. Плога.* – М.: Мир, 1989. – 584 с.

22. *Esaki L., Tsu R.* Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. // IBM J. Res. Devel. 1970. V.14. №1. P.61–68.

23. *Chang L.L., Segmüller A., Esaki L.* Smooth and coherent layers of GaAs and AlAs growth by molecular beam epitaxy. // Appl. Phys. Lett. 1976. V.28. №1. P.39–41.

24. *David C., Hartmann R., Müller E. et al.* Pre-structuring of Si substrates to investigate MBE growth of SiGe layers. // Microelectr. Engineer. 1999. V.46. №1–4. P.275–278.

25. *Grundmann M., Christen J., Ledentsov N.N. et al.* Ultranarrow luminescence lines from single quantum dots. // Phys. Rev. Lett. 1995. V.74. №20. P.4043–4046.

26. *Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Иванов С.В. и др.* Упорядоченные массивы квантовых точек в полупроводниковых матрицах. // УФН. 1996. Т.166. №4. С.423–428.

27. *Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А. и др.* Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. // ФТП. 1998. Т.32. № 4. С.385–410.

28. *Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E.* Surface studies by scanning tunneling microscopy. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 1. P. 57–61.

29. *Binning G., Quate C. F., Gerber H.* Atomic force microscope. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. No 9. P. 930–933.

30. *Weisendanger R.* Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 659 p.

31. *Суслов А. А., Чижик С. А.* Сканирующие зондовые микроскопы. // Материалы, технологии, инструменты. 1997. Т. 2. № 3. С. 78–89.

32. Atomic Force Microscopy / Scanning Tunneling Microscopy 3. / Eds. *S. H. Cohen, M. L. Lightbody.* – Dordrecht: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. – 218 p.

33. *Goldstein J., Newbury D. E., Joy D. C. et al.* Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Third edition. – Dordrecht: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. – 586 p.

34. *Soh H. T., Guarini K. W., Quate C. F.* Scanning Probe Lithography. – Dordrecht: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001. – 224 p.

35. *Vullers R. J. M., Ahlskog M., van Haesendonck C.* Titanium nanostructures made by local oxidation with the atomic force microscope. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 144–145. P. 584–588.

Заключение

Три группы технологий обеспечивают научно-технический прогресс первой половины XXI века – электроника и компьютерные технологии, биотехнологии и нанотехнологии. Ожидается, что развитие электроники и компьютерных технологий достигнет максимума в 2010–2015 годах, вклад биотехнологий, зародившихся в 1968–1973 годах, станет наибольшим в период 2025–2035 годов, а нанотехнологии станут основной движущей силой научно-технического развития в 2045–2055 годах.

Сущность нанотехнологии состоит в способности работать на атомном, молекулярном и супрамолекулярном (надмолекулярном) уровнях, в интервале размеров от 1 до 100 нм, для того, чтобы создавать, обрабатывать и использовать материалы, устройства и системы, обладающие новыми свойствами и функциональными возможностями благодаря малому размеру элементов их структуры [1]. В некоторых случаях новые явления и свойства наблюдаются, когда размер оказывается меньше 1 нм или больше 100 нм.

Управление веществом в нанометровом масштабе означает управление фундаментальными структурой и функциями именно на том уровне, который определяет основополагающие свойства твёрдого тела. Нанотехнология подразумевает не только умение работать с нанометровыми объектами, но и создавать из них более крупные супрамолекулярные структуры. Изготовление наноустройств и наноматериалов методом сборки потребовало создания совершенно новой аппаратуры, которая появилась только в 80-х годах XX века (сканирующие туннельные и атомно-силовые микроскопы, доступная и удобная вычислительная техника на базе персональных компьютеров). Нанотехнология объединяет наноразмерные структуры и создает материалы и системы, которые можно использовать в большинстве отраслей промышленности, в здравоохранении и охране окружающей среды. В настоящее время развитие нанотехнологии, производство и применение наноматериалов еще не достигли максимума.

Действительно, исследования структуры и свойств наноматериалов развиваются очень интенсивно — в 1993 году в Мехико прошла первая международная конференция по наноструктурным материалам, а в период с 1995 по 2005 год в мире состоялось уже более ста международных конференций и симпозиумов по этим материалам.

До 1990 года в мире не было ни одного специализированного научного журнала по наноматериалам и нанотехнологиям. В настоящее время около 20 международных научных журналов посвящены исключительно наноматериалам и нанотехнологиям. Среди них Fullerene Science and Technology, International Journal of Nanoscience, Journal of Micromechanics and Microengineering, Journal of Nanoparticles Research, Journal of Nanosciense and Technology, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, Journal of Physical Chemistry B, NanoLetters, Nanostructured Materials, Nanotechnology, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. Кроме того, статьи по наноматериалам и нанотехнологиям публикуют все материаловедческие журналы, журналы по физике конденсированного состояния, по коллоидной химии.

Наряду с количеством специализированных научных и технических журналов двумя очевидными показателями интереса к наноматериалам и нанотехнологиям являются число публикуемых научных статей и число патентов. Первый является хорошим показателем научной активности, последний указывает на возможность перехода от научных результатов к их применению. Рисунок 1 показывает изменение числа публикаций и патентов по наноматериалам и нанотехнологиям с 1980 по 1998 год [2]. Данные по мировому числу публикаций извлечены из базы данных реферативного журнала "Science Citation Index" (SCI), а как нанопатенты учтены те, которые зарегистрированы Европейским патентным ведомством (European Patent Office (EPO)) в Мюнхене. Как видно из рис. 1, в период 1981–1985 годов число публикуемых статей было невелико, но постепенно увеличивалось год от года. Заметный рост числа публикаций наблюдается с 1986 года, а с 1989 по 1998 год число ежегодно публикуемых статей выросло с 1000 до 12000. Большой объём накопленных экспериментальных данных по наноматериалам и нанотехнологиям служит надежной основой для обобщения фундаментальных и прикладных результатов в обзорах, сборниках и монографиях (см., например, [3–15]).

