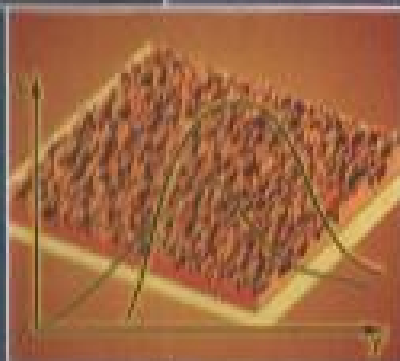


Высшее профессиональное образование

Р. А. Андриевский
А. В. Рагуля

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие



Естественные
науки

Р. А. АНДРИЕВСКИЙ, А. В. РАГУЛЯ

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рекомендовано

*Учебно-методическим объединением по образованию
в области металлургии в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению подготовки дипломированных специалистов
651800 «Физическое материаловедение»*

Москва



УДК 620.22(075.8)

ББК 30.3я73

А65

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор *М. В. Астахов*,
д-р физ.-мат. наук, профессор *А. М. Глезер*,
д-р техн. наук, профессор *Ю. В. Левинский*

Андриевский Р. А.

А65 Наноструктурные материалы: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. — М.: Издательский центр «Академия», 2005. — 192 с.

ISBN 5-7695-2034-5

Систематизированы данные о наноструктурных материалах, рассмотрены особенности их физических, химических, механических и других свойств. Описаны основные технологические приемы получения наноструктурных материалов, охарактеризованы области их применения в традиционной и новой технике, информационных и компьютерных технологиях, медицине, сельском хозяйстве, в области охраны окружающей среды.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Физическое материаловедение». Может быть полезно аспирантам, инженерам и научным работникам, занимающимся вопросами физики, химии, механики и биологии наноструктурных материалов.

УДК 620.22(075.8)

ББК 30.3я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

ISBN 5-7695-2034-5

© Андриевский Р. А., Рагуля А. В., 2005

© Издательский центр «Академия», 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Введение в нанотехнологию	5
Глава 2. Особенности наноструктуры	12
2.1. Общая характеристика	12
2.2. Зерна, слои, включения и поры в консолидированных материалах	17
2.3. Дефекты, поверхности раздела, пограничные сегрегации	25
2.4. Структура полимерных, биологических и углеродных наноматериалов	33
Глава 3. Свойства наноматериалов. Размерные эффекты	45
3.1. Общая характеристика	45
3.2. Электронное строение	46
3.3. Фазовые равновесия и термодинамика	50
3.4. Фононный спектр и термические свойства	59
3.5. Свойства типа проводимости. Оптические характеристики	65
3.6. Магнитные характеристики	73
3.7. Механические свойства	79
3.8. Стабильность. Рост зерен. Диффузия	95
3.9. Реакционная способность. Катализ	103
Глава 4. Основы технологии наноматериалов	114
4.1. Общая характеристика	114
4.2. Технология консолидированных материалов	116
4.3. Технология полупроводников	135
4.4. Технология полимерных, пористых, трубчатых и биологических наноматериалов	139
Глава 5. Применение наноматериалов	150
5.1. Общая характеристика	150
5.2. Конструкционные, инструментальные и триботехнические материалы	151
5.3. Пористые материалы и материалы со специальными физико-химическими свойствами	156
5.4. Материалы со специальными физическими свойствами	161
5.5. Медицинские и биологические материалы	169
5.6. Микро- и наноэлектромеханические системы	174
Приложения	180

ПРЕДИСЛОВИЕ

Нанотехнология как междисциплинарное направление, сформировавшееся в мировой науке и технике в последние 15—20 лет, изучает объекты, размер которых составляет примерно 0,1—100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$); это так называемые малоразмерные объекты. Важной составляющей этого научно-технического направления является разработка наноструктурных материалов. Под наноструктурными (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нанофазными, нановолокнистыми и т.д.) материалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых (кристаллиты, волокна, слои, поры) не превышают 100 нм, по крайней мере в одном направлении*. В задачу материаловедческих исследований входит установление многообразных связей между свойствами и структурой материалов с выявлением оптимальных наноструктур, что осуществляется в тесной связи с технологией изготовления и последующей эксплуатацией наноструктурных материалов.

Благодаря своим уникальным свойствам наноструктурные материалы (далее — наноматериалы) занимают ведущее положение в современном материаловедении. Значительно вырос информационный поток по нанотехнологии и наноматериалам — статьи в журналах и сборниках, труды многочисленных конференций и семинаров, патенты, отдельные монографии (список международных журналов, публикующих статьи по этому направлению, приведен в прил. 1; крупнейшие конференции и семинары, посвященные этим вопросам, перечислены в прил. 2). Однако учебная литература по нанотехнологии практически отсутствует.

Предлагаемое учебное пособие написано на основе курсов лекций, прочитанных авторами в ряде университетов и институтов (Московский государственный институт стали и сплавов, 1994—1996 гг.; Подмосковный филиал МГУ им. М. В. Ломоносова, 2002—2004 гг.; Учебно-образовательный центр Института нанотехноло-

* В рассматриваемую категорию не входят такие традиционные материалы, как дисперсно-упрочненные и дисперсионно-упрочненные сплавы, в структуре которых имеются очень мелкие частицы (в том числе и нановолокна), занимающие по объему обычно всего лишь до 5—10 %, а также обычно деформируемые металлы и сплавы, размер блоков или локально разориентированных областей в которых тоже довольно мал, но размер исходных зерен остается значительным.

гий, 2003 г.; Университет им. Бен Гуриона, Израиль, 2003 г.; Национальный технический университет Украины, Киев, 2003—2004 гг.), а также отдельных лекций в ряде университетов Англии, Китая, Португалии, США, Франции, Германии и Швеции (1994—2003 гг.) и на симпозиумах-школах, проводимых Научным комитетом НАТО (NATO ASI, 1997—2003 гг.).

В пособии дана характеристика особенностей наноструктуры, рассмотрены разнообразные химические, физические, механические и другие свойства наноматериалов, проанализировано проявление размерных эффектов, описаны основные технологические приемы получения наноматериалов и главные направления современного и будущего их применения.

Предполагается, что читатель знаком с физическими и физико-химическими дисциплинами (физикой и химией твердого тела, современными методами исследования и др.), а также с элементами биологии. Тем не менее в ряде разделов в порядке напоминания будут изложены некоторые общие вопросы со ссылками на доступные учебники. Список рекомендуемой литературы помещен в конце каждой главы, указаны основные источники (отечественные монографии и обзоры), в качестве дополнительных — статьи в отечественных и зарубежных научных журналах. Естественно, что цитирование носит выборочный характер и не претендует на полноту.

Важно подчеркнуть, что такие разделы, как технология наноматериалов и их применение (не говоря о физических, химических и биологических аспектах нанотехнологии и компьютерном моделировании этих процессов), заслуживают отдельного подробного изложения. В нашем пособии эти сведения представлены концептивно, чтобы связать хотя бы в общем виде основные представления о наноматериалах с другими направлениями нанотехнологии.

Авторы признательны профессорам Е. Ф. Шека, М. В. Астахову, А. М. Глезеру, А. А. Горбачевичу, Ю. В. Левинскому, А. Д. Помагайло, члену-корреспонденту РАН Е. В. Юртову за ценные замечания и конструктивное обсуждение рукописи.

В пособии отражены исследовательские работы авторов, выполненные в результате многолетнего и эффективного сотрудничества с академиком Национальной академии наук Украины В. В. Скороходом, канд. хим. наук Г. В. Калинниковым и канд. физ.-мат. наук В. С. Урбановичем, а также благодаря поддержке программ Российского фонда фундаментальных исследований, НАТО («Наука ради мира»), «Интеграция науки и высшего образования России на 2002—2006 гг.», Российской академии наук и Национальной академии наук Украины.

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИЮ

Термин «нанотехнология» впервые был использован японским ученым К. Танигучи в 1974 г. при обсуждении проблем обработки хрупких материалов. Принципиальное значение малоразмерных объектов было подчеркнуто нобелевским лауреатом Р. Фейнманом в 1959 г. [15]. Его лекция с аллегорическим названием «Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики» акцентировала внимание на важность работ в области сжатия информации, создания миниатюрных компьютеров, дизайна материалов и устройств методами молекулярной архитектуры с учетом особенностей биологических объектов. Большие надежды возлагались на химический синтез, причем отмечалось, что законы физики не запрещают конструирование материалов на атомно-молекулярном уровне.

Некоторые идеи Р. Фейнмана были развиты Э. Дрекслером (Массачусетский технологический институт, США). В 1986 г. выходит его книга «Машины созидания: пришествие эры нанотехнологии». Основываясь на биологических моделях, автор ввел представления о молекулярных робототехнических машинах. В противовес традиционному технологическому подходу «сверху — вниз» (типичный пример — измельчение) применительно к миниатюризации интегральных схем было обращено внимание на стратегию «снизу — вверх» (имеется в виду атомная и молекулярная сборка, о чем ранее упоминал Р. Фейнман).

В 1990 г. в компании IBM с помощью сканирующего туннельного микроскопа (см. прил. 3) была сложена аббревиатура IBM из 35 ксеноновых атомов на грани (110) никелевого монокристалла, что блестяще подтвердило реальность идей атомной архитектуры и продемонстрировало возможности нанотехнологии. Общие сведения о нанотехнологии кратко изложены в пособии [4].

Параллельно развивались и концепции наноматериалов. Впервые они были сформулированы применительно к металлическим материалам Г. Глейтером (1981 г.); им же был введен термин «нанокристаллические» материалы, позже стали использоваться такие термины, как «наноструктурные», «нанофазные», «нанокон-

позитные» и т.д. [1, 20]. Главная роль согласно этой концепции была отведена поверхностям раздела (границам зерен) как фактору, позволяющему существенно изменить свойства твердых тел путем модификации структуры и электронного строения, а также за счет легирования химическими элементами независимо от размеров их атомов и типа химической связи. Г. Глейтером был также предложен метод получения наноматериалов, заключающийся в сочетании изготовления ультрадисперсных порошков путем испарения—конденсации с их последующей *in situ* вакуумной консолидацией при высоких давлениях, что обеспечивало получение дискообразных образцов диаметром до 10—20 мм и толщиной до 0,1—0,5 мм (см. далее рис. 4.2).

Метод Г. Глейтера был взят на вооружение во многих странах, и разнообразная информация о свойствах наноматериалов стала накапливаться лавинообразно. В нашей стране одна из первых работ в этом направлении была опубликована в 1983 г. [19], т. е. практически одновременно с работами Г. Глейтера. Используя метод высоких давлений для консолидации ультрадисперсных порошков никеля при умеренных температурах, авторам [19] под руководством В. Н. Лаповка и Л. И. Трусова удалось получить нанокристаллические образцы, твердость которых более чем в два раза превосходила твердость обычного поликристаллического никеля.

Следует отметить, что изучение малоразмерных объектов (порошков, коллоидов, катализаторов, цеолитов, пигментов, пленок, кластеров и др.) и квантовых размерных явлений началось задолго до «нанобума» (см., например, [1, 2, 6—10, 14, 16—18]). Более того, археологические находки свидетельствуют о существовании рецептов приготовления коллоидных систем еще в античном мире. «Китайские чернила»*, например, появились более четырех тысяч лет назад в Древнем Египте, а возраст биологических нанообъектов может исчисляться с момента возникновения жизни на Земле.

Научные исследования нанообъектов** начинаются в XIX в., когда М. Фарадей (1856—1857 гг.) получает и исследует свойства коллоидных растворов высокодисперсного золота и тонких пле-

* Коллоидный раствор сажи в воде с добавками гуммиарабика; последние способствуют предотвращению агломерации дисперсных частиц сажи и их оседания, стабилизируя свойства чернил во времени.

** Интересные примеры нанотехнологических прозрений XIX в. можно усмотреть также в так называемом «демоне» Д. Максвелла, разделяющем молекулы по скоростям, и в лесковском Левше, который старым способом «сверху — вниз» изготовил «наногвозди» и подковал ими «аглицкую» блоху (своеобразный аналог микроустройства). Устами Левши Н. С. Лесков отмечает в 1881 г. (!), что разглядеть надпись на головке этих гвоздей можно только в мелкоскоп (т. е. микроскоп) с увеличением в 5 000 000 раз. Это типичное (!) увеличение современных высокоразрешающих просвечивающих электронных микроскопов, используемых для изучения наноструктур.

нок на его основе. Отмеченное М.Фарадеем изменение цвета в зависимости от размера частиц — едва ли не первый пример исследования размерных эффектов в нанообъектах. Широкий интерес, который проявляется к ним в последнее время, обусловлен, по крайней мере, тремя обстоятельствами.

Во-первых, методы нанотехнологии позволяют получить принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превосходящими их современный уровень, что весьма важно для интенсивного развития многих областей техники, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды, обороны и т.д.

Во-вторых, нанотехнология оказалась весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, медицины, технологии, наук о Земле, компьютерной техники, экономики, социологии и др. Наконец, в-третьих, решение проблем нанотехнологии выявило много пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях, что опять-таки способствовало концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

Во многих странах (США, Объединенная Европа, Япония, Китай и др.) приняты национальные программы, предусматривающие интенсивное развитие нанотехнологических исследований и разработок. Большое внимание уделяется и подготовке кадров.

Далее перечислены лишь некоторые из приоритетных направлений нанотехнологии, разрабатывающих новые перспективные методы, материалы и устройства:

- молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов;
- нанопроцессоры с низким уровнем энергопотребления и существенно более высокой производительностью;
- небольшие по размеру запоминающие устройства с огромным (мультитерабитным) объемом памяти;
- новые лекарственные препараты и методы их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и их адресной доставки);
- новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.

По оценкам, оборот мирового рынка продукции нанотехнологии в 2002 г. составлял около 300 млрд долл. США. По прогнозам [10], через 10—15 лет ежегодный рынок продукции нанотехнологии составит около 1 трлн долл. США, включая 340 млрд долл. в сфере новых материалов, которые не могут быть получены традиционными методами; 300 млрд долл. в области полупроводниковой промышленности; 180 млрд долл. в области фармацевтики;

100 млрд долл. для катализаторов в нефтехимической промышленности; 100 млрд долл. в области охраны окружающей среды и сохранения энергетических ресурсов; 70 млрд долл. в области транспорта.

За прошедшие более двадцати лет идеи нанотехнологии и само содержание понятия «наноматериалы» получили дальнейшее развитие [1].

Сведения о технологии, структуре, свойствах и применении наноматериалов и наноструктур изложены в нескольких монографиях (см., например, [3, 5—7, 11—13, 16, 18, 21]). Однако в этих монографиях в основном приведено лишь описание отдельных наноматериалов и не отражены в полной мере особенности современного наноструктурного материаловедения в целом.

Среди наноматериалов можно выделить несколько основных разновидностей: консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры, катализаторы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры.

Это разделение весьма условно, поскольку существуют, например, гибридные металлополимерные или биополимерные нанокомпозиты. Причем в класс наноматериалов входят как новые (например, нанотрубчатым материалам всего лишь около 20 лет), так и довольно старые объекты (например, катализаторы и нанопористые материалы).

К *консолидированным* наноматериалам относят компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

Нанозерна (нанокристаллиты) этих материалов находятся не в изолированном (т.е. в виде отдельных образований) или слабо-связанном (например, наночастицы с защитными полимерными оболочками) виде, а в консолидированном состоянии. Прочность межзеренных прослоек в консолидированных наноматериалах довольно высока.

Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы могут быть как в изолированном, так и частично в консолидированном состоянии, образуя также гибридные (смешанные) материалы.

Фуллерены и тубулярные наноструктуры стали предметом многочисленных исследований, начиная с 1985 г., когда была идентифицирована новая аллотропная форма углерода — кластеры C_{60} и C_{70} , названные фуллеренами (работы нобелевских лауреатов Н. Крото, Р. Керлу и Р. Смолли), и особенно с 1991 г., когда японский ученый С. Ишима обнаружил углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита.

Объекты типа фуллеренов и нанотрубок наблюдались и ранее, подробно история их открытия и результаты изучения изложены в монографии [18].

*Нанопористые** материалы характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм. *Катализаторы* — также один из примеров давно исследуемых и широко применяемых нанообъектов. Наконец, *супрамолекулярные* структуры — это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

Таким образом, перечисленные виды наноматериалов весьма отличаются как по технологии изготовления, так и по функциональным признакам, их объединяет только характерный малый размер частиц, зерен, трубок, пор, определяющий структуру и свойства. Минимальный размер структурных элементов составляет $(0,1 - 1,0) \cdot 10^{-9}$ нм, т.е. по существу отвечает размерам отдельных атомов и молекул, максимальный размер — 100 нм — установлен условно.

Иногда высказывается мнение, что верхний предел (максимальный размер элементов) нанокристаллического состояния должен быть связан с каким-либо характерным физическим параметром — длиной свободного пробега носителя, диаметром петли Франка—Рида для скольжения дислокаций, размером домена или доменной стенки и, наконец, длиной волны электрона де Бройля. Однако диапазон изменения этих характерных физических параметров, определяющих электрические, магнитные, деформационные и другие свойства применительно к разнообразным твердотельным объектам, весьма широк и установить какой-либо единый верхний предел не представляется возможным.

Особо следует сказать о некоторых терминологических особенностях. Большое распространение получили такие термины с приставкой «нано», как «нанотехнология», «наноэлектроника», «нанохимия» [2, 13]. В американской литературе [10] понятие «нанотехнология» принято определять как умение целенаправленно создавать и использовать материалы, устройства и системы, структурные элементы которых имеют размер приблизительно 1 — 100 нм. Наука о малоразмерных объектах (*nanoscience*) — это совокупность знаний о свойствах веществ и явлений в нанометровом масштабе.