Явным свидетельством интереса к наноматериалам и нанотехнологиям является также динамика роста финансовых вложений в эту комплексную отрасль научных и прикладных разработок. За последние 15–20 лет XX века в мире на создание новых процессов и материалов, связанных с понятием "нано", израсходовано 340 миллионов долларов. Кроме того, в связи с разработкой наноматериалов и нанотехнологий дополнительные вложения в электронику, химическую фармацевтику, катализ, аэрокосмическую отрасль, производство инструмента составили 300, 180, 100, 70 и 20 миллионов долларов, соответственно. Таким

Рис. 1. Количество статей и патентов по наноматериалам и нанотехнологиям, ежегодно публиковавшихся во всем мире в период с 1981 по 1998 год [2]. Число статей соответствует всем статьям, связанным с наноматериалами и нанотехнологиями и учтенным в базе данных реферативного журнала "Science Citation Index" (SCI). В качестве нанопатентов учтены те, которые выданы Европейским патентным бюро (the European Patent Office (EPO))

образом, общие расходы на научные и прикладные исследования по наноматериалам уже в конце XX века превысили 1 миллиард долларов.

В США в 2000, 2001, 2002, 2003 и 2004 годах государственные вложения в научно-исследовательские и прикладные программы по наноматериалам и нанотехнологиям составили 270, 464, 697, 774 и 961 миллионов долларов, а вложения венчурного инновационного капитала — 500, 800, 1000, 1200 и 1500 миллионов долларов, соответственно. В 2005 г. бюджетные ассигнования США на нанотехнологические исследования составят 982 миллиона долларов — это в восемь с лишним раз больше, чем 116 миллионов долларов бюджетных ассигнований США в 1997 году.

Весьма внушительны национальные программы по наноматериалам других стран: в 2002 г. в Японии соответствующие расходы составили 800 миллионов долларов, в странах Европейского Сообщества — 300 миллионов долларов, в остальных странах мира — 400 миллионов долларов. Следует отметить, что происходит постепенное смещение научных и прикладных интересов от разработки наноматериалов к созданию изделий и устройств, в которых используются эффекты наносостояния. Непрерывно расширяются исследования биологических наноматериалов и нанотехнологий.

Невозможно переоценить качественные изменения, которые нанотехнологии принесут обществу. Наука о нановеществах и наноматериалах перестроит почти все отрасли промышленности и приведет к новой промышленной революции, изменит представления людей

о природе, повысит качество жизни. Нанотехнологии заявили о себе как о технологиях нового века, поскольку управление веществом на нанометровом уровне весьма значимо и существенно для всех областей общественной деятельности — от информатики и медицины до машиностроения и охраны окружающей среды. Вместе с тем следует иметь в виду, что многие давно используемые материалы и процессы фактически связаны с нанотехнологиями. Это относится, например, к таким классическим разделам науки и техники как катализ и фотография.

В последние годы приставку "нано" часто используют для того, чтобы придать особо современный характер той или иной области знаний. Например, автор [11] вводит термин "нанохимия", определяя последнюю как науку о "наномире", как химию нанообъектов или как химию малых ансамблей молекул, отделяя последнюю от химии одиночных молекул. К нанохимии примыкают коллоидная химия и химия высокодисперсных систем [11]. По-видимому, выделение из химии как науки о химических превращениях и атомно-молекулярном строении веществ нанохимии не совсем удачно. В противоположность [11] автор статьи [16] полагает, что "нанохимия есть искусственно придуманная "новая" область химии. Все мы на протяжении научной жизни так или иначе занимались этой самой нанохимией, но сейчас под это звучное название можно получить немного дополнительных денег". Действительно, из представленных в этой книге результатов ясно, что создание наночастиц и наноматериалов, изучение их строения и свойств, разработка методов манипулирования нанообъектами, применение нанообъектов в различных системах выходит за пределы какой-либо одной науки, будь то физика или химия. Наука о наноструктурированном состоянии вещества является комплексной дисциплиной, использующей приемы и методы многих классических наук.

Книга, которую вы прочли, посвящена в основном нанокристаллическому твёрдому телу. Исследования последнего десятилетия существенно расширили представления об эффектах, связанных с размерами зёрен (кристаллитов) твёрдого тела. Длительное время основное внимание было сосредоточено на изучении малых частиц — нанокластеров, свойства которых являются промежуточными между свойствами изолированных атомов и поликристаллического твёрдого тела. Создание методов получения компактных материалов с необычайно тонкозернистой структурой, в которой зёрна имеют нанометровые размеры, позволило перейти к изучению структуры и свойств твёрдого тела в нанокристаллическом состоянии. Спектр свойств вещества существенно расширяется, если нанометровые частицы агломерируются в объёмный компактный материал. Такой нанокристаллический материал, содержащий наряду с нанометровыми кристаллитами очень протяженные границы раздела с частично неупорядоченной структурой, обладает новыми свойствами по сравнению с крупнозернистым материалом такого же состава.

В настоящее время основными методами получения компактных нанокристаллических материалов являются [6, 7, 12, 15]: компактирование изолированных нанокластеров, полученных испарением и конденсацией, осаждением из растворов или разложением прекурсоров; кристаллизация аморфных сплавов; интенсивная пластическая деформация; упорядочение сильно нестехиометрических соединений и твёрдых растворов [7, 15, 17–33]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, ни один из них не является универсальным, так как наилучшим образом применим для вполне определенного круга объектов.