Наночастицы (нанопорошки) — это малоразмерные твердые вещества, геометрический размер которых изменяется от десятых долей до 100 нм. Понятия «наночастицы» и «нанопорошки» во многом перекрываются, но, конечно, следует иметь в виду воз-

* В отечественной и зарубежной литературе для этих материалов встречаются и другие названия: *микропористые* (размер пор менее 2 нм), *мезопористые* (размер пор 2 — 5 нм) и *макропористые* (поры более 5 нм) — согласно старой номенклатуре Международного союза теоретической и прикладной химии (1972 г.).

можный изолированный характер первых и обязательно совокупный вид последних (порошок — это совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых частиц небольших размеров (от 0,001 до 10^3 мкм)). Считается, что наночастицы с уменьшением размера переходят в кластеры, содержащие от 10 до нескольких тысяч атомов (по разным данным, примерно до 2000 — 10 000). Полагают также, что для кластеров, в отличие от кристаллических частиц, характерна потеря трансляционной симметрии. К наночастицам сейчас относят и полупроводниковые квантовые точки, и полимерные дендримеры, краткая характеристика которых будет дана в гл. 2.

В дальнейшем основное внимание будет уделено консолидированным наноматериалам. Именно для этих объектов к настоящему времени получена обширная и довольно систематизированная информация. Сведения о других разновидностях наноматериалов, включая наночастицы и нанопорошки, исчерпываются преимущественно данными о синтезе и химических и физических характеристиках (см., например, [6, 13, 16]), поэтому они будут изложены в ограниченном объеме. Термины «нанопорошки» и «ультрадисперсные порошки» далее будут использоваться как синонимы.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятия «нанотехнология».
2. В чем состоит междисциплинарность нанотехнологии как направления и каково ее значение для научно-технического прогресса?
3. Перечислите приоритетные направления развития нанотехнологии.
4. Охарактеризуйте основные разновидности наноматериалов.
5. Какими размерами зерен (слоев, включений, пор) характеризуются наноматериалы?
6. В чем сходство и различие кластеров, наночастиц и нанопорошков?

Основная литература

1. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46. — № 5. — С. 50—56.
2. Бучаченко А. Л. Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям // Успехи химии. — 2003. — Т. 72. — № 5. — С. 419—437.
3. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
4. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию. — М.: Машиностроение-1, 2003. — 112 с.
5. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. — 224 с.
6. Демиховский В. Я., Вугальтер Г. А. Физика квантовых низкоразмерных структур. — М.: Логос, 2000. — 248 с.

7. Ляхно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — 256 с.
8. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 224 с.
9. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. — М.: Атомиздат, 1977. — 264 с.
10. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.Роко, Р.С.Вильямса, П.Аливисатоса; Пер. с англ. под ред. Р.А.Андриевского. — М.: Мир, 2002. — 292 с.
11. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрорекристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. — Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2003. — 279 с.
12. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
13. Сергеев Г.Б. Нанохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2003. — 288 с.
14. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д.Морохов, В.И.Петин, В.Ф.Петрунин и др. // Успехи физических наук. — 1981. — Т. 133. — № 4. — С. 653—692.
15. Фейнман Р. Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики // Химия и жизнь. — 2002. — № 12. — С. 20—26.
16. Физика наноразмерных систем / А.Я.Шик, Л.Г.Бакуева, С.Ф.Мусихин, С.А.Рыков; Под ред. А.Я.Шика. — СПб.: Наука, 2001. — 160 с.
17. Физикохимия ультрадисперсных сред / Под ред. И.В.Тананаева. — М.: Наука, 1987. — 256 с.
18. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / Пер. с англ. под ред. Л.А.Чернозатонского. — М.: Техносфера, 2003. — 336 с.

Дополнительная литература

19. Получение поликристаллического никеля с повышенной твердостью путем прессования ультрадисперсных порошков / Е.Н.Яковлев, Г.М.Грязнов, В.И.Сербин и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1983. — № 4. — С. 138—141.
20. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. — 2000. — V. 48. — N 1. — P. 1—29.
21. Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications / Eds A.S.Edelstein, R.C.Cammarata. — Bristol: Institute of Physics Publishing, 1998. — 596 p.

ГЛАВА 2

ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ

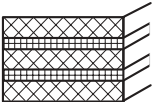
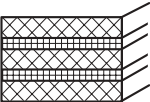
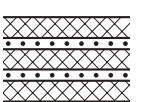
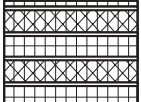


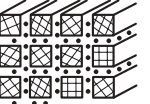
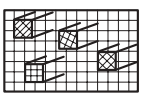
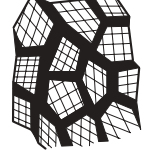
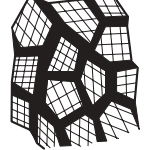
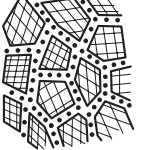
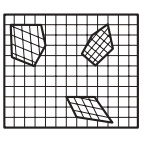
2.1. Общая характеристика

Свойства наноматериалов, в том числе эксплуатационные характеристики, определяются их структурой; изучение последней является одной из важных задач наноструктурного материаловедения. Воспользуемся классификацией Г. Глейтера, чтобы охарактеризовать основные типы структур неполимерных наноматериалов (табл. 2.1) [2, 15].

По химическому составу и распределению фаз можно выделить четыре типа структуры: однофазные, статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные. Также выделяют три типа структуры

Таблица 2.1

Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих

Форма	Однофазный состав	Многофазный состав		
		Статистическое распределение		Матричное распределение
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластиначатая				
Столбчатая				
Равноосная				

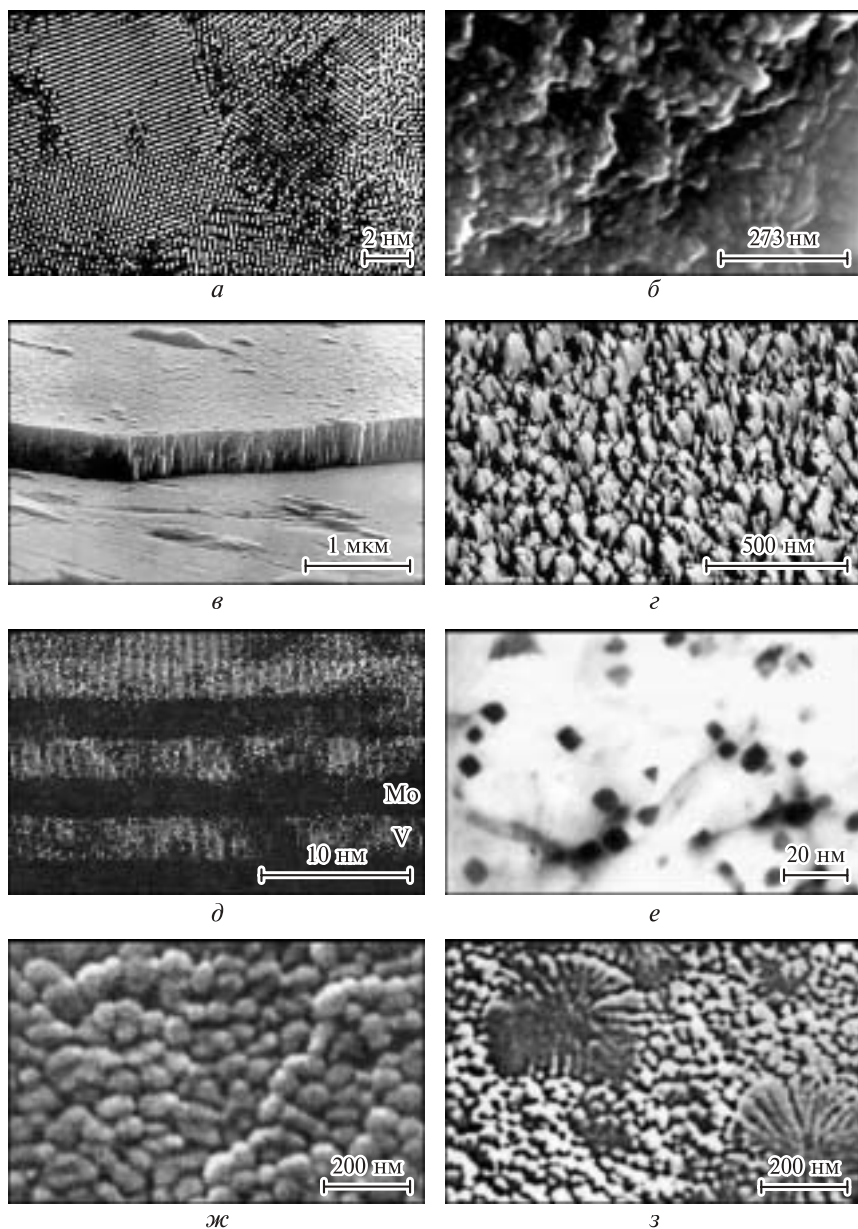
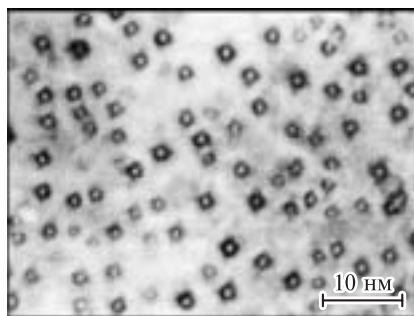
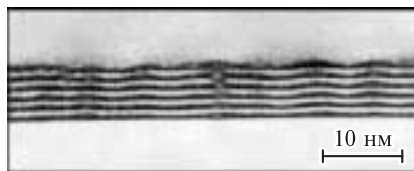


Рис. 2.1. Микрофотографии наноструктур [1, 2]:

a — компакт Pd; *б* — компакт TiN; *в* — излом пленки TiN; *г* — поверхность пленки TiN; *д* — многослойная пленка (сверхрешетка) Mo—V; *е* — закаленный из жидкого состояния сплав Al—Pb (10 %); *ж*, *з* — соответственно ячейчатая и дендритно-ячейчатая структура сплава Fe—Si, закаленного из жидкого состояния



a



б

Рис. 2.2. Электронно-микроскопическое изображение квантовых точек InGaAs (*a*), сформированных на поверхности эпитаксиальных слоев GaAs (*б*) [8]

по форме: пластинчатая, столбчатая и содержащая равноосные включения. Эта классификация учитывает возможность сегрегаций на межкристаллитных границах (идентичные и неидентичные поверхности раздела). Однако реальное разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, трубчатых и луковичных

структур, полимерных составляющих и т. д. Наиболее распространенными являются одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры; последние характерны в большинстве случаев для пленок.

На рис. 2.1, 2.2 показаны типичные структуры консолидированных наноматериалов. Эти снимки получены с помощью высокоразрешающих и обычных просвечивающих электронных микроскопов (ПЭМ) (рис. 2.1, *a*, *д* — *з*; рис. 2.2), высокоразрешающего сканирующего электронного микроскопа (рис. 2.1, *б*, *в*) и атомно-силового микроскопа (рис. 2.1, *г*) с увеличением в 20 000 — 3 500 000 раз (см. прил. 4 — 6). Столбчатая и пластинчатая структуры пленок представлены на рис. 2.1, *в* — *д*; однофазные структуры — на рис. 2.1, *a* — *г*, *ж*; многофазные — на рис. 2.1, *д*, *е*, *з*; рис. 2.2.

В целом для структуры наноматериалов характерно обилие поверхностей раздела (межзеренных границ и тройных стыков — линий встречи трех зерен).

На рис. 2.3, *a* показана схема тройного стыка, образованного зернами в виде тетраэдрических додекаэдров; на рис. 2.3, *б* представлена зависимость общей доли поверхностей раздела, а также доли собственно межзеренных границ и доли тройных стыков от размера зерен. График на рис. 2.3, *б* построен на основании простых геометрических соображений. Так, общая доля поверхностей раздела составляет

$$V_{\text{п.р}} = 1 - [(L - s)/L]^3 \sim 3s/L,$$

доля собственно межзеренных границ

$$V_{\text{м.г}} = [3s(L - s)^2]/L^3$$

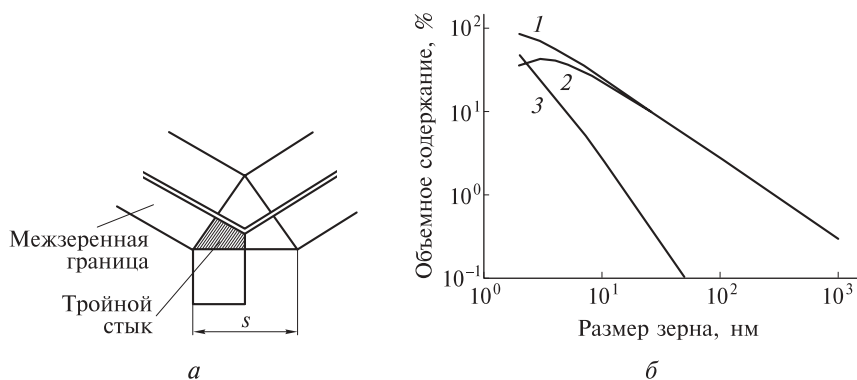


Рис. 2.3. Схема тройного стыка (а) и влияние размера зерна (б) на общую долю поверхностей раздела (1), долю межзеренных границ (2) и тройных стыков (3) при $s = 1$ нм [23]

и соответственно доля тройных стыков

$$V_{\text{т.с}} = V_{\text{п.р}} - V_{\text{м.г.}}$$

Здесь L — размер зерна; s — ширина границы (приграничной зоны).

Из данных рис. 2.3, б следует, что существенная доля поверхностей раздела (несколько процентов) отвечает размеру зерен $L < 100$ нм; при $L \leq 10$ нм доля $V_{\text{п.р}}$ составляет уже несколько десятков процентов, причем в этом интервале значений L доля тройных стыков стремительно растет. Доля поверхностей раздела в общем объеме материала приблизительно равна $3s/L$, где при $s \approx 1$ нм доля $V_{\text{п.р}} = 50\%$ достигается при $L \approx 6$ нм.

Таким образом, если твердое тело состоит из кристаллитов размером несколько нанометров (< 10 нм), то доля поверхностей раздела или доля областей с разупорядоченной структурой весьма велика.

Хотя данные рис. 2.3, б дают лишь приблизительную оценку, поскольку получены с использованием грубых моделей, но, в принципе, они правильно характеризуют долю поверхностей раздела в структуре наноматериалов. Рост этой доли с уменьшением размера зерен — один из факторов, определяющих неравновесное состояние наноматериалов за счет увеличения избыточной свободной поверхностной энергии. Отметим также, что значения межфазной и граничной поверхностной энергии наноматериалов могут отличаться от таковых для обычных крупнокристаллических материалов. Надежные опытные данные об энергетических характеристиках поверхностей раздела в наноматериалах практически отсутствуют.

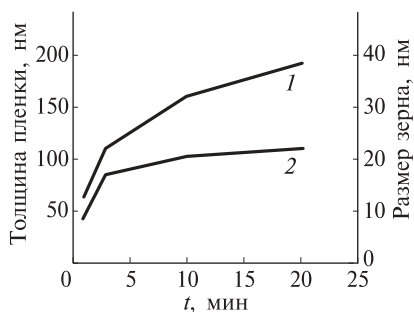


Рис. 2.4. Влияние продолжительности осаждения пленок CdS на толщину пленки (1) и размер зерен (2) [20]

Согласно данным рис. 2.4, по существу, все пленки (даже толщиной более 100 нм) являются наноструктурными. Для пленок AlN и TiN, полученных соответственно электроннолучевым и дуговым методом, кристаллиты размером примерно 100 нм наблюдались в пленках толщиной около 700 нм.

Наиболее полно особенности структуры наноматериалов изучены применительно к консолидированным объектам и далее будут обсуждаться в основном эти объекты, хотя и остальным типам наноматериалов также будет уделено внимание.

Основные технологические приемы получения консолидированных наноматериалов перечислены в табл. 2.2. Здесь приведены также наиболее часто используемые варианты этих методов. Разумеется, эта классификация условна, поскольку границы между отдельными методами, как правило, размыты. Так, при проведении интенсивной пластической деформации или при нанесении покрытий часто в виде исходного сырья используют порошки, т. е. эти методы могут быть отнесены и к порошковой технологии. Стоит также упомянуть такие методы получения наноструктур, как облучение большими дозами нейтронов и ионов, интенсивную деформацию при трении и др.

Понятно, что каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Например, приемы порошковой технологии не всегда обеспечивают получение беспористых наноматериалов, однако они более универсальны применительно к изготовлению изделий различного размера и состава. Применение контролируемой кристаллизации из аморфного состояния, обеспечивающей получение беспористых образцов, ограничено составами, доступными для аморфизации. Перечисленные в табл. 2.2 методы не конкурируют, а скорее дополняют друг друга, существенно расширяя спектр структур, их свойств и практических приложений. Разнообразие

Следует также иметь в виду, что для пленок (в том числе столбчатых и многослойных) нужно принимать во внимание не только их общую толщину, но и диаметр столбов и толщину отдельных слоев, а также наличие нанозерен внутри пленок, столбов и слоев.

На рис. 2.4 показано влияние продолжительности осаждения пленок CdS из аммиачного раствора, содержащего ацетат кадмия, тиомочевину и триэтоксисамин, при температуре 75 °С на толщину пленки и размер зерен.