Анализ накопленных экспериментальных результатов показывает, что в нанокристаллическом твёрдом теле важную роль играет не только размер зерна (как в изолированных наночастицах), но и структура и состояние границ раздела (границ зёрен). Действительно, состояние межзёренных границ в компактных наноматериалах, полученных разными методами, имеет заметные различия. Например, в наноматериалах, полученных интенсивной деформацией, границы зёрен отличаются высокой плотностью дислокаций, а в наноматериалах, полученных кристаллизацией, границы зёрен могут быть квазиаморфными или иметь сильно искаженное кристаллическое строение. Все эти особенности нужно учитывать при интерпретации свойств компактных наноматериалов. Особенно отчетливо влияние границ раздела на структуру и свойства проявляется в наноматериалах, полученных компактированием или интенсивной пластической деформацией. В этих наноматериалах непосредственно после их получения границы раздела находятся в неравновесном напряженном состоянии с избыточной энергией. Релаксация неравновесных границ раздела в нанокристаллических металлах и сплавах происходит самопроизвольно даже при комнатной температуре и, как правило, сопровождается некоторым ростом зёрен [27, 34]. Керамические (оксидные) наноматериалы более стабильны, чем металлические; их структура и размер зёрен могут оставаться почти неизменными даже после отжига при 600-800 К [35].

Свойства нанокристаллических металлов и сплавов, особенно полученных компактированием нанокластеров, очень чувствительны к примеси кислорода. Чрезвычайно большая площадь границ раздела обусловливает высокую химическую активность нанокристаллических металлов. Значительная часть необычных результатов, полученных в период до 1992 года, после последующей тщательной проверки оказалась следствием загрязнения нанокристаллических металлов примесным кислородом, а в случае Pd — также и водородом.

Для теоретического осмысления экспериментальных результатов, полученных на изолированных наночастицах и компактных нанокристаллических материалах, большое значение имеет разделение поверхностных (связанных с границами раздела) и объёмных (связанных с размером частиц) эффектов. В настоящее время эта задача далека от полного разрешения. В целом уровень теоретического

понимания и объяснения строения и свойств изолированных наночастиц заметно выше по сравнению с компактными нанокристаллическими материалами. Это связано с тем, что дисперсные системы и нанокластеры изучаются уже с начала XX века, а компактные наноматериалы стали объектом изучения только после 1982 года. Нет сомнения, что активно ведущиеся исследования компактных нанокристаллических материалов позволят в ближайшие 10–15 лет ликвидировать отмеченное отставание.

Анализируя состояние материаловедческих исследований, можно выделить четыре стадии "жизни" материалов — зарождение идеи, интенсивные исследования, рост производства и уменьшение производства. По-видимому, компактные нанокристаллические материалы находятся на стадии интенсивных исследований. Можно ожидать, что в ближайшие годы интенсивность изучения нанокристаллических материалов будет возрастать. Наиболее актуальными направлениями их исследования будут, по-видимому, детальное изучение микроструктуры; разделение эффектов, обусловленных размерами частиц и границами раздела; определение условий стабилизации наноструктуры, обеспечивающих сохранение достигнутых свойств при повышенных температурах; создание моделей нанокристаллического состояния, позволяющих дать его адекватное теоретическое описание.

Новые стабилизированные нанокристаллические материалы будут создаваться не на базе металлов, а на основе многокомпонентных систем. Соединения металлов с кислородом, азотом и углеродом, имеющие высокую температуру плавления и высокую термическую стабильность, станут основными компонентами нанокристаллических материалов будущего, поскольку позволят создать наноматериалы, стабильно работающие и не меняющие свои свойства в течение всего срока эксплуатации. Именно оксидам, нитридам и карбидам металлов суждено проявить свои высокие свойства в мире нанотехнологий.

Обширные исследования нанокристаллических материалов приведут к появлению новых наук — физики и химии нанокристаллического твёрдого тела, что позволит создать прочный мост между наноматериалами и нанотехнологиями.

Литература к заключению

1. *C. Roco M.C.* Towards a US national nanotechnology initiative. // J. Nanoparticle Researh. 1999. V. 1. №4. P. 435–438.

2. *Compañó R., Hullmann A.* Forecasting the development of nanotechnology with the help of science and technology indicators. // Nanotechnology. 2002. V. 13. №3. P. 243–247.

3. *Drexler K. E.* Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation. – New York: Wiley, 1992. – 518 p.

4. *Ten Wolde A.* Nanotechnology: Towards a Molecular Construction Kit. – Boston: New World Ventures, 1998. – 357 p.

5. Nanostructured Materials. / Ed. *J. Yi-Ru Ying*. – New York: Academic Press, 2001. – 350 p.

6. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.

7. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.

8. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. / Eds. *A. S. Edelstein, R. C. Cammarata*. – Baltimor: The Johns Hopkins University, 1998. – 620 p.

9. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // Acta Mater. 2000. V. 48. № 1. P. 1–29.

10. *Mayo M. J.* Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. // Int. Mater. Rev. 1996. V. 41. № 1. P. 85–115.

11. *Бучаченко А. Л.* Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419–437.

12. *Гусев А. И.* Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55–83.

13. Nanotechnology Research Directions. / Eds. *M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos*. – Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2000. – 360 p.

14. Springer Handbook of Nanotechnology. / Ed. *B. Bhushan*. – Heidelberg–Berlin: Springer, 2004. – 1222 p.

15. *Gusev A. I., Rempel A. A.* Nanocrystalline Materials. – Cambridge: Cambridge Intern. Science Publ., 2004. – 351 p.

16. *Эрлих Г. В.* Куда идем? // Российск. хим. журн. 2003. Т. 47. № 2. С. 81–85.

17. *Gleiter H.* Materials with ultrafine microstructure: retrospectives and perspectives. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. № 1. P. 1–19.

18. *Birringer R., Gleiter H.* // Encyclopedia of Material Science and Engineering. Suppl. Vol. 1. / Ed. *R. W. Cahn*. – Oxford: Pergamon Press, 1988. P. 339–349.

19. *Siegel R W.* Cluster-assembled nanophase materials. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1991. V. 21. P. 559–578.

20. *Siegel R W.* Nanostructured materials — mind over matter. // Nanostruct. Mater. 1993. V. 3. № 1–6. P. 1–18.

21. *Schaefer H.-E.* Interfaces and physical properties of nanostructurd solids. // Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure. / Eds. *M. A. Nastasi, D. M. Parkin, H. Gleiter*. – Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. – P. 81–106.

22. *Kear B. H., Strutt P. R.* Chemical processing and applications for nanostructured materials. // Nanostruct: Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 227–236.

23. *Gleiter H.* Nanocrystalline materials. // Progr. Mater. Sci. 1989. V. 33. № 4. P. 233–315.

24. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* New iron-based soft-magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 10, part 2. P. 6044–6046.

25. *Inoue A.* Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 53–64.

26. *Валиев Р. З., Кайбышев О. А., Кузнецов Р. И. и др.* Низкотемпературная сверхпластичность металлических материалов. // ДАН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 864–866.

27. *Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р.* Структура и свойства металлических материалов с субмикрокристаллической структурой. // ФММ. 1992. Т.73. №4. С.70–86.

28. *Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др.* Процессы пластического структурообразования металлов. – Минск: Наука и техника, 1994. – 232 с.

29. *Gleiter H.* Nanostructured materials: state of art and perspectives. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №1–4. P.3–14.

30. *Valiev R.Z.* Approach to nanostructured solids through the studies of submicron grained polycrystals. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №1–4. P.73–82.

31. *Yamauchi K., Yoshizawa Y.* Recent development of nanocrystalline soft magnetic alloys. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №1–4. P.247–254.

32. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т.69. №6. С.436–442.

33. *Гусев А.И., Тулин А.А., Липатников В.Н., Ремпель А.А.* Наноструктура дисперсного и компактного нестехиометрического карбида ванадия. // Журнал общей химии. 2002. Т.72. №7. С.1067–1076.

34. *Weißmüller J., Loffler J., Kleber M.* Atomic structure of nanocrystalline metals studied by diffraction techniques and EXAFS. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №1–4. P.105–114.

35. *Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K.* High-resolution electron microscopy of interfaces in nanocrystalline materials. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. №1–4. P.115–124.

Именной указатель

Аджаян П. (Ajayan P. M.), 20
Алферов Ж. И., 380
Архимед, 190

Бинниг Г. (Binnig G.), 16, 158, 386, 388
Бозе Ш. (Bose Sh.), 304
Бовин Дж.-О. (Bovin J. O.), 67
Больцман Л. (Boltzmann L.), 190, 288, 345
Брегг Л. (Bragg L.), 174, 179, 182, 186, 374
Броун Р. (Brown R.), 8, 11
Брунауэр С. (Brunauer S.), 194
Буцлофф П. (Butzloff P.), 21

Ван-дер-Ваальс (Van der Waals J.), 62, 229
Вильямсон Г. (Williamson G. K.), 75, 181
Вульф Г. В., 174, 179, 182, 186

Гаусс К. Ф. (Gauss C. F.), 168–171
Гейзенберг В., 231
Ген М. Я., 47
Гляйтер Г. (Gleiter H.), 17, 112, 114, 116
Гусев А. И., 7, 8, 21, 87, 140, 167

Дебай П. (Debye P.), 169, 220, 222, 227, 228, 299, 334
Дерягин Б. В., 194
Джозефсон Б. (Josephson B.), 35
Джонс Д. (Jones D. E. H.), 56
Дикинсон Эмили (Dickinson E.), 7
Дирак П. (Dirac P.), 345
Донн Джон (Donne J.), 12

Инуэ А. (Inoue A.), 133

Йошизава Я. (Yoshizawa Y.), 131

Карл Р. (Curl R. F.), 55
Кольшуттер В. (Kohlschütter V.), 46
Кривоглаз М. А., 167
Крото Х. (Kroto H. W.), 55

Лаплас П. (Laplace P.), 190, 204, 215, 216
Ларкин Д. (Larkin D.), 21
Лауэ М. (Laue M.), 300
Ленард-Джонс Д. Э. (Lennard-Jones J. E.), 335
Ленгмюр И. (Langmuir I.), 193, 194
Лидов А., 46
Липатников В. Н., 144
Лоренц Х. А. (Lorentz H. A.), 168-171

Максвелл Дж. (Maxwell J.), 345
Малевич К. С. 165
Мейсснер В. (Meissner W.), 35
Мёссбауер Р. (Mössbauer R.) 227

Неель Л. (Néel L.), 234
Нельсон Дж. (Nelson J. B.), 182

О'Гери Ф. (O'Gehry F.), 16
Огума С. (Oguma S.), 131

Перрен Ж. (Perrin J.), 190
Петров Ю. И., 47
Петч Н. (Petch N. J.), 147, 318-321, 326, 327, 330

Райли Д. (Riley D. P.), 182
Ремпель А. А., 7, 11, 87, 140, 167, 239

Риман Г. Ф. Б. (Riemann G. F. B.), 220
Ритвелд Г. (Rietveld H. M.), 180, 281
Рорер Х. (Rohrer H.), 16, 158, 386
Руска Е. (Ruska E.), 158

Сведберг Т. (Svedberg T.), 9, 11, 192
Сегал В. М., 136
Селяков Н. Я., 166
Смалли Р. (Smalley R./,E.), 55
Смолуховский М. (Smoluchowski M.), 8, 11, 191

Танигучи Н. (Taniguchi N.), 15, 370
Теллер Э. (Teller E.), 194
Тихомиров В., 46
Томсон У. (Thomson W., lord Kelvin), 11, 206

Уоррен Б. (Warren B. E.), 169, 180

Фарадей М. (Faraday M.), 9, 11, 64, 65, 243, 343
Федосеев Д. В., 50
Фейнман Р. (Feynman R. P.), 15
Ферми Э. (Fermi E.), 22, 223, 230, 244, 275,344, 345, 353
Фик А. (Fick A.), 190
Филипп Ф. (Phillipp F.), 160
Фойгт В. (Voigt W.), 168, 171, 179, 281
Френель О. (Fresnel A.), 34, 374, 375
Фуджимори Х. (Fujimori H.), 127
Фуллер Б. (Fuller R. B.), 56