Основные методы получения консолидированных наноматериалов

Метод	Вариант метода	Объекты
Порошковая технология	Газофазное осаждение и компактирование (метод Глейтера). Обычное прессование и спекание. Электроразрядное спекание. Горячая обработка давлением (горячее прессование, ковка, экструзия)	Металлы, сплавы, соединения
Интенсивная пластическая деформация	Деформация кручением при высоких давлениях. Равноканальное угловое прессование. Обработка давлением многослойных композитов. Фазовый наклеп	Металлы и сплавы
Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	Кристаллизация при обычном давлении. Кристаллизация при повышенном давлении	Аморфные вещества
Технология пленок и покрытий	Химическое осаждение из газовой фазы. Физическое осаждение из газовой фазы. Электроосаждение. Золь-гель-технология	Металлы, сплавы, соединения

методов получения наноматериалов — одно из достоинств этих объектов. Подробно детали технологии наноматериалов изложены в гл. 4.

2.2. Зерна, слои, включения и поры в консолидированных материалах

Основной элемент структуры консолидированных наноматериалов — зерно или кристаллит (эти понятия далее используются как синонимы). По существу, это области когерентного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. На рентгенограммах меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации кручением при высоком давлении и равноканальным угловым прессовани-

ем, наблюдается заметное уширение пиков (рис. 2.5). Интегральная ширина пиков B_{Σ} может быть рассчитана по формуле

$$B_{\Sigma} \sim \chi / (L \cos \theta) + \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \operatorname{tg} \theta, \quad (2.1)$$

где χ — длина волны; θ — угол Вульфа—Брэгга; $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ — средне-квадратичная деформация кристаллической решетки (микроискажения).

Исключив инструментальные факторы и влияние микроискажений, измеряя ширину пиков, получают сведения о размере кристаллитов в наноматериалах. Обычно для однофазных систем такой метод дает информацию о размерах кристаллов вплоть до 2—3 нм.

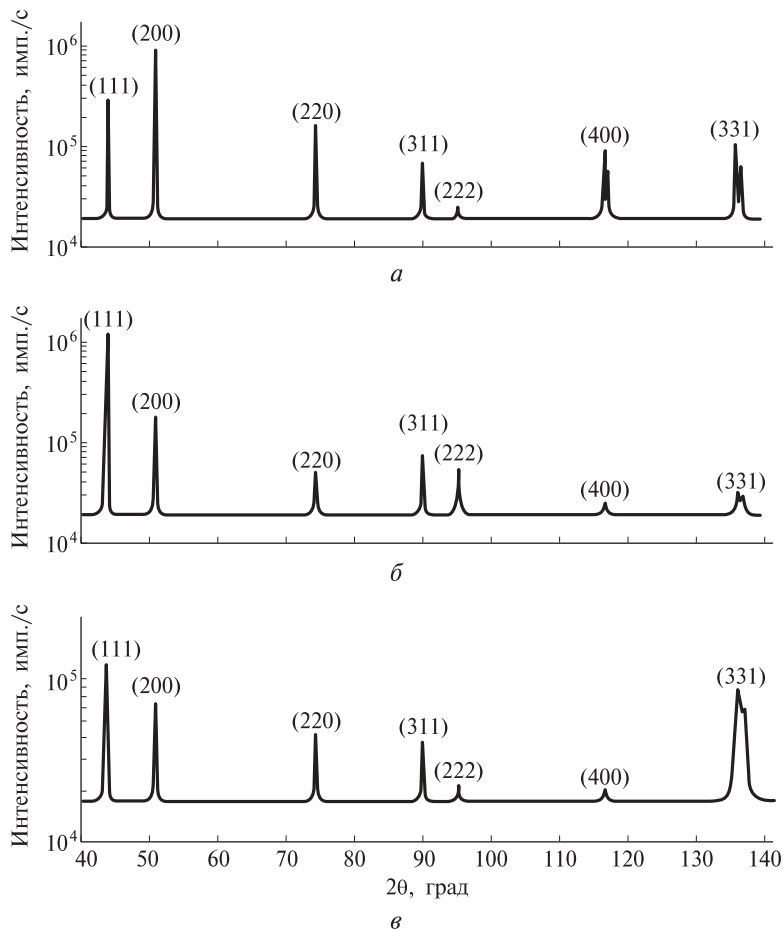
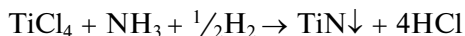


Рис. 2.5. Рентгенограммы меди [3]:

a — исходное крупнокристаллическое состояние; *б, в* — после интенсивной пластической деформации соответственно кручением при высоком давлении и равноканальным прессованием

Для различных кристаллографических направлений размер зерен может быть неодинаковым, что отражает роль текстуры, т.е. преимущественно ориентированного расположения зерен. Это особенно часто наблюдается при интенсивной пластической деформации (например, на рис. 2.5, б показана текстура $\langle 111 \rangle$), а также при получении пленок.

На рис. 2.6 приведены рентгенограммы пленок TiN, полученных методом химического осаждения по реакции



Вполне очевидно изменение преимущественной ориентации пленочных кристаллитов в зависимости от температуры осаждения и соотношения исходных компонентов реакции.

Для наноструктурных образцов никеля, полученных электроосаждением, характерны текстуры $\langle 111 \rangle$ и $\langle 200 \rangle$.

Кроме рентгеноструктурного анализа (РСА) важную информацию о форме и размере зерен дают электронно-микроскопические исследования [5]. Высокое разрешение ПЭМ выявляет типичную полосчатую структуру (так называемый «муаровый узор» из атомных плоскостей), характерную для кристаллического состояния, хотя отдельные участки с размытым изображением и нарушением полосчатости можно отнести к аморфным областям (см. рис. 2.1, а). Учитывая малый размер зерен в этих пленках (несколько нанометров) и принимая во внимание данные рис. 2.3, а, можно полагать, что доля поверхностей раздела, где атомы находятся в разупорядоченном состоянии (близком к аморфному), может быть значительной, и наличие аморфных составляющих вполне закономерно. Зерна размером менее 1—2 нм, по всей вероятности, должны изолированно располагаться в аморфной матрице. В кристаллите размером 1 нм, если параметр решетки, как, например, в случае

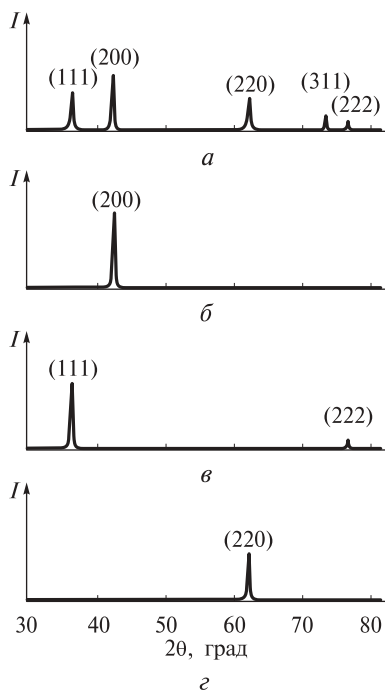


Рис. 2.6. Рентгенограммы порошка нитрида титана TiN (а) и пленок TiN, полученных химическим осаждением при соотношении исходных компонентов $M(\text{TiCl}_4)/M(\text{NH}_3) = 0,87$ (б, в), 0,17 (г) и температуре осаждения $T = 1100$ (б), 1200 (в), 1400 (г) °C [17]

нитрида титана, составляет 0,42 нм, помещаются всего восемь (2^3) элементарных ячеек, т.е. в данном случае можно говорить о своеобразных кластерно-консолидированных материалах.

В многослойных наноструктурных пленках (их называют также сверхрешетками и характеризуют шагом Λ — суммой толщин индивидуальных слоев) можно наблюдать монокристаллические слои в случае хорошего (когерентного) сопряжения параметров кристаллических решеток (см. рис. 2.1, δ). Это пример так называемого послойного роста пленок по механизму Франка—Ван дер Мерве. Морфологические особенности островкового механизма роста пленок при отсутствии когерентности между пленкой и подложкой (механизм роста пленок по Фольмеру—Веберу) отчетливо прослеживаются при исследовании изломов с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 2.1, ϵ) и поверхности с использованием атомно-силового микроскопа (рис. 2.1, ζ). Наконец, комбинированный механизм роста пленок по Странскому—Крастанову выявляется при использовании высокоразрешающего ПЭМ, как это видно на примере полупроводниковых гетероструктур на основе индий-галлиевого арсенида. Четырехугольные включения — это «квантовые точки» (атомные островки, в пределах которых природа носителей остается постоянной), расположенные между слоями арсенида галлия (см. рис. 2.2). Подробнее о квантовых точках и механизмах роста пленок см. подразд. 3.2, 4.3.

Измерение размера структурных составляющих наноматериалов осуществляется электронно-микроскопическими методами с помощью изображений прямого разрешения (см. рис. 2.1, a , δ ; 2.2) и темнопольных изображений с компьютерной обработкой результатов измерений для массивов, содержащих обычно не менее 1000—2000 кристаллитов (рис. 2.7). При измерении размеров зерен, а также размеров частиц, включений и пор принято оценивать следующие параметры: средний диаметр этих объектов по их числу L_n , средний линейный диаметр L_l , средний диаметр по поверхности (или диаметр эквивалентной окружности) L_s и средний диаметр по объему (или диаметр эквивалентной сферы) L_v :

$$\begin{aligned} L_n &= \sum_i (L_i n_i) / \sum_i n_i, \\ L_l &= \sum_i (L_i^2 n_i) / \sum_i (L_i n_i), \\ L_s &= \sum_i (L_i^3 n_i) / \sum_i (L_i^2 n_i), \\ L_v &= \sum_i (L_i^4 n_i) / \sum_i (L_i^3 n_i), \end{aligned} \quad (2.2)$$

где n — число зерен или других объектов i -го размерного класса.

Соотношения (2.2) получены для элементов сферической формы.

В силу особенностей методики измерений электронно-микроскопический анализ (см., например, темнопольное изображение на рис. 2.7, *a*) дает информацию о среднем диаметре частиц по их числу (L_n) или о среднем диаметре по поверхности (L_s), а РСА дает сведения о диаметре эквивалентной сферы (L_v). Между этими

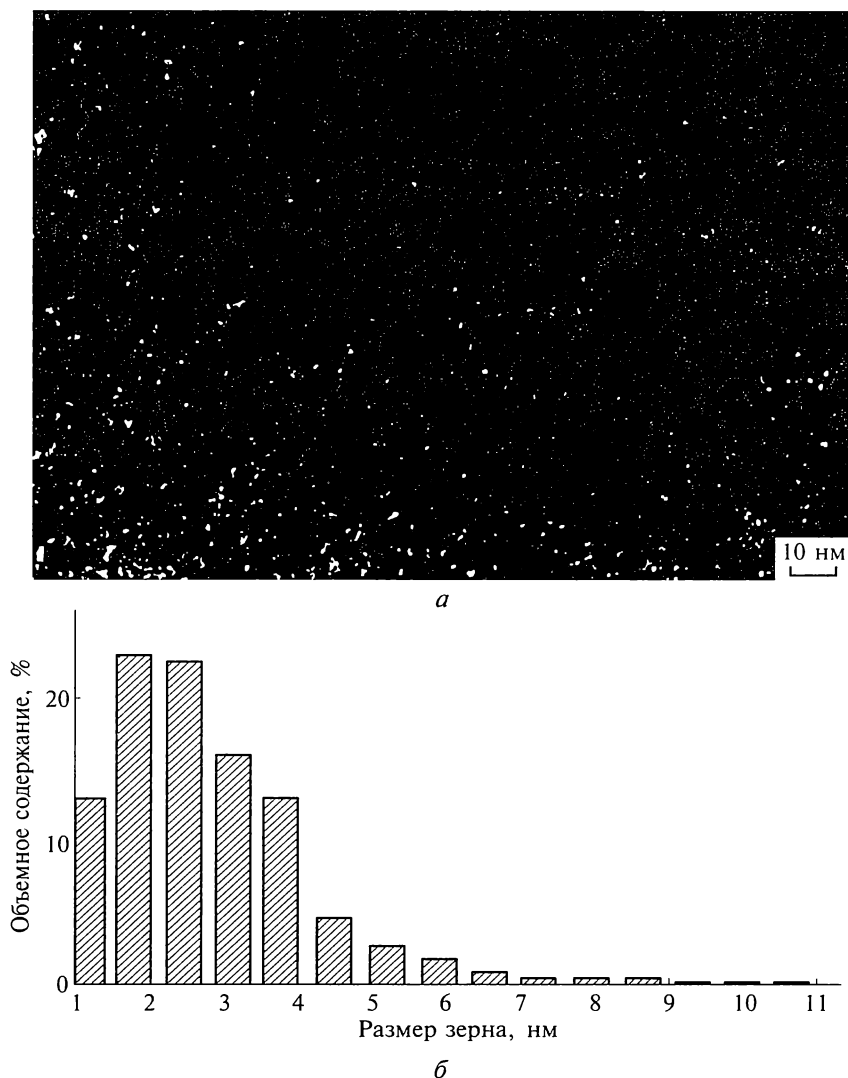


Рис. 2.7. Темнопольное изображение пленки Ti(B, N) (*a*), полученной магнетронным распылением, и распределение зерен по размерам (*б*). Изображение получено с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа

параметрами существуют определенные соотношения и можно убедиться, что $L_v > L_s > L_l > L_n$.

Во многих случаях распределение зерен по размерам имеет нормальный или логарифмически-нормальный характер и подчиняется известным соотношениям:

$$F_n(L) = \frac{1}{(2\pi)^{0,5} \Delta_a} \exp \left[-\frac{(L - \bar{L}_a)^2}{2\Delta_a^2} \right], \quad (2.3)$$

$$F_{\ln}(L) = \frac{1}{(2\pi)^{0,5} \ln \Delta_r} \exp \left[-\frac{(\ln L - \ln \bar{L}_r)^2}{2 \ln^2 \Delta_r} \right], \quad (2.4)$$

где $F_n(L)$, $F_{\ln}(L)$ — соответственно нормальная и логарифмически-нормальная функции распределения; Δ_a , Δ_r — среднеквадратичная соответственно арифметическая и геометрическая ошибка (отклонение); \bar{L}_a , \bar{L}_r — среднее соответственно арифметическое и геометрическое значение.

В отличие от равномерного распределения данных в случае F_n , при логарифмически-нормальном распределении имеет место крутой спад в области значений $L < \bar{L}_r$ и пологое изменение при $L > \bar{L}_r$.

На рис. 2.8 показано распределение кристаллитов по размерам для образцов палладия, изготовленных по методу Г. Глейтера прес-

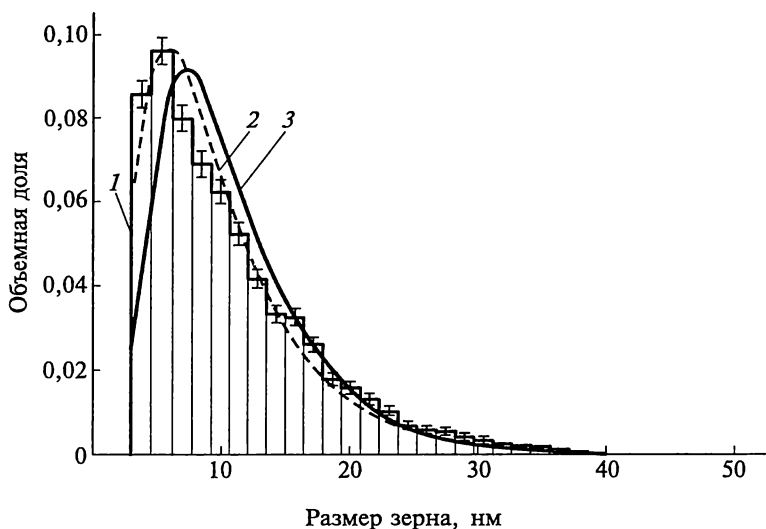


Рис. 2.8. Плотность распределения зерен наноструктурного образца палладия по размерам [19]:

1 — данные, полученные с помощью ПЭМ; 2 — логарифмически-нормальное распределение данных, полученных с помощью ПЭМ; 3 — логарифмически-нормальное распределение результатов рентгеноструктурного анализа

сованием ультрадисперсного порошка. Это данные компьютерной обработки темнопольных изображений, полученных с использованием ПЭМ (общее число кристаллитов 6150!), а также методом рентгеноструктурного анализа (Фурье-анализ пиков (111), (222)). Линии 2, 3 показывают логарифмически-нормальное распределение результатов ПЭМ и РСА. Очевидно, что опытные данные в основном соответствуют $F_{\text{лн}}$. Результаты обработки этих данных и аналогичных данных для ультрадисперсного порошка TiN приведены в табл. 2.3. Как видно, приведенное выше соотношение $L_v > L_s > L_n$ выполняется и для обоих объектов, и для обоих методов. Согласие результатов, полученных методами ПЭМ и РСА, в основном удовлетворительное (результаты отличаются на 10—15 %); причем практически всегда $L_{\text{ПЭМ}} < L_{\text{РСА}}$, но согласованность несколько ухудшается при переходе к более мелким объектам ($L \leq 10$ нм). Последнее обстоятельство связано с тем, что размер кристаллитов, определяемый методом РСА, пропорционален L^4/L^3 , а с помощью ПЭМ — пропорционален L или L^3/L^2 , т. е. роль ошибок в первом случае значительно выше. Однако следует иметь в виду, что с помощью ПЭМ информация о L регистрируется с гораздо меньшего участка исследуемого материала, чем в случае РСА. Таким образом, метод РСА дает более усредненную картину.