Харламов А. И., 20
Хевисайд О. (Heaviside O.), 276
Холл В. (Hall W. H.), 75, 181
Холл Э. (Hall E. O.), 147, 318-321, 326, 327, 330
Хоффман Х. (Hoffman H.), 131

Шеррер П. (Scherrer P.), 166, 169, 174, 301, 375
Шефер Г.-Э (Schaefer H.-E.), 160, 277, 291
Шредингер Э. (Schrödinger E.), 275
Штрауб В. М. (Straub W. M.), 160

Эйнштейн А. (Einstein A.), 8, 11, 191, 333
Эммет П. Х. (Emmet P. H.), 194
Эсаки Л. (Esaki L.), 380

Ямаучи К. (Yamauchi K.), 131

Предметный указатель

Адсорбция, 188, ,214, 300, 382
- газовая, 188
- мономолекулярная, 193
- объёмная, 193
- полимолекулярная, 194
Алмаз, 50, 55, 69, 81-84, 147, 317, 387
Аннигиляция позитронов, 95, 269-292, 295, 347
-, свободный объём, 274, 280
-, скорость нормированная, 272, 273

Бесселя функция, 221
Блокирование, объём, 235
-, температура, 235-237
Больцмана постоянная, 288
-, распределение, 190

Вакансионные агломераты (кластеры, нанопоры), 37, 95, 96, 286-288, 291, 292, 346, 347, 350
Вакансия, 37, 346, 352
- в зёрнах, 266
- интерфейсная (границы раздела), 269, 277, 286, 287
-, моно, 278. 284, 292
- решёточная, 268, 277, 347
- структурная, 80, 95, 284, 286, 288
- термическая, 215, 284, 286, 287, 291, 292
Вильямсона-Холла метод, 75, 181
Время релаксации, 235, 234
Вульфа-Брегга закон, 179
- уравнение, 174

Гаусса функция, 168-171, 275, 276
Гетероструктуры полупроводниковые, 27, 28, 33
- сверхпроводник-ферромагнитный полупроводник, 35, 36
- тонкоплёночные, 25
- тонкослойные, 27
- ферромагнетик-сверхпроводник, 34-36
Гиротрон, 123, 124
Гляйтера метод, 111, 113-115
Граница зерна, 37, 114, 138, 273
- раздела (интерфейс), 9, 15, 27, 37, 38, 87, 94, 264-270, 272, 293
Грюнайзена постоянная, 224
- формула, 336

Дебая закон (распределение), 302
- формула, 169
Дебая-Валлера фактор, 299
Дебая-Шеррера формула, 169
Деформация, 27, 32, 73, 74, 318
- диффузионное скольжение 318
- зернограничное проскальзывание 326
- интенсивная пластическая, 113, 133-139, 166, 189, 238, 327, 346, 347, 355, 397
- кручение под давлением, 134-136, 186, 293, 343
- равноканальное угло- вое прессование, 135-137, 238, 327, 346, 347, 355, 397
-, полоса сдвига, 74
Дисклинация, 37, 47, 138, 293, 296, 297

Дислокация, 37, 47, 138, 293
- несоответствия, 27
- плотность, 74, 134
- - объёмная, 174, 293
- решёточная, 294
Диффузия, 33
-, коэффициент, 191, 192
-, поток, 189, 190
- тепла, 118
Дюлонга-Пти закон, 222

Зеркало рентгеновское, 33, 34, 377

Иоффе-Регеля критерий, 306

Катализ, 22-25
- геометрический эффект, 22
- селективность, 23
-, химический размерный эффект, 24, 25
-, электронный эффект, 22
- - -, вторичный, 22
- - -, первичный, 22
Квантовая проволока, 29, 389
- точка, 28-30, 33, 163, 176, 380, 384-386
- яма (стенка), 28-30, 33, 163, 380, 385, 386
Квантовый размерный эффект, 25, 28, 222, 224
Кластер, 14, 47, 49, 50, 63, 68, 201-203, 305
-, количество атомов, 14, 61, 201-203
- металлический, 65-67
- молекулярный, 55, 59, 62, 64
- полупроводниковый, 65
Компактирование, 12, 112, 113
- нанокластеров, 324, 397
- нанопорошков, 113-125, 264
Контур экстинкции, 137, 293, 294
Коэрцитивная сила
-, влияние наноструктуры, 130, 359
-, влияние размера зёрен, (частиц), 188, 231, 232, 234, 355, 356, 358, 359
- зависимость от температуры, 234
Криогенная сушка, 68
Кристаллизация, 56, 227
- аморфных сплавов, 113, 130-133, 278, 320, 356, 397
- быстрая, 359
Кюри-Вейсса закон, 229

Ланжевена функция, 239
Лапласа давление, 204, 215, 216
Лапласа-Перрена уравнение, 190
Ленард-Джонса потенциал, 335
Ленгмюра модель изотермы адсорбции, 193
- уравнение, 193
Литография, 371
- голографическая, 377
- оптическая, 374
- рентгеновская, 34, 374, 376
- ультрафиолетовая, 374, 375
- - "глубокий ультрафиолет" (DUV), 374, 377
- - "жёсткий ультрафиолет" (EUV), 374, 377
- фото, 372, 373
- электронно-лучевая, 16, 374-376
- - проекционная, 376
- - сканирующая, 376
Лоренца функция, 168-171