Реально наблюдаются различные смешанные варианты F_n и $F_{\text{лн}}$, а также случаи бимодального распределения, когда на графике плотности распределения кристаллитов по размерам имеется не один, а два максимума. Изучение распределения зерен по размерам важно для уточнения характера соотношений типа свойство—параметры структуры. Следует иметь в виду, что хотя количество крупных зерен в структуре может быть невелико, их объемная доля может быть значительной и это необходимо учитывать при анализе свойств наноматериалов. Кроме того, распределение зерен по

Таблица 2.3

**Результаты определения размеров нанозерен Pd и TiN
методами просвечивающей электронной микроскопии
и рентгеноструктурного анализа [19]**

Параметр	Палладий		Нитрид титана	
	ПЭМ	РСА	ПЭМ	РСА
L_n , нм	$9,8 \pm 1,0$	$11,0 \pm 3,0$	$\sim 6,5$	—
L_s , нм	$19,0 \pm 2,0$	$19,6 \pm 1,0$	$10,3 \pm 1,0$	$11,0 \pm 0,1$
L_v , нм	$23,2 \pm 2,0$	$26,1 \pm 1,0$	$11,8 \pm 1,0$	$12,4 \pm 0,1$
\bar{L}_r , нм	$8,4 \pm 0,1$	$9,5 \pm 3,0$	$5,8 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,2$
Δ_r , нм	$1,88 \pm 0,02$	$1,71 \pm 0,15$	$1,71 \pm 0,02$	$1,42 \pm 0,02$

размерам отражает технологические особенности получения наноматериалов и во многом определяет их термическую стабильность. Так, если для ультрадисперсного порошка, полученного, например, методом испарения—конденсации, наблюдается нормальное распределение частиц по размерам, то это свидетельствует о росте частиц путем присоединения одиночных атомов (конденсационный механизм), а при логарифмически-нормальном распределении превалирует коалесценционный механизм, когда рост частиц осуществляется за счет их объединения. В то же время наличие широкого распределения зерен по размерам в наноматериалах — предпосылка для интенсивного увеличения размера зерен при нагреве, поскольку большие зерна в структуре являются как бы зародышами для аномального роста за счет поглощения ими мелких собратьев.

Методы ПЭМ и РСА — это основные методы изучения структуры наноматериалов. В отдельных случаях используют спектры комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) (например, для определения диаметра графитовых нанотрубок), мессбауэровская спектроскопия (для измерения, например, размера кластеров железа по интенсивности линий спектра), измерение объема сорбированных газов (для определения эффективных диаметров открытых нанопор и наночастиц), рентгеновская абсорбционная спектроскопия (для расчета координационных чисел из экспериментальных кривых радиального распределения атомов),

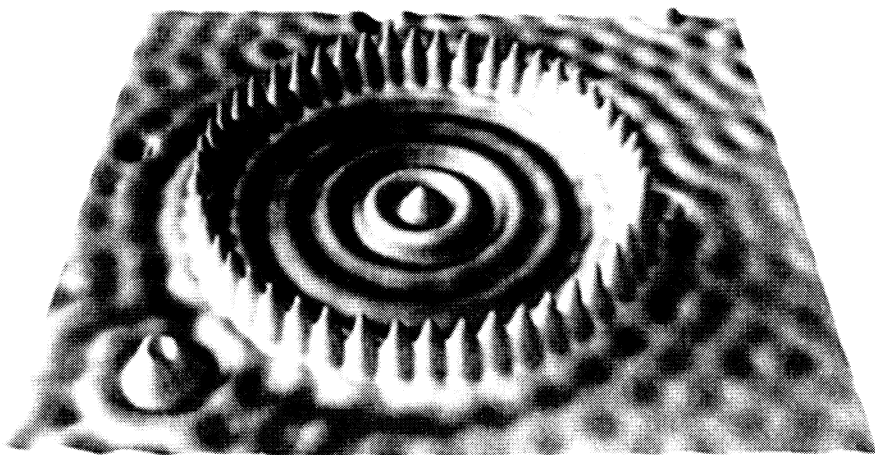


Рис. 2.9. «Квантовый загон» из 48 атомов железа. Атомы железа расположены с помощью сканирующего туннельного микроскопа [9] по окружности радиусом 7,3 нм на поверхности меди, где существует двухмерный электронный газ

малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов (для оценки распределения наночастиц и нанопор по размерам) и др.

Для изучения топографии поверхности пленок и изломов рекомендуется применять сканирующий электронный микроскоп и атомно-силовой микроскоп. Планарные металлопроводящие наноструктуры типа приведенной на рис. 2.9 изготавливают и исследуют с помощью сканирующего туннельного микроскопа, который, с одной стороны, за счет приложенного потенциала позволяет вырывать и переносить атомы из одного места в другое, а, с другой стороны, используя характеристики туннельного тока, можно идентифицировать атомы разных элементов.

В целом информация о размерах кристаллитов (слоев, включений и пор) и их распределении представляется крайне важной. Однако получение этой информации применительно к наноматериалам часто осложняется многими факторами и является не простой задачей. Поэтому желательно использовать, по крайней мере, два независимых метода, при этом необходимо тщательно анализировать возможные ошибки. Это станет гарантией получения достоверных результатов.

2.3. Дефекты, поверхности раздела, пограничные сегрегации

Как и в случае обычных дефектов в твердых телах, для наноматериалов различают нульмерные, одномерные, двухмерные и трехмерные дефекты — соответственно вакансии и межузельные атомы, дислокации, поверхности раздела, полости и нанопоры. В квантовых малоразмерных структурах анализируют соответственно квантовые точки, ямы, проволоки, стенки и другие дефекты, что будет описано в гл. 3.

Давно известно, что многие малоразмерные объекты (кластеры, нитевидные кристаллы — «усы» и др.) практически бездефектны, что подтверждается, например, высокими показателями прочности «усов», сопоставимыми с теоретическими оценками. Концентрация тепловых (равновесных) вакансий на один атом для большинства металлов при температуре плавления составляет примерно 10^{-4} , т.е. один незаполненный узел на 10 000 атомов.

Для меди, энергия образования вакансий которой составляет 110 кДж на один атом, концентрация вакансий на один атом при комнатной температуре исчезающе мала ($\sim 10^{-20}$, т.е. одна вакансия на 1 мм^3). Таким образом, для нанообъектов, состоящих из нескольких тысяч атомов, даже при температуре плавления, не говоря уже о комнатной температуре, равновесные точечные дефекты практически отсутствуют.

Известно, однако, что вакансии могут рождаться не только за счет образования межузельных атомов, но и на поверхности тел и на других дефектах решетки. На возможность «растворения пустоты (сферических микропор)» в твердом теле впервые обратил внимание Б. Я. Пинес, использовавший соотношение Гиббса — Томпсона для оценки избыточной концентрации вакансий (что позволило развить теорию спекания):

$$C_R = C_0 \exp[2\sigma_T \Omega / (Rk_B T)] \approx C_0 [1 + 2\sigma_T \Omega / (Rk_B T)], \quad (2.5)$$

где C_R , C_0 — избыточная концентрация вакансий вблизи поры радиусом R и равновесная концентрация вакансий соответственно; σ_T — поверхностная энергия твердого тела; Ω — атомный объем; k_B — постоянная Больцмана; T — температура.

Аналогичным образом можно считать, что «растворение пустоты (вакансии)» в малых частицах будет описываться выражением типа (2.5) и образование избыточных вакансий будет пропорционально $1/L$, где L — размер наночастицы (нанокристаллита).

Однако эта добавка не столь велика (значение C_0 увеличивается на один-два порядка). Следуя работе [6], оценим размер частиц, в которых имеется, по крайней мере, одна вакансия. Число вакансий в частице радиусом r при концентрации вакансий в этой частице C_r равно $n_r = 4\pi r^3 C_r / (3\Omega)$; с учетом формулы (2.5) находим, что для золота при $T = 600$ К радиус частиц, не имеющих вакансий, составляет примерно 10 нм (и менее).

Отмеченные соображения о тепловых вакансиях в изолированных наночастицах применительно к консолидированным наноматериалам (состоящим из множества нанокристаллитов) не относятся.

Здесь уместно обсудить минимальный размер нанокристаллов. По мере уменьшения размера нанокристалла может реализоваться ситуация, когда элементы симметрии, присущие данному типу кристаллов, будут исчезать, что, по мнению А. М. Глезера, следует считать нижним пределом нанокристаллического состояния [4]. В рамках такого подхода сохранение элементов симметрии считается разумным до размера, соизмеримого с тремя координационными сферами. Например, для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических структур минимальный критический размер кристаллитов будет составлять 0,5 нм (α -Fe) и 0,6 нм (Ni) соответственно.

Специфично и поведение дислокаций в малоразмерных объектах. С одной стороны, размер кристаллитов часто оказывается меньше характерного размера петли Франка — Риды: $l_{\text{ФР}} = Gb/\tau_{\text{кр}}$ (G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса; $\tau_{\text{кр}}$ — критическое напряжение сдвига); при обычных значениях $G/\tau_{\text{кр}} \sim 10^2 - 10^4$ и $b \sim 0,2$ нм размер $l_{\text{ФР}} \sim 20 - 2000$ нм и размножения дислокаций

с помощью этих источников не происходит. С другой стороны, дислокации в малых зернах и частицах находятся под действием конфигурационных сил (сил изображения), обусловленных наличием границ раздела и свободных поверхностей. Силы изображения как бы выдавливают дислокации из объема нанокристалла, чему препятствуют силы трения в кристаллической решетке ($\tau_{\text{ПН}}$ — сила Пайерлса — Набарро). С учетом действия конфигурационных сил и сил трения решетки, по оценке А. Е. Романова и соавт. [26], характерный масштаб устойчивости дислокаций L^* в нанокристаллах может быть представлен в виде следующего соотношения:

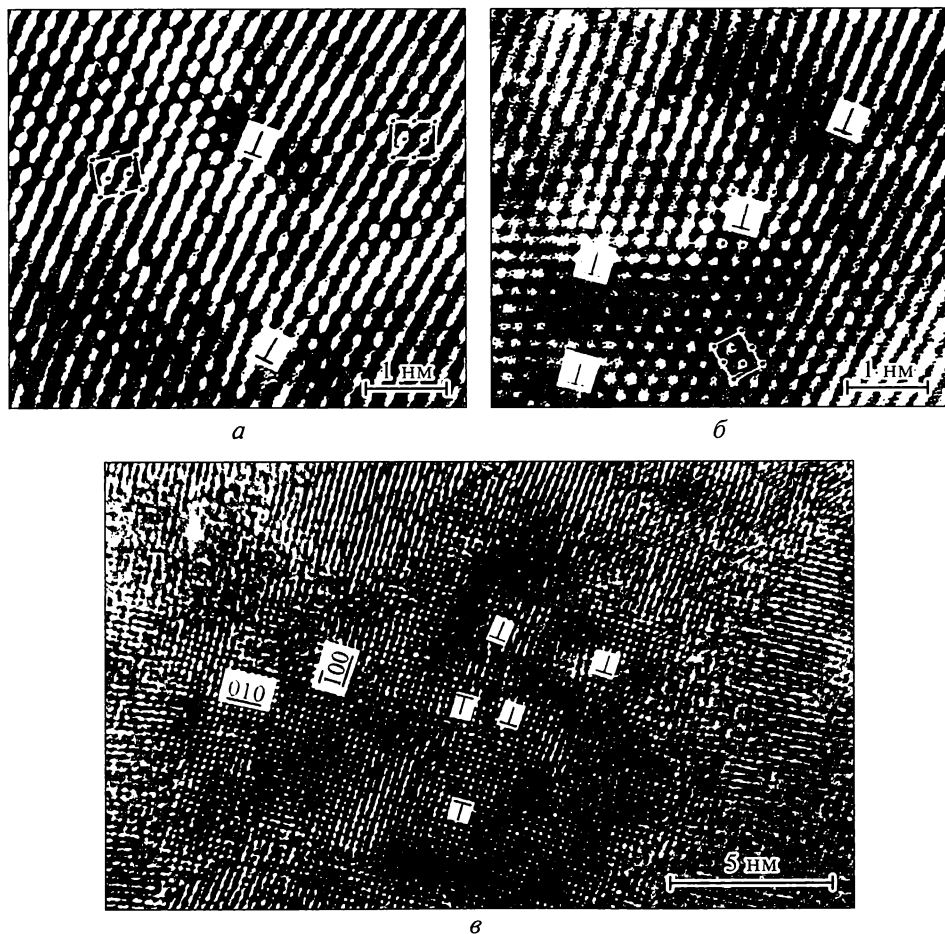


Рис. 2.10. Структура нанокристаллов [2]:

a — палладий (две краевые дислокации на малоугловой границе); *б* — палладий (дислокации 60° внутри зерна); *в* — нитрида титан TiN (краевые дислокации внутри зерна)

$$L^* = aGb/(2\tau_{\text{пн}}), \quad (2.6)$$

где $a = (0,1 - 1,0)$ — коэффициент, зависящий от геометрии дислокаций.

При размере кристаллитов менее L^* вероятность существования в них дислокаций мала. Для краевых дислокаций в меди, алюминии, никеле, железе, нитриде титана TiN параметр L^* составляет 25, 10, 10, 2, 1 нм соответственно.

На рис. 2.10 показаны изображения краевых дислокаций в структуре нанокристаллов палладия и нитрида титана TiN. Дислокации внутри зерен наноматериалов встречаются не столь часто; в основном приведенные выше оценки L^* подтверждаются. Гораздо чаще дислокации обнаруживаются на поверхностях раздела. Это так называемые зернограничные дислокации и дислокации несоответствия. Особенно велика плотность дислокаций в наноматериалах, полученных методом интенсивной пластической деформации, но и размер кристаллитов в последних обычно не ниже 70—100 нм, т.е. заведомо выше L^* .

Плотность дислокаций в первом приближении может быть оценена с использованием выражения (2.1), т.е. по уширению рентгеновских пиков, которое отражает не только влияние размера кристаллитов, но и наличие в структуре микроискажений. Эти дефекты кристаллического строения, в том числе и дислокации, возникают в процессе получения материалов в результате смещения атомов из узлов кристаллической решетки. Для хаотически распределенных дислокаций их плотность γ_d связана с размером микроискажений ϵ следующим соотношением:

$$\gamma_d \approx 3,5\langle\epsilon^2\rangle^{1/2}/(Lb). \quad (2.7)$$

Например, при интенсивной пластической деформации кручением плотность дислокаций в меди может составлять около $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Соотношение (2.7) применимо лишь для оценочных процедур в случае $L > L^*$, и когда расположение дислокаций на границах не является преобладающим.

Для многих наноматериалов отмечено существенное повышение

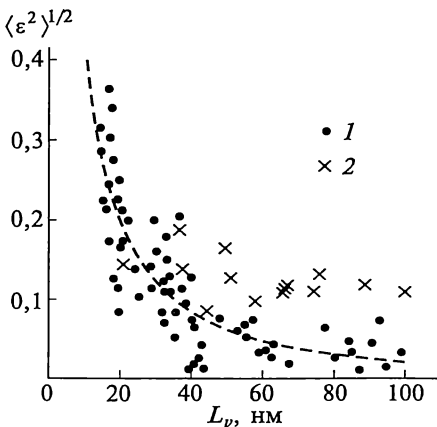


Рис. 2.11. Зависимость микроискажений от размера кристаллитов палладия, полученных консолидацией при давлении 1,0 (1), 3,2 (2) ГПа; температуре 20 (1), 100 (2) °С в течение 5 мин (1) и 48 ч (2) [28]

Физические свойства пленок меди толщиной 4 мкм, изготовленных методом магнетронного распыления [22]

Условия отжига	L , нм		$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, %	$\alpha_l \cdot 10^6$, K ⁻¹	θ_D , K
	РСА	ПЭМ			
Исходный образец	10 ± 5	14	$0,242 \pm 0,006$	$16,56 \pm 0,25$	279 ± 3
$T = 373$ K, $t = 10$ мин	10 ± 4	14	$0,206 \pm 0,007$	$15,99 \pm 0,20$	282 ± 2
$T = 373$ K, $t = 30$ мин	10 ± 3	15	$0,163 \pm 0,005$	$15,40 \pm 0,18$	286 ± 2
$T = 383$ K, $t = 30$ мин	12 ± 4	16	$0,141 \pm 0,006$	$14,96 \pm 0,24$	307 ± 3
$T = 773$ K, $t = 40$ мин	Крупнозернистая структура		0	$14,14 \pm 0,15$	324 ± 3

значения $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ с уменьшением размера кристаллитов. На рис. 2.11 эта зависимость показана для нанокристаллического палладия, полученного при различных условиях консолидации. Эти данные подчиняются соотношению $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = 0,01(L/L_1)^{-1,23}$, где L_1 — размер зерна, при котором микроискажения составляют 1 % ($L_1 = (5,4 \pm 0,4)$ нм).

Микроискажения, наблюдаемые в структуре нанокристаллитов, могут оказывать влияние на физические свойства наноматериалов, что проиллюстрировано на примере пленок меди. В табл. 2.4 приведены данные для упругих микроискажений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, коэффициента термического расширения α_l в интервале температуры $T = 84$ — 290 K и дебаевской характеристической температуры θ_D для наноструктурных пленок меди, полученных методом магнетронного распыления при разных условиях.

Период решетки наноматериалов часто отличается от такового для обычных поли- и монокристаллических материалов. В табл. 2.5 приведены результаты определения изменений периодов решетки нанобъектов, полученных разными методами. Изменение периодов решетки Δa и Δc , а также статической составляющей фактора Дебая—Уоллера ΔB_s оценивалось по соотношениям:

$$\Delta a = (a - a_0)/a_0, \quad \Delta c = (c - c_0)/c_0, \quad \Delta B_s = (B_s - B_{s0})/B_{s0},$$

где a_0 , c_0 , B_{s0} , a , c , B_s — начальные и текущие значения соответствующих параметров.

Как следует из данных табл. 2.5, практически во всех случаях за исключением палладия, наблюдается увеличение периода a и уменьшение периода c . Значительно возрастает и статическая со-

Изменение периодов решетки нанобъектов [21]

Объект	Структура	Метод получения	Размер зерна, нм	Δa , %	Δc , %	ΔB_s , %
Cr	ОЦК	Метод Глейтера	11	+0,04	—	230
Fe	ОЦК	Измельчение	8	+0,09	—	110
Cu	ГЦК	ИПД	85	~0	—	100
Cu	ГЦК	Измельчение	11	+0,06	—	—
Cu	ГЦК	Электроосаждение	27	+0,06	—	—
Pd	ГЦК	Метод Глейтера	8	-0,04	—	220
Si	А	Измельчение	8	+0,20	—	—
Ge	А	Измельчение	4	+0,20	—	—
Se	Т	КАС	13	+0,15	-0,12	900
Se	Т	Измельчение	14	+0,15	-0,01	—
Ni ₃ P	ОЦТ	КАС	7	+0,21	-0,13	—
Fe ₂ B	ОЦТ	КАС	23	+0,20	-0,23	—

Примечание. ОЦК — объемноцентрированная кубическая; ГЦК — гранецентрированная кубическая; А — алмазоподобная; Т — тригональная; ОЦТ — объемноцентрированная тетрагональная; ИПД — интенсивная пластическая деформация; КАС — кристаллизация из аморфного состояния.

ставляющая фактора Дебая—Уоллера, определяемая по интенсивности рентгеновских пиков и отражающая смещение атомов из положений равновесия, т. е. дефектность в целом. В общем по этим данным объем кристаллической ячейки увеличивается с уменьшением размера кристаллитов. Следует отметить, что имеются и противоположные результаты, обнаруживающие уменьшение периода решетки и соответственно объема элементарной ячейки с понижением размеров кристаллитов (например, в случае ультрадисперсного порошка нитрида титана). Природа анизотропии размерного эффекта применительно к периодам a и c , а также общие закономерности изменений объема ячейки нуждаются в дальнейшем выяснении.

Относительно природы межкристаллитных границ в наноматериалах существуют различные мнения. Так, Г. Глейтер применительно к объектам, в которых объемная доля поверхностей раздела достаточно велика ($L < 7-8$ нм, см. рис. 2.3, б), выдвинул

идею о газоподобных границах, т. е. полностью разупорядоченных границах. Это положение основывалось на определении координационного числа (т. е. числа ближайших соседей) для нанокристаллического Pd по данным различных методов (диффузное рассеяние рентгеновских лучей, мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская абсорбционная спектроскопия и др.). Многие исследователи, основываясь главным образом на данных, полученных с помощью ПЭМ высокого разрешения, полагают, однако, что нет особых различий в структуре межкристаллитных границ в наноматериалах и обычных поликристаллических объектах, т. е. встречаются как малоугловые границы (разориентация менее 10° , см. рис. 2.10, а), так и большеугловые границы разных типов*.

Например, интенсивная пластическая деформация, особенно в варианте кручения, приводит к преимущественному появлению большеугловых границ, т. е. существенно разориентированных и неравновесных поверхностей раздела.

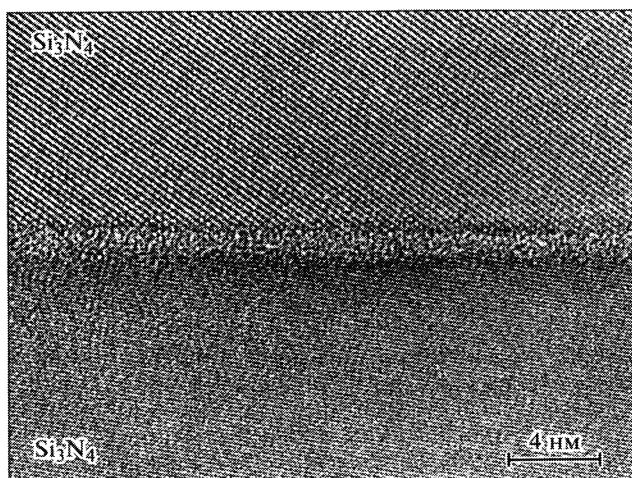
С помощью высокоразрешающих ПЭМ и других методов детально исследуются ситуации на границах раздела в многофазных наноматериалах. Здесь важным является обнаружение дислокаций несоответствия, диффузионного взаимодействия и появления индивидуальных фаз.

На рис. 2.12 показаны аморфные прослойки толщиной 1—2 нм на границах нанокompозитного материала $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—SiC}$ (25 %) с оксидными добавками. Наличие примесей в наноматериалах, особенно в случае обычной порошковой технологии, неизбежно оказывает влияние на природу границ, поскольку возможно образование пограничных сегрегаций. Но последние наблюдаются и во многих легированных непорошковых наноматериалах. Так, в нанокристаллическом никелевом сплаве с небольшим содержанием фосфора после нагрева до 400°C в тройном стыке зафиксировано образование фосфида никеля Ni_3P (25 ат. % Ni, рис. 2.13).

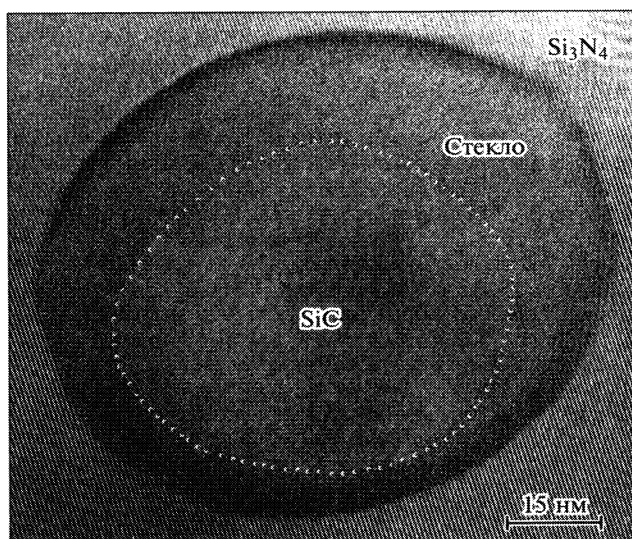
Следует подчеркнуть, что суждения о структуре и составе границ зерен должны опираться на статистически представительную информацию, что применительно к специфике электронномикроскопических исследований требует изучения большого числа образцов.

Еще одна особенность структуры наноматериалов состоит в том, что во многих случаях при денситометрических измерениях фиксируется наличие свободного объема. Это видно на примере нанокристаллических образцов никеля и золота (табл. 2.6), свобод-

* Обычно различают регулярные (или специальные) и нерегулярные границы. У регулярных границ имеется решетка совпадений, параметры которой условно характеризуют числом атомов b в ячейке совпадений ($b = 1$ — полное совпадение решеток — границы нет; $b = 3$ — граница двойника плоскости (111) гранецентрированной кубической решетки; другие границы начинаются при $b = 5$, а при $b > 25\text{—}29$ уже наблюдаются нерегулярные границы).



a



б

Рис. 2.12. Аморфные прослойки на границах раздела в наноматериалах на основе нитрида и карбида кремния [27]:

a — межкристаллитная граница в матричной фазе Si_3N_4 (активирующая спекание добавка Y_2O_3 (6 %) — Al_2O_3 (2 %)); *б* — межфазная граница в композите Si_3N_4 — SiC (активирующая добавка Y_2O_3 (8 %))

ный объем (или пористость) которых может быть равен 1,5—7,0 %. Одна из возможных составляющих свободного объема — это несплошности на поверхностях раздела.

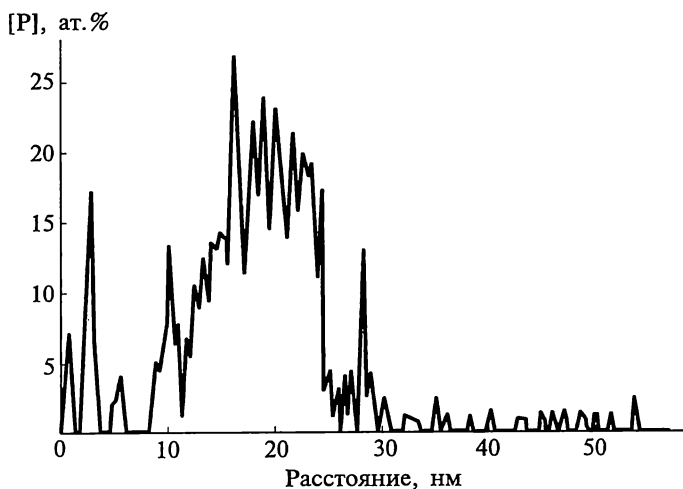


Рис. 2.13. Концентрационный профиль фосфора в тройном стыке нанокристаллического сплава Ni—P (3,6 %) [24]

Таблица 2.6

Плотность нанокристаллических образцов никеля и золота [2]

Образец	Метод получения	L , нм	ρ , г/см ³
Никель	Импульсное осаждение	11 ± 1	$8,34 \pm 0,02$
		18 ± 2	$8,32 \pm 0,02$
Золото	Магнетронное распыление	19	$19,0 \pm 0,5$

Примечание. Теоретическая плотность никеля 8,897 г/см³, золота 19,299 г/см³.

2.4. Структура полимерных, биологических и углеродных наноматериалов

Изложенные ранее сведения касались в основном консолидированных структур и полупроводников. Рассмотрим некоторые другие наноматериалы.

Нанополимерные, супрамолекулярные, нанобиологические и нанопористые структуры. Для полимеров характерно многообразие структур со сложной иерархией организации и подчиненности [10, 11, 15]. Методами РСА и ПЭМ давно были замечены особенности многих наноструктурных полимерных материалов. Так, в структуре полимеров, кристаллизующихся из расплавов или раст-

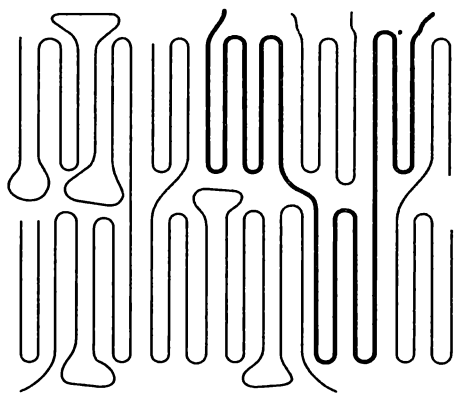


Рис. 2.14. Схема укладки ламелей, разделенных аморфными участками [15]

воров, наблюдаются ламели — гибкие макромолекулы, складывающиеся наподобие гармошки и разделенные слоями аморфного незакристаллизовавшегося полимера (рис. 2.14). Толщина ламелей составляет примерно 10—20 нм, а длина доходит до нескольких сотен нанометров. В зависимости от условий кристаллизации могут образовываться «пачки» ламельных структур (например, в полиэтилене), игольчатые образования (например, в полибутене) и т.д.

Дополнительные возможности возникают в многокомпонентных полимерных системах, когда кристаллы составляющих компонентов либо расположены соответствующим образом в аморфной матрице, либо образуют отдельные сферолитные структуры и т.д. На рис. 2.15 показана эволюция морфологии структур, возникающих в системе полистирол—полибутадиен при изменении состава. Аналогичная ситуация имеет место в системе полистирол—полиметилметакрилат. Это так называемые блок-сополимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся монополимерных блоков, отличающихся по составу или строению. Та-

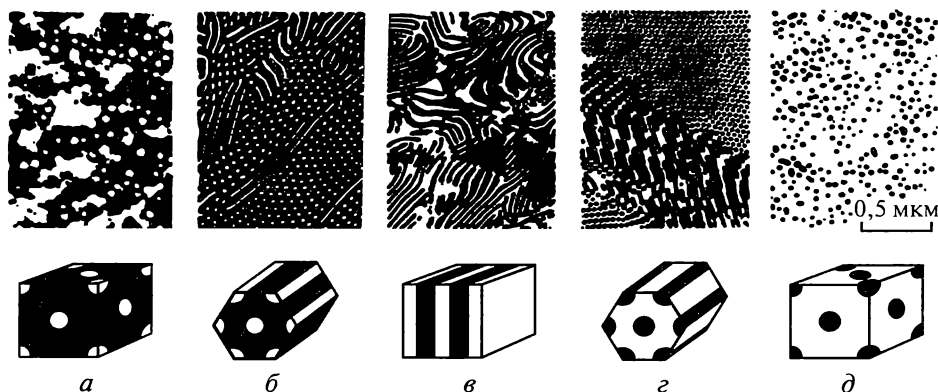


Рис. 2.15. Электронные микрофотографии образцов сополимеров, состоящих из блоков полистирола и полибутадиена, при содержании полистирола менее 15 % (а), 15—35 % (б), 35—65 % (в), 65—85 % (г), более 85 % (д). Схематически показано распределение компонентов в пространственной решетке [15]







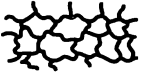




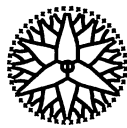


ким образом, надмолекулярная структура многих частично закристаллизовавшихся полимеров уже сама по себе является нанокристаллической.

Структура металлополимерных наносистем может представлять собой полимерную матрицу с металлическими наночастицами, но молекулярная архитектура современных нанокомпозитов может быть и гораздо более сложной. В табл. 2.7 показаны различные типы линейных, разветвленных, сшитых и дендримерных полимерных макромолекул. В случае дендримеров (диаметр 4—15 нм), характеризующихся исходящей из одного центра древовидной ветвящейся структурой, металлические наночастицы могут располагаться внутри, где имеются полости — своеобразные «молекулярные контейнеры». Именно таким образом формируются, например, нанокомпозиты на основе полиамидамина и наночастиц меди [11].

Топография поверхности многих блок-сополимеров характеризуется правильной периодичностью, что используется для подготовки темплатов (шаблонов), предназначенных для получения полупроводниковых и металлических нанопроволок. На рис. 2.16

Таблица 2.7

Основные типы макромолекулярной архитектуры [11]

Линейный	Разветвленный	Сшитый	Дендример
 Гибкий клубок	 Статистические короткие разветвления	 Редкосшитый	 Сверхразветвленный (неидеальный дендрон)
 Жесткий стержень	 Статистические длинные разветвления	 Густосшитый	 Идеальный дендрон
 Линейный цикл	 Регулярные гребнеобразные разветвления	 Взаимопроникающие сетки	 Дендример
 Полиротаксан	 Регулярные звездчатые разветвления		

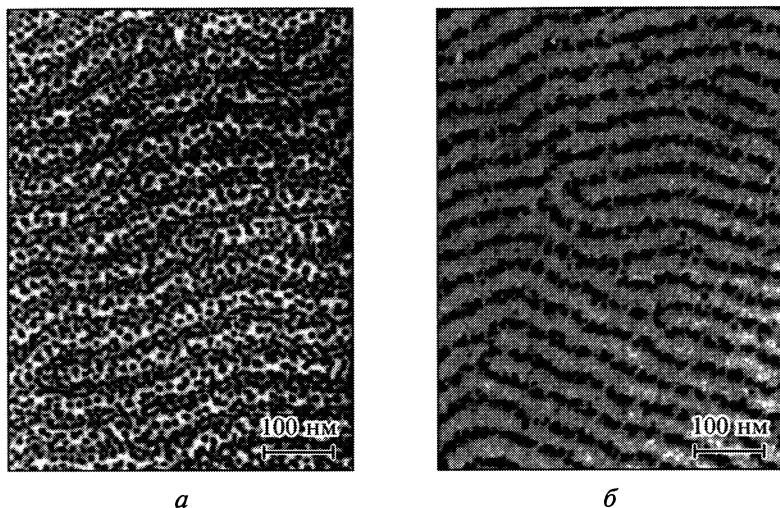


Рис. 2.16. Наночастицы золота, напыленного на поверхность полимерного шаблона, до нагревания (а) и после нагревания (б) при температуре 180 °С в течение 1 мин [16]

показана поверхность диблока полистирол—полиметилметакрилата, в желобки которой напылены частицы золота размером около 3 нм. Температурная обработка частиц приводит к их спеканию с образованием более или менее протяженных нанопроволок.

К описанным выше полимерным нанокомпозитам тесно примыкают супрамолекулярные структуры, в которых основную роль играют уже не молекулы, а их ансамбли, связанные посредством ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, а также водородных связей. На рис. 2.17 показаны некоторые типы супрамолекулярных структур с различной архитектурой.

В супрамолекулярных материалах металлические ионы связываются и направляются за счет органических лигандов. Оба компонента сообщают структурам разнообразные фотохимические, электрохимические и другие свойства. Самосборкой могут получаться трехмерные структуры типа рамок, решеток, лестниц. Например, шесть линейных молекул, каждая из которых содержит две пиридиновые и две пиридазиновые группы, удерживаются девятью ионами серебра; такая спонтанно образовавшаяся решетка показана на рис. 2.18.