Магнетосопротивление, 127
- гигантское, 25, 127

Магнитная восприимчивость карбида ванадия, 94
- лития, 229
- меди, 189, 237–239
- никеля, 353, 354
- палладия, 230, 343–346
- парамагнитных металлов, 228
- селена, 229
- слабых пара- и диамагнетиков, 37
- теллура, 229
- титана, 347, 350–353
Мессбауэра спектроскопия, 295
- эффект, 227
Металлокарбогедрены M_8C_{12}, 60
- ниобия, 63
- титана, 59–62
- циркония, 63
Метод испарения и конденсации (газофазный), 46–52
Микроскопия зондовая, 162, 163, 386
- - атомно-силовая, 18, 29, 162, 386–390
- - сканирующая туннельная, 162, 386
- оптическая, 158
- электронная, 39, 46, 127, 128, 158–165
- -, локальность, 164
- - просвечивающая высокого разрешения, 18, 158, 161, 162, 164
- - сканирующая (растровая), 16, 164, 386
Микротвёрдость, 147, 318–326
-, влияние границы зерна, 320
-, влияние размера зерна, 296, 317, 330
-, влияние отжига, 323
- карбида ванадия, 147
- меди, 318, 319, 323
- никеля, 296, 297
- оксида магния, 324, 325
- палладия, 319, 323
- серебра, 324, 325
- сплавов субмикрокристаллических, 320
- - закристализованных из аморфного состояния, 320, 321
- титана, 323, 324
Модель нанокристаллического материала газоподобная, 265, 266, 293
- двумерная, 269, 297
Монте-Карло метод, 234

Намагниченность насыщения, 37, 231–240, 353
Нанокомпозит 9, 325
- Ni–TiN, 159
- WC–Co, 68, 69, 76, 164
- металл–полимер, 25
Нанолитография, 379
Нанотехнология, 8, 10, 13, 15, 16, 34, 40, 159, 370–389
-, зондовая микроскопия, 386, 388
- ионно-лучевая, 375
- ионно-трековая, 371
- литографическая, 371–378
- миниатюризация электронных схем, 176
- эпитаксиальная, 379–385
Нанотрубка, 14, 17, 21
- карбид кремния, 20
- нитрид бора, 20
- углеродная, 17–19, 84
Наночастицы изолированные, 9, 15, 38, 46, 188, 200, 234, 300, 317, 397
Напыление радиоуправляемое, 35
- электронно-лучевое, 35
Нельсона–Райли функция, 182

Нестабильность наноструктур временна́я, 33
Нестехиометрические соединения, 87, 97, 139
–, карбид ванадия, 87–97, 140–148
–, карбид титана, 76–80, 186, 187
–, карбиды, 34, 68, 94, 113
–, нитриды, 34, 113
–, оксиды, 34, 113

Однодоменная частица, 188, 231, 235, 359
Осаждение
– из водных растворов, 177
– из газовой фазы, 113, 129, 379
– – физическое (PVD), 113, 129
– – химическое (CVD), 20, 113, 129
– из коллоидного раствора, 236
– из коллоидных растворов, 64–69, 236
– – CdS, 64
– – WC–Co, 68, 69
– из плазмы, 127
– на подложку, 126–169
–, электро, 113, 129, 321
Осцилляции Фриделя, 217

Парамагнетизм
– Ван-Флека, 229, 353
– Кюри, 228, 345
– Паули, 228, 229, 238, 343, 344, 353
Пиролиз, 70, 71
Плёнки 9, 14, 26, 243
Поверхность удельная, 90, 97, 192–195
– фасетированная, 31, 32
Позитрон, 271, 275, 277–279
–, время жизни, 95, 272, 273, 284–289, 292
–, захваченное (локализованное) состояние, 272
–, свободное (делокализованное) состояние, 272
–, термализация, 271, 272
Порядок
– ближний, 265, 268, 289, 299
– дальний, 75, 91, 133, 265, 281–283, 285
Предел текучести, 317, 318, 326
Прессование, 112, 114
– горячее, 78, 112, 117, 325, 329
– магнитно-импульсное, 112, 117–120
– равноканальное угловое, 136, 137, 237, 323
– ударное, 112
– ультразвуковое, 112, 121
– холодное, 76, 325
Принцип неопределённости Гейзенберга, 231
Проницаемость диэлектрическая, 243, 244
– магнитная, 36, 130, 131, 229
Псевдо-функция Фойгта, 179
Пуассона формула, 221

Распад твёрдых растворов, 32, 70, 148, 172
Распыление ионное, 47
– ионно-плазменное, 127
– магнетронное, 35, 51, 128, 376
– электродуговое, 56, 127
Рекристаллизация, 75, 112, 114, 121–123, 296, 324, 351
– самопроизвольная, 121
– собирательная, 121, 122, 138, 295
Релаксация, 73, 326
–, время, 235, 244

– границ зёрен, 40, 293, 320, 340
– напряжений, 73, 138
– поверхностная, 216, 217
– структурная, границ раздела, 280, 340, 355, 397
–, температура, 242, 340
Рентгенограммы карбида ванадия, 92, 143
– карбида титана, 77, 187
– никеля, 188
– сплава $Fe_{90}Zr_7B_3$, 131
– сульфида свинца, 179
Римана дзета-функция, 220