Нанотехнология вообще и супрамолекулярный синтез в частности ввели в оборот или во всяком случае расширили применение новых понятий, имеющих отношение к наноструктуре:

рецепторы и субстраты (*receptors and substrates*) — компоненты супрамолекулярных ансамблей;

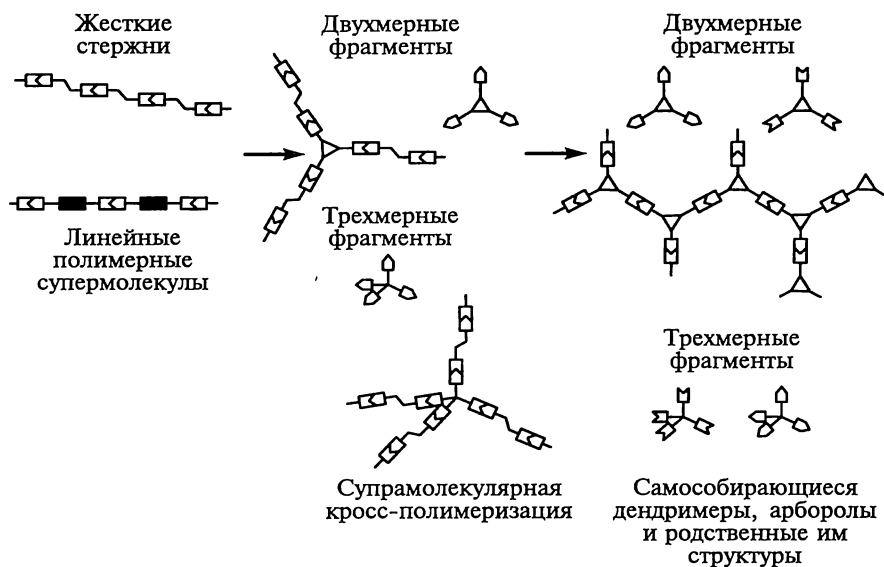


Рис. 2.17. Типы супрамолекулярных структур [7]

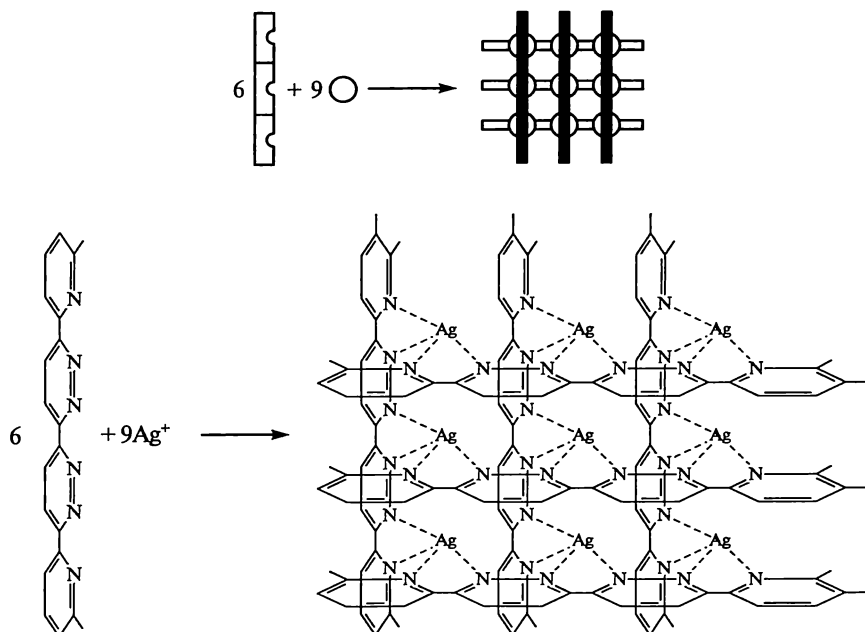


Рис. 2.18. Схема самосборки решетки из шести линейных молекул и девяти ионов серебра [15]

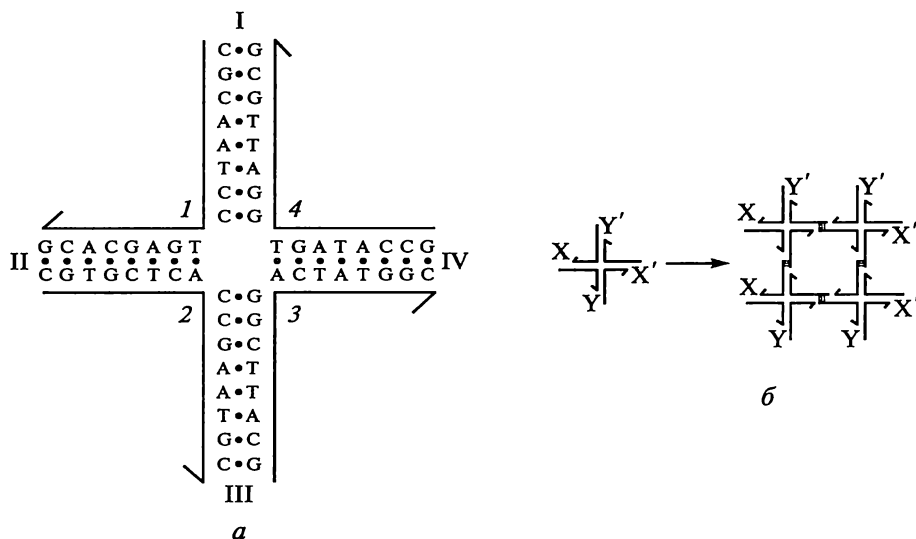


Рис. 2.19. Разветвленная молекула ДНК (а) и образование двухмерной решетки (б) из крестообразных структур, соединенных «липкими концами» X и Y (X', Y' — комплементарные концы). Азотистые основания: А — аденин, С — цитозин, G — гуанин, Т — тимин. Комбинации четырех нитей ДНК (1—4) образуют четыре ответвления (I—IV). Полярность нитей указана стрелками [25]

соединения типа гость-хозяин (*guest-host compounds*) — объекты наноконструктов;

шаблонирование (*templating*) — генерирование архитектуры частиц или пор для последующей самосборки;

самосборка (*self-assembling*) — спонтанная ассоциация нескольких или многих компонентов, приводящая к возникновению ансамблей в виде слоев, пленок, мембран и др.;

самоорганизация* (*self-organization*) — упорядоченная самоассоциация (коллективное поведение), приводящая к возникновению дальнего порядка в расположении ассоциатов.

Естественно, что варианты структур гибридных наноматериалов, т.е. композитов, состоящих из пары (или более) неорганических, органических и биологических (белки, дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и др.) компонентов, весьма разнообразны. Дезоксирибонуклеиновая кислота в этом плане представляет особый интерес. Как известно, молекула ДНК — это длинная двухцепочечная спираль, состоящая из антипараллельных нитей,

* Проблемами самоорганизации занимаются уже давно, рассматривая, например, вопросы неустойчивости при переходах в устойчивое состояние. Подробнее об этом см. обзор [12].

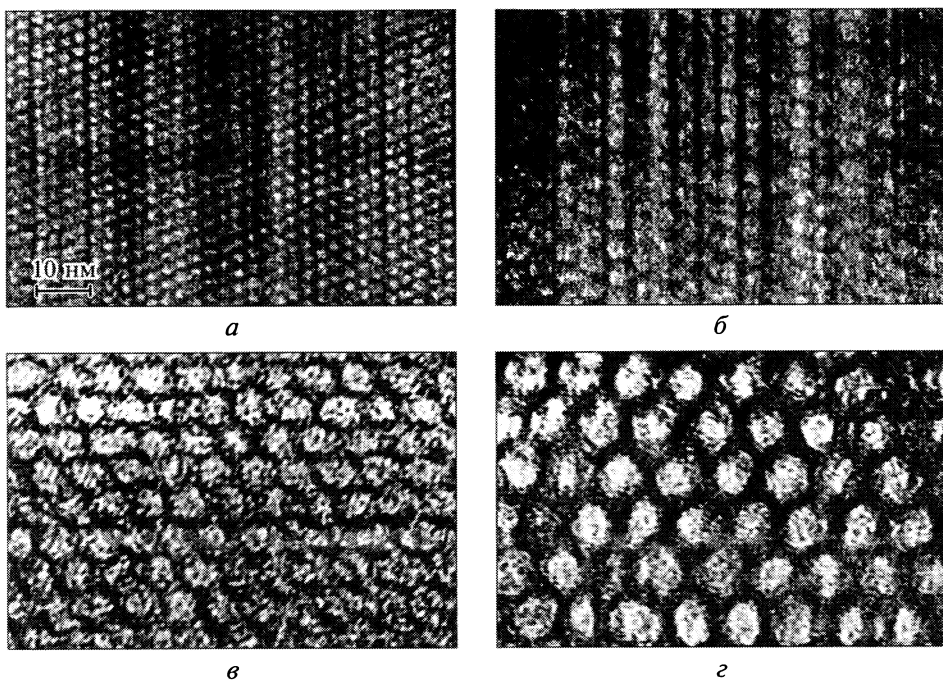


Рис. 2.20. Электронные микрофотографии материала МСМ-41 с порами диаметром 2 (а), 4 (б), 6,5 (в), 10 (г) нм [13]

связанных водородными связями. В составе ДНК четыре строительных блока: аденин, цитозин, гуанин и тимин. Комплементарное спаривание аденина с тиминном и гуанина с цитозином разных цепей осуществляется посредством водородных связей. Таким образом, последовательность мономерных нуклеотидов одной цепи комплементарна последовательности нуклеотидов другой цепи. Свободные концы ДНК в генной инженерии называются «липкими концами» (*sticky ends*), они обеспечивают возможность дальнейшего наращивания разветвленных структур путем самосборки. Причем последняя может быть запрограммирована (имеется в виду комплементарность, т.е. соответствие и взаимодополняемость). На рис. 2.19 показаны разветвленная молекула ДНК и образование двумерной решетки из крестообразных структур, соединенных «липкими концами». «Гостями» в образованных полостях могут быть как макромолекулы, так и металлические наночастицы или нанопроволоки. Синтезированы и более сложные объемные структуры, в которых жестко переплетено несколько нитей ДНК.

В качестве основы (субстрата, «хозяина») часто используются естественные и искусственные нанопористые структуры (в том числе и слоистые) на основе силикатов, глин, полимеров и по-

добных материалов, в полостях которых могут размещаться металлические и неметаллические наночастицы, а также молекулярные ансамбли. На рис. 2.20 показано темнопольное изображение сотовой структуры материала МСМ-41 с порами диаметром 2—10 нм, полученное с помощью электронного микроскопа (см. также рис. 4.21).

Тубулярные и луковичные структуры. В настоящее время известны не только углеродные нанотрубки и нанолуковицы, но и аналогичные структуры для других соединений (BN , MoS_2 и др.) и нескольких металлов.

На рис. 2.21 показаны схемы трубок, образующихся в результате свертывания полос атомных сеток графита (графенов) в бесшовные цилиндры. Важная структурная характеристика нанотрубок — хиральность, определяемая взаимной ориентацией гексагональной графитовой сетки по отношению к продольной оси нанотрубки. Для однослойных трубок различают три возможных варианта свертывания:

гофр (или кресло) — две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси трубки;

зиг-заг — две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси трубки;

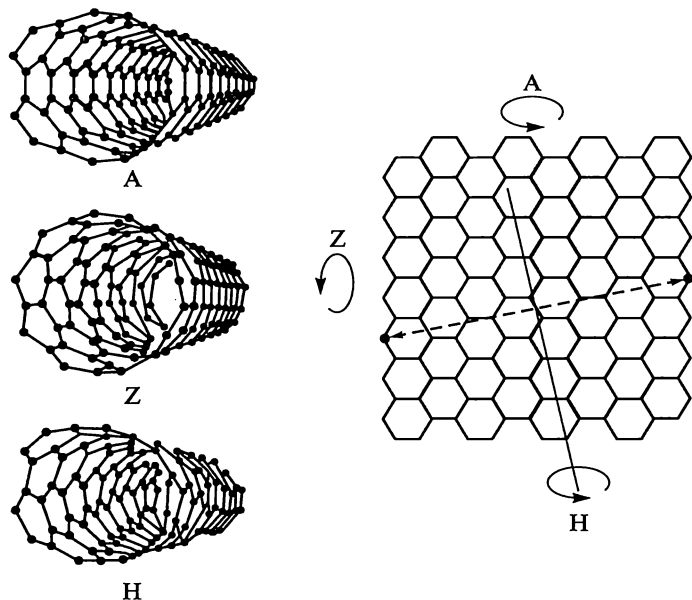
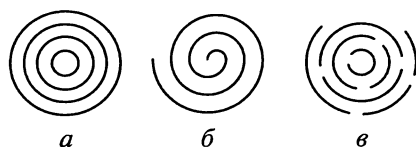


Рис. 2.21. Схемы свертывания однослойной нанотрубки типа гофр (А), зиг-заг (Z) и хиральной трубки (Н) [18]

Рис. 2.22. Строение многослойных трубок:

а — «русская матрешка»; *б* — рулон (свиток); *в* — папье-маше



хиральный (спиралевидный) — каждая пара сторон шестиугольников ориентирована к оси трубки под углом, отличным от 0 и 90°.

Трубки могут быть и многослойными, т.е. могут состоять из нескольких коаксиальных цилиндров (рис. 2.22). Внутренний диаметр трубок изменяется от нескольких долей нанометра до нескольких нанометров. Расстояние между соседними слоями углерода в графене равно 0,34 нм, а расстояние между атомами углерода — 0,142 нм; теоретически минимальный диаметр углеродной нанотрубки должен составлять около 0,7 нм. Длина нанотрубок может достигать нескольких микрометров и более. Концы трубок после синтеза закрыты полусферическими или коническими «шапочками», в структуре которых кроме шестиугольных конфигураций содержатся также и пятиугольные. Многослойные образования могут также иметь округлую форму (онионы), в сечении напоминающую луковицу (рис. 2.23).

Внутренние полости нанотрубок и их сростков могут быть заполнены различными веществами, что значительно расширяет возможности реализации различных свойств в системах типа «гость — хозяин».

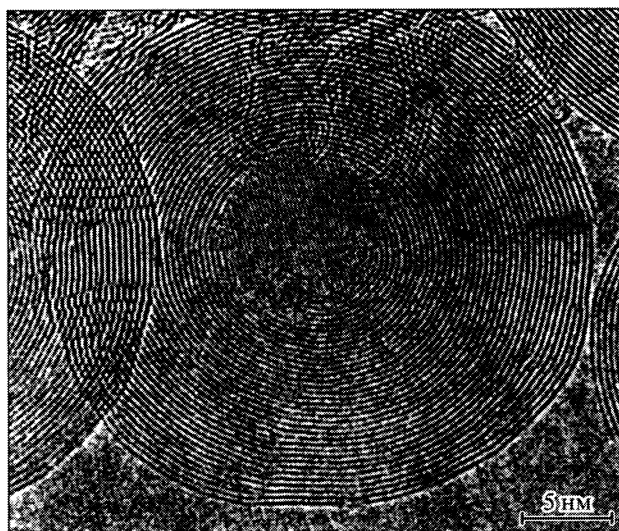


Рис. 2.23. Электронная микрофотография фуллереновой луковицы, держащей в центре нанокристаллит алмаза [14]

Контрольные вопросы

1. Дайте общую характеристику структуры наноматериалов.
2. Выведите соотношения, описывающие зависимость общей доли поверхностей раздела, а также долей межзеренных границ и тройных стыков от размера кристаллитов.
3. Какие факторы определяют ширину рентгеновских пиков?
4. Что выявляет высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия?
5. Охарактеризуйте основные механизмы роста пленок.
6. Сравните достоинства и недостатки методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.
7. Охарактеризуйте основные типы распределения кристаллитов по размерам.
8. Опишите основные типы дефектов в наноматериалах.
9. Могут ли нанокристаллы быть бездефектными?
10. Каковы особенности поверхностей раздела в наноматериалах?
11. Перечислите основные характеристики структуры нанополимеров.
12. Охарактеризуйте особенности структуры супрамолекулярных и нанопористых материалов.
13. Приведите пример ДНК-наноматериала.
14. Дайте общую характеристику тубулярных и луковичных наноструктур.

Основная литература

1. *Андреевский Р. А.* Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. — 2002. — Т. 71. — № 10. — С. 967—981.
2. *Андреевский Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. — 1999. — Т. 88. — № 1. — С. 50—73.
3. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
4. *Глезер А. М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46. — № 5. — С. 50—56.
5. *Штанский Д. В.* Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46. — № 5. — С. 81—89.

Дополнительная литература

6. *Гегузин Я. Е.* Физика спекания. — М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. лит., 1984. — 312 с.
7. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / Пер. с англ. под ред. В. В. Власова, А. А. Варнека. — Новосибирск: Наука, 1998. — 334 с.

8. Мильвидский М. Г., Челышев В. В. Наноразмерные кластеры в полупроводниках — новый подход к формированию свойств материалов // Физика и техника полупроводников. — 1998. — Т. 32. — № 5. — С. 513—530.
9. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Вильямса, П. Аливисатоса; Пер. с англ. под ред. Р. А. Андриевского. — М.: Мир, 2002. — 292 с.
10. Озерин А. Н. Наноструктуры в полимерах: получение, структура, свойства // Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов: Труды 7-й сессии / Под ред. В. А. Махлина. — М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2002. — Т. 1. — С. 186—204.
11. Помогайло А. Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46. — № 5. — С. 64—73.
12. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. — 2003. — Т. 73. — № 8. — С. 731—763.
13. A new family of mesoporous molecular sieves / J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth et al. // Journal of American Chemical Society. — 1992. — V. 114. — P. 10834—10843.
14. Banhart F., Ajayan R. Morphology of carbon nanostructures // Nature. — 1996. — V. 382. — P. 433—436.
15. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. — 2000. — V. 48. — N 1. — P. 1—29.
16. Hamley I. W. Nanostructure fabrication using block copolymers // Nanotechnology. — 2003. — V. 14. — P. R39—R54.
17. Jiang C., Goto T., Hirai T. Morphology and preferred orientation of TiN plates prepared by CVD // Journal of Materials Science. — 1994. — V. 29. — P. 669—675.
18. Kazmaier P., Chorpа N. Bridging size scales with self-assembling supramolecular materials // MRS Bulletin. — 2000. — V. 25. — N 4. — P. 30—35.
19. Krill C. E., Haberkorn R., Birringer R. Specification of microstructure and characterization by scattering techniques // Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology / Ed. H. S. Nalwa. — San Diego: Academic Press, 2000. — V. 2. — P. 155—211.
20. Lee J., Tsakalakos T. Influence of growth conditions on properties of CdS films // Nanostructured Materials. — 1997. — V. 8. — N 4. — P. 381—398.
21. Lu K., Zhao Y. Experimental evidence of lattice distortion in nanocrystalline materials // Nanostructured Materials. — 1999. — V. 12. — N 1—4. — P. 559—562.
22. Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu / L. Qian, S. Wang, Y. Zhao, K. Lu // Acta Materialia. — 2002. — V. 50. — N 13. — P. 3425—3434.
23. Palumbo G., Erb U., Aust K. Triple line disclination effect on the mechanical behavior of materials // Scripta Metallurgica et Materialia. — 1990. — V. 24. — P. 1347—1350.
24. Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni — 3,6 at % P alloy B. Farber, E. Cadel, A. Menand et al. // Acta Materialia. — 2000. — V. 48. — P. 789—796.