Самоорганизация, 131
Сверхпластичность, 36, 329, 330
Сверхрешётка, 25, 35, 113, 380, 383
Седиментация, 188-191
– весовая, 189
–, поток, 189
–, скорость, 189
Синтез самораспространяющийся высокотемпературный, 98–100
– газофазный, 19, 46–51, 55, 62
– детонационный, 81–84
– – алмаза, 81–83
– – оксидов, 84
–, механо, 73–80
– – карбида титана, 76–79
– – размол (ball milling), 73
– – – Ni_3Al, 75
– – – WC–Co, 76
– – сплавов Fe–Ni, Fe–Al, 75
– сплавление (mechanical alloying), 73
– плазмохимический, 53–64
– твёрдофазный, 71
Системы неупорядоченные, 302–307
Скольжение диффузионное, 318
Сопло Лаваля, 48
Спекание, 12, 112, 123, 126
– микроволновое, 124, 126
–, продолжительность, 117
– сверхвысокочастотное, 123, 124
– твёрдофазное, 329
–, температура, 52, 117
Спектроскопия фотонная корреляционная, 188, 192
Спектры поглощения оптические, 243, 246–248
–, смещение (сдвиг) полосы поглощения, голубое (синее), 244–246, 248
– –, красное, 244
–, уширение немоногенное, 246
– – фононное, 247
Спиннингование, 130, 321, 322
Сплавы
– $Al_{94,5}Cr_3Ce_1Co_{1,5}$, 133
– $Al_{98-x}V_xFe_2$; $Al_{96-x}V_4Fe_x$, 321, 322
– $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, 132, 279, 321, 356, 357
– $(Fe_3Si)_{95}Nb_5$, 280–291
– $Fe_{90}Zr_{10}$, 279
– $Fe_{90}Zr_7B_3$, 130
– $Ni_{59}Mo_{29}B_{12}$, 322
– Ni–P, 130, 337
– мягкие магнитные, 131, 356
– субмикрокристаллические, 320
Спонтанно упорядоченные наноструктуры, 31, 32
–, квантовые точки, 163
–, модуляция состава, 31, 32
–, периодические структуры плоских доменов, 31, 32
–, массивы трёхмерных когерентно напряжённых островков, 31, 32, 384

–, фасетированные поверхности, 31, 32
Стабилизация коллоидных растворов, 64
– коллоидных частиц, 66
Статистика Максвелла–Больцмана, 345
– Ферми–Дирака, 345
Стокса уравнение, 189
Стонера усиление, 343
Структура аморфных сплавов (до и после кристаллизации), 130–134, 356–359
–, влияние давления, 203, 204
–, влияние размера наночастиц, 201–203
–, период решётки, 212–218
– неупорядоченных систем, 302, 307
Субмикрокристаллические материалы (порошки), 13, 14, 54, 70, 82, 86, 133, 137, 157, 178–183, 192, 214
– металлы, 138, 139, 233, 237, 279, 293–301, 324, 327
– сплавы, 138, 139, 296, 320
Суперпарамагнетизм, 127, 188, 232, 236, 239

Твёрдость, 36, 37, 69, 79, 80, 114, 127, 129, 317, 319, 322, 325
– по Виккерсу, 317, 318
Температура Дебая, 220, 224, 227
– Кюри, 35, 231, 232, 234, 239, 353
– Нееля, 234
– превращения беспорядок–порядок, 96, 142, 148
Теория Брунауера–Эммета–Теллера, 194
– калибровочных полей, 39
– Ми, 244
Теплоёмкость, 218, 332
–, влияние границ раздела и размера зёрен, 332–336
– –, медь, 332, 333
– –, никель, 333, 334
– –, палладий, 332, 334
– –, платина, 332
– –, рутений, 334
– –, селен, 334
–, влияние размера частиц, 220–223
– –, ванадий, 225
– –, золото, 224
– –, индий, 225
– –, медь, 226
– –, никель, 227
– –, оксид меди, 226
– –, палладий, 225, 226
– –, свинец, 225
– –, серебро, 224, 225
–, квантовый размерный эффект, 222, 224
–, континуальное приближение, 221
–, предел Дюлонга–Пти, 222
– электронная, 222, 225
–, эффект взаимоперемешивания мод, 219
Тепловое (термическое) расширение, 336
– –, медь, 336
– –, палладий, 337, 338
– –, селен, 334
– –, сплав Ni–P, 337
Томсона формула, 207
Томсона–Гиббса уравнение, 206
Травление ионно-лучевое, 378
– реактивное ионное, 29, 378
– электрохимическое, 69
Транзистор одноэлектронный, 27, 176
Тройной стык, 114, 137, 239, 264, 269, 280, 320

Упорядочение наноструктур спонтанное, 31, 163, 384
– нестехиометрических соединений, 86–97, 397
– – атомно-вакансионное, 87
– –, атомное, 113
– –, карбид ванадия, 87–97, 140–148, 160, 291
– – сплава $(Fe_3Si)_{95}Ni_5$, 280, 282, 289–291
Уширение аннигиляционного излучения доплеровское, 271
Уширение дифракционных отражений, 76, 93, 144, 167–183, 177, 266, 300, 348
– деформационное, 145, 174, 175, 180, 301
– негомогенное, 175, 301
– приведённое, 180
–, причины:
– – малый размер кристаллитов (зёрен, частиц), 167, 172
– – микродеформации, 167, 172
– – негомогенность, 167, 172
– размерное, 145, 167, 175, 266, 301
Уширение спектров поглощения
– негомогенное, 246

Фазовое превращение беспорядок–порядок, 87, 96, 113, 139–148, 283
Фарадея постоянная, 339
Фасетирование, 31, 32
Ферми импульс, 223, 275
– сфера, 275
– уровень, 230, 244, 344, 346
– энергия, 22, 225, 275, 343, 346
Фика уравнение, 190
Фильтрация газовая, 69, 188, 194
Фоккера–Планка уравнение, 330
Фононный спектр, 218, 221, 224, 227, 303, 332, 388
– плотность состояний, 227, 333
Фотолитография, 372, 374
Фоторезист (резист), 372, 376
– негативный, 372, 373
– позитивный, 373
Фуллерены, 17, 55–57
– $C_{48}N_{12}$, 57, 58
– C_{60};C_{70}, 17, 56, 57
– $C_{28}M@C_{28}$, 57, 58
Функция разрешения дифрактометра, 144, 168, 171, 173–175, 186
– разрешения Гаусса, 171
– разрешения Лоренца, 171
– разрешения — псевдофункция Фойгта, 171
– распределения атомной плотности, 266
– распределения частот в фононном спектре, 218
– –, граничные условия, 218
– – Дебая, 302
– –, прямоугольная частица, 219
– –, сферическая частица, 221