25. *Seeman N.* DNA nanotechnology // *Materials Today*. — 2003. — N 1. — P. 24—26.

26. Size effect of dislocation stability in nanocrystals / V.G. Gryaznov, I.A. Polonsky, A.E. Romanov, L.I. Trusov // *Physical Review B*. — 1991. — V. 44. — N 1. — P. 42—46.

27. Structure and properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites / X. Pan, J. Mayer, M. Ruhle, K. Niihara // *Journal of American Ceramic Society*. — 1996. — V. 79. — P. 585—591.

28. *Weissmuller J., Lofler J., Kleber M.* Atomic structure of NM studied by XRD and EXAFS // *Nanostructured Materials*. — 1995. — V. 6. — N 1—4. — P. 105—114.

ГЛАВА 3

СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

3.1. Общая характеристика

В этой главе будут охарактеризованы особенности физических, механических и химических свойств наноматериалов. Выявлением взаимосвязи свойств материалов с характерными размерами их структурных элементов различные науки (физика, химия, материаловедение, биология) занимаются давно. Зависимость давления насыщенного пара жидкости от кривизны капли была предложена У. Томсоном (Кельвиным) еще в 1871 г. (см. выражение (2.5)). В начале XX в. появляется еще одна теоретическая работа в области размерных эффектов, выполненная Д. Томсоном. Экспериментально наблюдаемые высокие значения электросопротивления тонких пленок, превышающие электросопротивление крупнокристаллических металлических образцов, связывались с ограничением длины свободного пробега электронов размером образца. Предложенная Д. Томсоном формула имеет вид

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{2} \kappa \left[\ln(\kappa^{-1}) + \frac{3}{2} \right], \quad (3.1)$$

где ρ_0 — удельное электросопротивление компактного крупнокристаллического металла; ρ — удельное электросопротивление изучаемого образца (пленки); $\kappa = \delta/l$ ($\kappa \leq 1$); l — длина свободного пробега электронов; δ — толщина пленки.

Впоследствии это выражение неоднократно уточнялось (например, учитывался коэффициент отражения электронов от поверхности раздела и т.д.), но первоначальная идея влияния длины свободного пробега оставалась практически неизменной [28].

Основные особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах могут быть сформулированы следующим образом:

- с уменьшением размера зерна значительно возрастает роль поверхностей раздела (см. рис. 2.3, б);
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических материалов; разнообразие поверхностей раздела в нанокompозитах, объединяющих неорганические и органические ком-

поненты или органические и биологические компоненты и т.д., также весьма значительно;

- размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса и т.д.);

- размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, когда размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля (см. ниже).

Отмеченные обстоятельства оказывают влияние на возможный немонотонный ход зависимостей свойство — размер зерна в нанометровом интервале в связи с возможным наличием особых точек на этих зависимостях. К настоящему времени накоплена обширная информация о свойствах наноматериалов, однако не всегда эти данные сопровождаются подробной структурной аттестацией, что затрудняет сравнение результатов и их интерпретацию и не позволяет в полной мере выявить роль размерных эффектов.

Трудность изучения размерных эффектов в наноматериалах обусловлена многообразным влиянием различных факторов на свойства последних. Помимо размера кристаллитов значительное влияние оказывают состав и распределение основных компонентов и примесей, пористость, содержание дефектов и наличие остаточных напряжений, присутствие неравновесных и аморфных фаз и др. Следует также различать размерные эффекты на поверхностях раздела и в объеме нанокристаллитов. Выяснение природы размерных эффектов — одна из важнейших проблем материаловедения наноструктурных объектов [2—5].

3.2. Электронное строение

Квантовые размерные эффекты начинают оказывать влияние на электронные свойства наноматериалов, когда размер области локализации свободных носителей заряда становится соизмеримым с длиной волны де Бройля λ_B :

$$\lambda_B \sim h / \sqrt{2m^*E}. \quad (3.2)$$

Здесь m^* — эффективная масса электронов; E — энергия носителей; h — постоянная Планка.

Для металлов, в которых эффективная масса электронов близка к массе свободных электронов m_0 , а кинетическая энергия (энергия Ферми) составляет несколько электрон-вольт, де-бройлевская длина волны составляет 0,1—1,0 нм, т.е. влияние размера зерен нанометаллов на их электронные свойства может прояв-

ляться лишь для очень малых кристаллитов или в очень тонких пленках. Ситуация меняется для полуметаллов (Bi) и полупроводников (особенно узкозонных — InSb), отличающихся малыми значениями как эффективной массы ($m^* \sim 0,01m_0$), так и энергии носителей ($E \sim 0,1$ эВ); соответственно значение λ_B составляет уже около 100 нм [7], т.е. проявление квантовых эффектов для этого типа наноматериалов вполне ощутимо.

Квантовые эффекты наблюдаются и при достижении размеров, соизмеримых с радиусом других квазичастиц: экситонов, магнонов, поляронов и т.д., что может проявляться в оптических и магнитных свойствах вещества, связанных с возбуждением экситонных или магнонных состояний вещества.

В отличие от металлов и полупроводников, в которых энергия межатомного взаимодействия велика и макроскопические кристаллы рассматриваются как отдельные молекулы, для молекулярных и ван-дер-ваальсовых кристаллов, энергия связи и взаимодействие между ближайшими соседями которых невелики, электронные свойства слабо зависят от размера частиц.

Для макроскопических кристаллов характерна квадратичная зависимость плотности электронных состояний $N(E)$ от энергии. Уменьшение областей локализации электронов вплоть до размера λ_B в одном, двух или трех направлениях, как это следует из решения уравнения Шредингера с соответствующими граничными условиями, сопровождается изменением характера зависимостей $N(E) = f(E)$.

На рис. 3.1 схематически показана эволюция зависимости $N(E)$ для идеализированного однозонного полупроводника при переходе от трехмерных структур к нульмерным. Эта схема иллюстрирует переход от непрерывного изменения $N(E)$ до дискретного изменения, характерного для совокупности изолированных атомов, включая промежуточные ситуации. Отметим, что аналогичная схема эволюции энергетического спектра имеет место не только для электронов, но и для других квазичастиц. Двух-, одно- и нульмерные структуры носят названия квантовых ям (*quantum wells*), «квантовых проволок» (*quantum wires*) и квантовых точек (*quantum dots*) соответственно. В пределах двух- и одномерных структур свободное движение носителей заряда является двумерным и од-

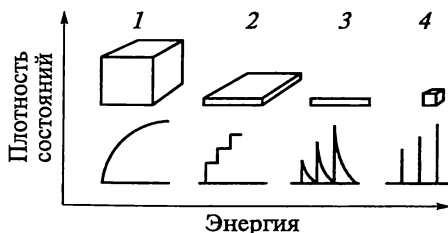


Рис. 3.1. Зависимость плотности электронных состояний от энергии для трехмерных (1), двумерных (2), одномерных (3) и нульмерных (4) структур [29]

номерным соответственно. В квантовых точках энергетический спектр электронов «квантуется» в трех измерениях и представляет собой, как и в случае совокупности одиночных атомов, набор дискретных уровней, разделенных зонами запрещенных состояний. Размеры квантовых точек обычно колеблются примерно от 4 до 20 нм в зависимости от интервала между электронными уровнями и эффективной массы электрона. Микроскопические изображения квантовых точек, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа и сканирующего туннельного микроскопа показаны на рис. 2.2, 4.1. Полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками (типа наноструктур на основе InAs в слоистой матрице GaAs) благодаря уникальным физическим свойствам играют важнейшую роль в развитии современной электроники с многочисленными приложениями [1].

Переход от крупнокристаллических полупроводников к наноструктурам сопровождается увеличением ширины запрещенной зоны: нижний разрешенный уровень энергии в зоне проводимости повышается, а верхний энергетический уровень в валентной зоне понижается. Так, если для обычного крупнозернистого селенида кадмия ширина запрещенной зоны составляет 1,8 эВ, то для наночастиц размером 3,0—3,5 и 1,0—1,2 нм эта характеристика увеличивается соответственно до 2,3 и 3,0 эВ, что приводит к модификации оптических и других свойств. На рис. 3.2 показаны спектры поглощения нанокристаллов CdSe и зависимость энергии максимума полосы поглощения от радиуса нанокристалла. Видно, что полоса поглощения с уменьшением размера кристалла смещается в область больших энергий, следуя зависимости $E \sim 1/R$, вытекающей из теоретических оценок. Уменьшение размера кристаллитов также приводит к сдвигу спектров люминесценции в ко-

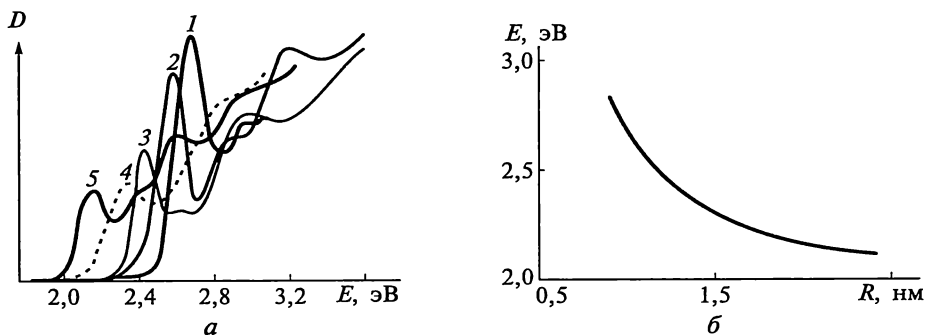


Рис. 3.2. Оптические свойства нанокристаллов CdSe [29]:

a — спектры поглощения кристаллов радиусом $R = 1,05$ (1), 1,15 (2), 1,35 (3), 1,5 (4), 2,0 (5) нм; b — зависимость энергии максимума полосы поглощения от радиуса нанокристалла

ротковолновую область (голубой сдвиг), что показано на примере ZnO, ZnS, CdS и CdSe как для изолированных наночастиц, так и для консолидированных наноматериалов. Еще одна особенность проявления квантовых эффектов состоит в немонотонной зависимости электрических свойств наноматериалов от размеров кристаллитов, что будет охарактеризовано позднее.

Таким образом, возможность модификации электронных свойств наноматериалов по сравнению с крупнокристаллическими полупроводниками очевидна.

Повышение доли атомов, расположенных на поверхностях раздела (см. рис. 2.3, б), с уменьшением размера зерен также может служить причиной изменения электронного строения. Так, в спектрах комбинационного рассеяния и в спектрах катодной люминесценции частиц наноалмаза кроме полос, характерных для алмазного монокристалла sp^3 -конфигурации, зафиксированы также полосы, отвечающие sp^2 -гибридному состоянию, характерному для графита (рис. 3.3). Правда, наличие графитовой составляющей в нанокристаллах алмаза может быть связано также с частичной графитизацией в процессе их синтеза и хранения.

Многообразные взаимосвязи между особенностями структуры и электронным строением выявлены для углеродных и других трубчатых структур. В случае однослойных углеродных трубок результаты теоретических расчетов зонной структуры и экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что зигзагообразные трубки обладают металлической проводимостью, а все спиралевидные (хиральные) трубки — полупроводники, причем ширина запрещенной зоны коррелирует с радиусом трубок (для узкощелевых полупроводников $\Delta E_g \sim R^{-2}$, для широкощелевых $\Delta E_g \sim R^{-1}$).

Как отмечалось ранее, возможность активного влияния на электронное строение наноматериалов предполагалась Г. Глейтером в начале 1980-х гг.

На рис. 3.4 показаны схемы разных нанокомпозиатов, состоящих из различно заряженных кристаллитов. В случае схемы а в структуре представлены p - и n -кристаллиты (соответственно дырочные и электронные полупроводники). Для схемы б характерно наличие фаз с различной энергией Ферми; схема с предусматривает присутствие металлов и полупроводников. Изменение заряда поверхности раз-

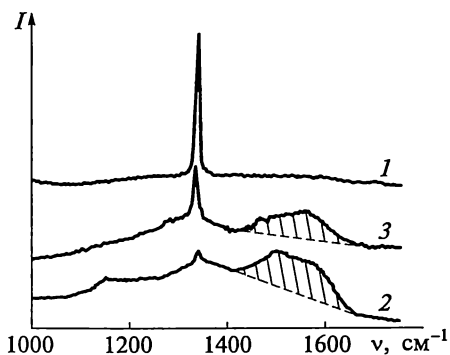
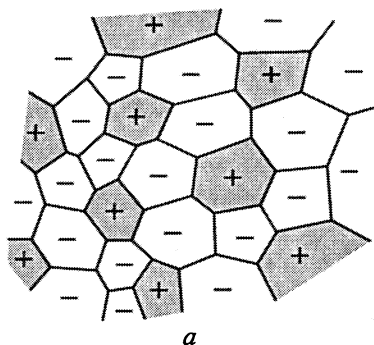
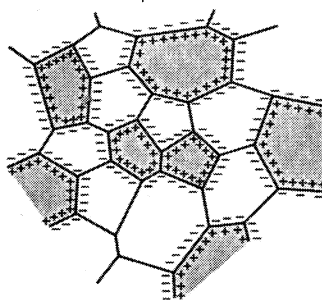


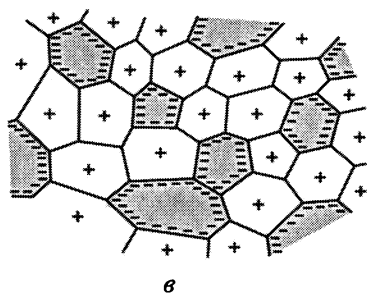
Рис. 3.3. Спектры комбинационного рассеяния монокристалла алмаза (1) и нанокристаллов алмаза размером 10 (2) и 20 (3) нм [69]



a



б



в

Рис. 3.4. Схемы структуры нанокон-
позитов, содержащих фазы различ-
ного заряда [60]:

a — полупроводниковые дырочные (+)
и электронные (–) кристаллиты; *б* —
металлические кристаллиты с различ-
ной энергией Ферми; *в* — металличе-
ские (–) и полупроводниковые (+) кри-
сталлиты

дела (и соответственно изменение электронного строения) мо-
жет быть осуществлено наложением внешнего электрического поля.
Так, приложение внешнего электрического поля к нанокристал-
лам платины ($L \sim 10$ нм) приводит к появлению избыточного заря-
да (до 0,3 заряда электрона на каждый атом). Существенно меня-
ются также взаимная растворимость и физико-химические свой-
ства систем типа Ag—Fe, Cu—Ni и др.

3.3. Фазовые равновесия и термодинамика

Подавляющее большинство наноматериалов, за немногим ис-
ключением (например, супрамолекулярные структуры), по своей
природе неравновесны. Удаление от равновесия в самом общем
случае могут обуславливать следующие основные причины:

- обилие поверхностей раздела (см. рис. 2.3, *б*), что обусловли-
вает избыточную свободную поверхностную энергию;
- наличие в структуре неравновесных фаз, пересыщенных твер-
дых растворов, пограничных сегрегаций, пор и межзеренных не-
сплошностей;
- избыточная концентрация дефектов кристаллического строе-
ния;

• наличие остаточных напряжений, связанных с условиями получения.

Частично неравновесность и дефектность наноматериалов уже обсуждались ранее. Но важны как сами по себе индивидуальные избыточные вклады в интегральную свободную энергию, так и изменения фазовых равновесий в наносистемах.

В табл. 3.1 приведены значения поверхностного натяжения на границах зерен σ_s , оцененные из калориметрических данных. С учетом точности измерений эти данные находятся на уровне таковых для обычных металлов и сплавов ($\sigma_s = 0,3—1,5$ Дж/м²), но обращают на себя внимание более низкие значения, полученные для образцов, изготовленных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния (Ni—P и Se). Значительно меньшее количество деформационных искажений в этих образцах делает указанные результаты наиболее надежными и представительными.

Следует отметить также, что в ряде исследований было обнаружено некоторое снижение σ_s (иногда в пределах ошибки измерений) с уменьшением размера кристаллитов, что может быть объяснено прогрессирующим разрыхлением поверхностного слоя с уменьшением L .

Теоретически и экспериментально проблема влияния кривизны кристаллитов наноматериалов на энергетические характеристики поверхностей раздела не получила пока однозначного толкования и природа изменения значений σ_s с уменьшением размера зерен остается предметом обсуждения. Здесь полезно коротко изложить существующие представления о термодинамике изолированных наночастиц. По мнению А. И. Русанова [22], для частиц размером примерно более 10 нм традиционные понятия о поверхностной энергии вполне приемлемы. При диаметре менее 1 нм практически вся частица может приобретать свойства поверхностного слоя, т.е. особого состояния, по сравнению с объемной

Таблица 3.1

Значения поверхностного натяжения на границах зерен некоторых наноматериалов [4]

Объект	Метод изучения	L , нм	σ_s , Дж/м ²
TiO ₂	Рекристаллизация	34—76	1,28—1,75
Pt	»	8—50	1,00—1,10
Cu	»	40—300	~0,72
Ni—P	Кристаллизация	6,5—60	0,16—0,47
Se	»	9—22	0,27—0,32

фазой, и этот случай требует специального подхода. Область размеров 1—10 нм является, таким образом, промежуточной и в каждом конкретном случае требует обсуждения. В первом приближении эти соображения применимы и для термодинамики консолидированных наноматериалов, имея в виду и соображения о минимальном размере нанокристаллов в связи с потерей трансляционной симметрии (см. подразд. 2.3).