Хевисайда функция, 276
Химический потенциал, 121, 204, 339
Химическое сродство, 177, 183
Холла–Петча закон, 147, 319–320, 325, 330

Чепмена–Жуге плоскость, 82

Шеррера постоянная, 169, 173, 174, 301
Шредингера уравнение, 274

Эйнштейна линейный осциллятор, 333
– формула, 191
Экситон, 37, 157, 245
–, боровский радиус, 176, 245
–, приведённая масса, 245
–, энергия, 245, 246
–, эффективная масса, 245
Электровзрыв, 81, 85, 86, 118
Электронно-позитронная аннигиляция и её методы, 11, 94, 217, 270–292, 347
–, метод времени жизни позитронов, 271, 273
–, метод допплеровского уширения, 271, 275
–, метод угловой корреляции аннигиляционного излучения, 271
Электросопротивление, влияние границ раздела и размера зёрен, 340–342
–, железо, 342
–, кобальт, 341
–, медь, 341, 342
–, никель, 342
–, палладий, 341
Эпитаксия, 372
– газофазная, 27, 371, 381, 385
– жидкофазная, 27
– молекулярно-лучевая, 27, 371, 376, 379–384
Эффект Джозефсона, 36
Эффект Мейсснера, 35

A. I. Gusev. **Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies**. – Moscow: FIZMATLIT, 2005.

A systematic description of the modern state of investigations of nanocrystalline materials is presented. The experimental results concerning the influence of the nanostructured state on the microstructure, mechanical, thermal, optical and magnetic properties of solids are surveyed. The main methods for producing isolated nanoparticles, ultrafine powders and compacted nanostructured materials have been presented. Size effects in isolated nanoparticles and bulk nanocrystalline materials have been discussed in detail. It was shown that interfaces play an important role in the formation of the structure and properties of compacted nanomaterials. Model concepts explaining structural features and anomalous properties of nanocrystalline solids are analyzed.

Designed for specialists concerned with solid state physics, physical chemistry, solid state chemistry and material science, as well as advanced students post-graduates of these specialities.

12 Tables, 138 Figures, 1173 Bibliography References.

Научное издание

ГУСЕВ Александр Иванович

НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Редактор *М.Б. Козинцова*
Оригинал-макет: *В.Е. Рокотян*
Оформление переплета: *А.А. Логунов*

ЛР № 071930 от 06.07.99. Подписано в печать 08.04.05.
Формат 60x90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 26. Уч.-изд. л. 28,6. Заказ № 1140.

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
http://www.fml.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ОАО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 5-9221-0582-5

9 785922 105828

Гусев Александр Иванович

профессор, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией тугоплавких соединений Института химии твердого тела Уральского отделения РАН.
Автор 10 отечественных и 2 зарубежных монографий, 18 обзоров, более 200 журнальных статей по физической химии, физике и химии твердого тела.
Область научных интересов:
термодинамика фазовых превращений беспорядок-порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях, структура и свойства наноструктурированных материалов, физическое материаловедение.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

В 2005 году готовится к выпуску:

Гусев А. И. **Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — ISBN 5-9221-0609-0.

Основное содержание книги связано со всесторонним обсуждением явлений нестехиометрии, беспорядка и порядка в твердом теле. Нестехиометрия, обусловленная наличием структурных вакансий, широко распространена в твердофазных соединениях и создает предпосылки для неупорядоченного или упорядоченного распределения атомов и вакансий. Упорядочение и разупорядочение возможны в любых системах с замещением. К ним относятся рассматриваемые в книге сильно нестехиометрические соединения (карбиды, нитриды, оксиды переходных металлов и родственные им тройные соединения внедрения), металлические сплавы и твердые растворы замещения.

Изложено современное состояние исследований структурных фазовых переходов порядок-беспорядок в нестехиометрических соединениях. Приведен обширный экспериментальный материал по структуре и свойствам неупорядоченной и упорядоченных фаз нестехиометрических соединений, соотношению между ближним и дальним порядком в упорядочивающихся сплавах, твердых растворах и нестехиометрических соединениях. Подробно рассмотрены результаты симметрийного анализа превращений беспорядок-порядок, описаны основные методы расчета фазовых равновесий в системах с нестехиометрией, приведены результаты расчетов равновесных фазовых диаграмм упорядочивающихся систем. Даны исчерпывающий анализ и объяснение эффектов упорядочения, наблюдаемых на различных свойствах сильно нестехиометрических соединений.

Для специалистов в области теории фазовых превращений в твердом теле, в области физики и химии твердого тела и теоретического материаловедения.

Издательская фирма
«Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117864 Москва, Профсоюзная ул., 90

В ФИЗМАТЛИТЕ
вышли из печати в серии
«ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»
десять томов:

I. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.*
МЕХАНИКА

II. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.*
ТЕОРИЯ ПОЛЯ

III. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.*
КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА (нерелятивистская теория)

IV. *Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.*
КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА

V. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.*
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. Ч. 1

VI. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.*
ГИДРОДИНАМИКА

VII. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.*
ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

VIII. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.*
ЭЛЕКТРОДИНАМИКА СПЛОШНЫХ СРЕД

IX. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.*
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. Ч. 2.
Теория конденсированного состояния

X. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.*
ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Справочники

Брычков Ю.А., Маричев О.И., Прудников А.П. Таблицы неопределенных интегралов.

Воройский Ф.С. Основы проектирования автоматизированных биб.-инф. систем.

Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по дифференциальным уравнениям с частными производными первого порядка.

Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям.

Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров.

Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики.

Полянин А.Д., Зайцев В.Ф. Справочник по нелинейным уравнениям математической физики.

Полянин А.Д., Манжиров А.В. Справочник по интегральным уравнениям.

Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. В 3 т.

По вопросам приобретения книг обращаться:
Издательская фирма
«Физико-математическая литература»
117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
тел./факс (095) 334-7421, e-mail: fizmat@maik.ru