Отметим, что и для изолированных наночастиц ситуация с их энергетическими характеристиками также не вполне ясна. Так, для изолированных частиц известно соотношение Р. Толмена $\sigma(R) = \sigma(\infty)/(1 + 2\delta/R)$, где $\sigma(R)$, $\sigma(\infty)$ — поверхностное натяжение для капли радиусом R и поверхностное натяжение плоской границы соответственно; δ — параметр, называемый длиной Толмена [26].

Принято считать, что с уменьшением R значение $\sigma(R)$ увеличивается ($\delta < 0$). Например, по экспериментальным данным [49] значения σ для наноразмерных изолированных частиц PbS (исходный диаметр 5—20 нм) и Ag (исходный диаметр 10—50 нм) оказались равными 2,45 и 7,2 Дж/м² соответственно, что гораздо выше соответствующих значений $\sigma(\infty)$. Однако граница применимости этого соотношения для различных наносистем с малым значением R , а также достоверность значений и знака δ пока не ясны.

Отметим также, что в дополнение к формулам (2.5) и (3.1) известное соотношение Лапласа, как и формула Толмена, — это тоже примеры анализа размерных эффектов.

При рассмотрении термодинамики малых объектов было также обращено внимание на следующие особенности:

1) соотношение Гиббса—Дюгема, связывающее парциальные термодинамические величины компонентов сплава, может не выполняться для нанообъектов, поскольку появляется еще одна степень свободы, обусловленная наличием тождественных и независимых малых частиц (систем);

2) флуктуации термодинамических переменных становятся весьма значительными; эти флуктуации могут быть соизмеримыми со средними значениями свойств [27].

Однако конкретные условия проявления этих важных особенностей в наносистемах должны быть уточнены.

Максимальные значения тепловых эффектов ΔH при рекристаллизационном отжиге образцов с различными исходными размерами кристаллитов (в расчетах принималось: плотность образца 7,8 г/см³; $\sigma_s = 0,1$ Дж/м²; ширина границы 1 нм; масса образца 50 мг; продолжительность измерения 100 с) приведены в табл. 3.2.

Значительный тепловой эффект для наноматериалов ($L_0 = 5$ нм) по сравнению с обычными объектами ($L_0 = 5$ мкм, 5 мм) вполне очевиден. Это делает полезным использование метода дифферен-

Максимальные тепловые эффекты ΔH при отжиге [56]

L_0 , нм	Объем приграничных областей, %	Площадь приграничных областей, м ²	ΔH , мДж	$\Delta H/\Delta t$, мДж/с
5	50	3,39	339	3,39
$5 \cdot 10^3$	0,1	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,68	$6,8 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^6$	10^{-4}	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$

циальной сканирующей калориметрии при исследовании процессов рекристаллизации (параметр $\Delta H/\Delta t$ для современных калориметров составляет около 0,04 мДж/с).

На рис. 3.5 показано изменение тепловых эффектов и твердости при отжиге различных образцов серебра. Заметны более высокие тепловые эффекты в случае наноматериалов, а также корреляция в поведении холодnodeформированного серебра и консолидированного из ультрадисперсного порошка; видна также более высокая термическая устойчивость образцов с примесями кислорода, обусловленная, вероятно, стабилизацией роста зерен за счет образования оксида Ag_2O .

Оценка избыточных термодинамических величин применительно к консолидированным нанокристаллическим образцам платины ($L = 12, 18$ нм; относительная плотность 85 %) была предпринята в работе [78].

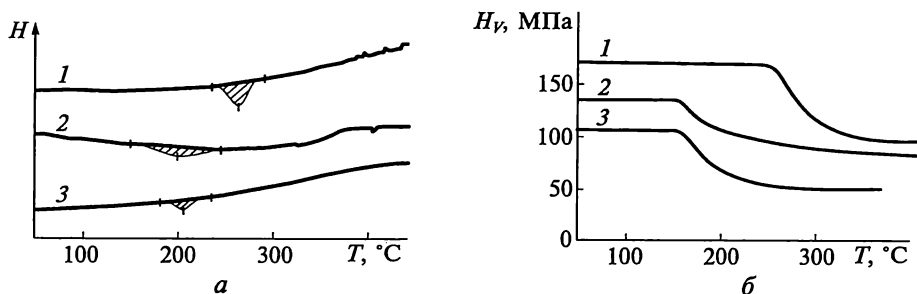


Рис. 3.5. Тепловые эффекты (а) и изменение твердости по Виккерсу при нагрузке 2 Н (б) при нагревании различных образцов серебра со скоростью 10 °С/мин [45]:

1 — порошок серебра, содержащий 7 атм. % кислорода, полученный прессованием при давлении 2,8 ГПа ($L \sim 60$ нм); 2 — то же без кислорода; 3 — холодnodeформированное серебро (99,99 %)

Выражение для свободной энергии Гиббса имеет вид

$$\begin{aligned}\Delta G(T) &= \Delta H(T) - T\Delta S(T) = \\ &= \Delta H_0 + \int_0^T \Delta c_p(T) dT - T \left[\Delta S_0 + \int_0^T \Delta c_p(T) d \ln T \right],\end{aligned}\quad (3.3)$$

где $\Delta H(T)$, $\Delta S(T)$ — соответственно энтальпийный и энтропийный вклад в свободную энергию; ΔH_0 , ΔS_0 — температурнонезависимые константы; $\Delta c_p(T)$ — температурная зависимость изменения теплоемкости (разности значений теплоемкости для нанобразца и обычного материала; при комнатной температуре эта разность составляет примерно 20 %).

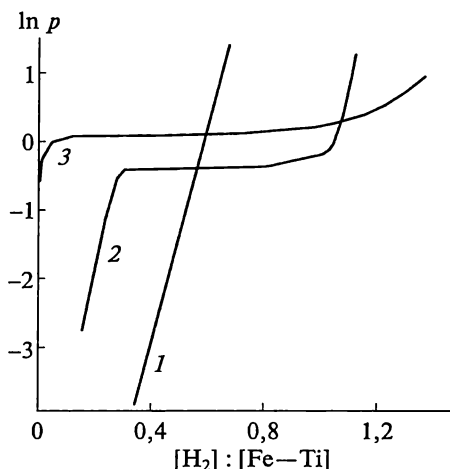
Опыты показали, что выделение энергии (изменение энтальпии) при нагреве происходит в два этапа: сначала (до 200 °С) это связано с релаксационными процессами на границах кристаллитов без их роста, а затем (при $T > 200$ °С) сопровождается увеличением размера последних. Оценка энтропийных избыточных вкладов показала, что эти составляющие (конфигурационная, вибрационная и электронная) в области обычных температур невелики, и основной вклад в избыточную свободную энергию нанокристаллической платины вносит энтальпия поверхностей раздела.

Избыток свободной энергии в наноматериалах обуславливает наличие в последних метастабильных структур, что особенно характерно для объектов, полученных механохимическим синтезом, а также с использованием пленочных технологий. Образование пересыщенных твердых растворов и соединений зафиксировано в системах Fe—Cu, Fe—Ni, Fe—Ti, Fe—Al, Fe—Ag, W—Cu, Ni—Al, TiN—TiB₂, TiN—AlN, NbN—AlN и др. Детальные структурные исследования обнаружили существенное растворение компонентов друг в друге при размерах кристаллитов 2—50 нм. Например, если равновесная диаграмма состояния для эвтектической псевдобинарной системы TiN—TiB₂ характеризуется ничтожно малой растворимостью компонентов друг в друге при комнатной температуре, то в пленках с размером зерен 2—10 нм даже эквимоллярные составы были однофазными с кубической структурой типа NaCl, характерной для TiN (TiB₂ обладает гексагональной структурой типа AlB₂) [3, 4]. Аналогичная ситуация имеет место в системах TiN—AlN и NbN—AlN. Если равновесная растворимость Al в TiN при температуре 1000 °С составляет 2 ат. %, то кубическая эквимоллярная фаза (Ti, Al)N наблюдается в наноструктурных пленках даже при комнатной температуре.

Для многих нитридов, карбидов и боридов (TiN, TiB₂ и др.) переход в нанокристаллическое состояние сопровождается расширением областей гомогенности. Так, если для нитрида и диборида титана обычные формулы для этих однофазных соединений имеют вид TiN_{0,7–1,2} и TiB_{1,89–2,0}, то в наноструктурных пленках наблюда-

Рис. 3.6. Изотермы абсорбции водорода в системе FeTi—H₂ при температуре 20 °С [84]:

1 — аморфный образец; 2 — нанооб-
разец ($L \sim 5$ нм); 3 — плавленый ин-
терметаллид



ются сверхстехиометрические нитриды TiN_{1,4–1,5} и достехиометрические дибориды состава TiB_{1,5–1,6}.

Отмечены и значительные отличия в поведении водорода в аморфных и нанокристаллических металлах, сплавах и соединениях по сравнению с обычными поликристаллическими объектами. На рис. 3.6 показаны изотермы абсорбции водорода интерметаллидом FeTi в аморфном, нано- и крупнокристаллическом состоянии. Для нанообъектов наблюдаются увеличение растворимости водорода в области твердого раствора, сужение двухфазной области и изменение равновесного давления; для аморфных образцов — значительное изменение фазовых равновесий. Аналогичные результаты были получены для систем LaNi₅—H₂ и Mg₂Ni—H₂. Наиболее подробно изучена классическая (для диаграмм металл—водород) система Pd—H₂.

Как и в случае взаимодействия водорода с нанокристаллическими интерметаллидами, насыщение нанокристаллического пал-

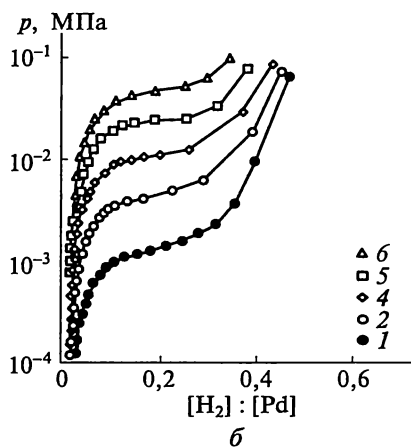
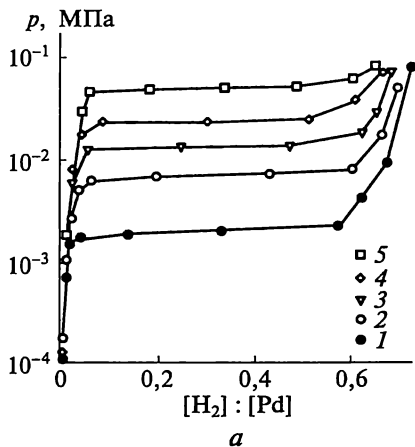


Рис. 3.7. Изотермы абсорбции водорода крупнокристаллическим (а) и нанокристаллическим (б) палладием при температуре $T = 298$ (1), 323 (2), 338 (3), 353 (4), 373 (5), 398 (6) К [50]

палладия водородом (рис. 3.7) приводит к расширению однофазных областей диаграммы, сужению двухфазной области и снижению критической температуры распада T_c . Для крупнокристаллического Pd $T_c = 570$ К, а для нанокристаллического ($L = 8 - 10$ нм) — $T_c = 435$ К. Снижение размера кристаллитов приводит к уменьшению энергии смещения в системе Pd—H₂ примерно на 25 %.

Описанные эффекты можно объяснить повышением растворимости водорода, обусловленным увеличением количества возможных мест для размещения водорода в решетке (включая дефекты), либо повышенной абсорбцией водорода в приграничных областях; возможна также комбинация этих эффектов. Исследование неупругого рассеяния нейтронов в образцах PdH_{0,048} и изучение спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), PdH_{0,7} привели к выводу о том, что повышенная растворимость водорода в нанокристаллическом палладии обусловлена абсорбционными свойствами границ [64].

Расчетная оценка эволюции диаграмм состояния под влиянием размерных эффектов затруднительна, поскольку отсутствует необходимая термодинамическая информация. Проведение такой оценки возможно лишь для простейших идеализированных случаев. Значения эвтектической температуры T_E для системы TiN—AlN различной дисперсности, рассчитанные в рамках простейшего регулярного приближения без учета взаимной растворимости компонентов, приведены в табл. 3.3. Данные о снижении эвтектической температуры в зависимости от дисперсности одного из компонентов для систем TiC—TiB₂ и TiN—TiB₂ представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.3

Значения эвтектической температуры T_E для псевдобинарной эвтектической системы TiN—AlN в зависимости от дисперсности компонентов* [2]

Дисперсный компонент	L , нм	T_E , К
TiN	200	2660
	100	2610
	20	2160
AlN	200	2710
	100	2690
	20	2565
TiN, AlN	200	2650
	100	2590
	20	2110

* Для крупнозернистых образцов $T_E = 2715$ К.

**Снижение эвтектической температуры для псевдобинарных систем
TiC—TiB₂, TiN—TiB₂ при разной дисперсности одного из компонентов***
[2]

<i>L</i> , нм	TiC (TiN)—TiB ₂ (дисп.)	TiB ₂ —TiC (TiN) (дисп.)
200	45	35
100	90	70
20	450	350
10	900	700

* Для крупнозернистых образцов TiC—TiB₂ значение $T_E = 2790$ К, для TiN—TiB₂ — $T_E = 2870$ К.

Видно, что существенное снижение T_E может наблюдаться при размере зерен дисперсного компонента несколько десятков нанометров и менее, хотя, конечно, следует помнить об оценочном характере расчетов. Расчеты проведены с использованием простейшего приближения регулярных растворов, когда на основе выражений для свободных парциальных энергий системы в твердом и жидком состояниях записывается условие равновесия при эвтектической температуре, а вклад избыточной поверхностной энергии оценивается по выражению $\Delta G = 6V\sigma_s/L$, где V — молярный объем. Более сложные приближения теории растворов не позволяют получить численные оценки; ограниченность информации о значениях σ_s также вносит неопределенность в достоверность оценок. Более того, как отмечалось ранее, неясно также, до каких размеров зерен работают представления о поверхностной (граничной) энергии, включая и общие закономерности классической термодинамики.

Предприняты попытки определить вид фазовой диаграммы углерода с учетом влияния ультрадисперсного состояния алмаза и графита [12, 66]. Оценки показывают, что тройная точка, определяющая равновесие графита, алмаза и жидкой фазы, с уменьшением дисперсности твердых компонентов смещается в сторону более низких температур (примерно на 1500—2000 К) и более высоких давлений (примерно на 5 ГПа). Но детали этой практически очень важной диаграммы состояния должны уточняться как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении.

В рамках традиционных термодинамических подходов (приближения Лэнгмюра — Мак-Лина и Фаулера — Гуггенгейма) анализ термодинамических свойств наносплавов показал, что интегральная свободная энергия Гиббса G в зависимости от размера зерен может меняться немонотонно, причем минимум G приходится

на наноинтервал [4, 82]. Такое изменение связывается с возможным возникновением значительных пограничных сегрегаций и изменением поверхностного натяжения на границах зерен.

Применительно к изолированным наночастицам проблема фазовых размерных эффектов исследуется давно [8]. Отмечено, в частности, что с уменьшением размера частиц предпочтительно образование фаз с меньшей поверхностной энергией, т.е. с более плотной упаковкой. В этом плане фазовые переходы гексагональных и особенно объемноцентрированных структур в гранецентрированные наблюдаются при уменьшении размера частиц, что зафиксировано в случае объемноцентрированных кубических структур тугоплавких металлов (Nb, Mo, W, Ta) и гексагональных плотноупакованных структур редкоземельных металлов (Gd, Y, Tb, Dy и др.).

Многообразные ситуации с фазовыми переходами имеют место также в случае диоксида циркония, для которого в обычном крупнокристаллическом состоянии известны три модификации: моноклинная ($T < 1440$ K), тетрагональная ($T = 1440 - 2640$ K) и кубическая ($T > 2640$ K). В наночастицах в зависимости от их размера и других факторов при комнатной температуре могут наблюдаться различные фазы, причем важную роль в эволюции фазообразования играет упругая энергия. Релаксационные процессы могут осуществляться за счет спинодального распада, сегрегации примесей, мартенситных превращений и др. В наночастицах ZrO_2 зафиксировано одновременное наличие моноклинной и тетрагональной модификаций [24]; такие частицы получили название кентавров.

Изменение температуры фазовых превращений в зависимости от размера зерна для титаната бария приведено на рис. 3.8. Как видно, размерный эффект довольно значителен, что связано с особенностями поверхностных и упругих характеристик различных модификаций.

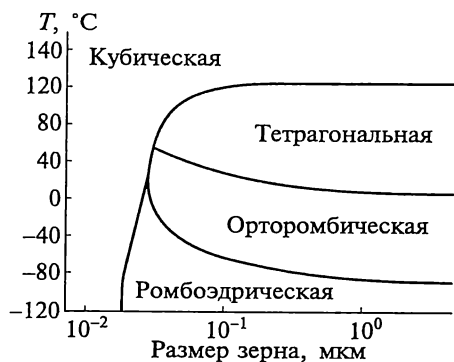


Рис. 3.8. Влияние размера зерна на температуру перехода между модификациями $BaTiO_3$ [68, 72]

Влияние высоких давлений на превращение вюрцитной модификации (гексагональной) в кубическую (типа NaCl) в полупроводниковых наночастицах было подробно проанализировано на примере CdSe, CdS, InP и Si [29, 74]. В частности, для CdSe было показано, что уменьшение диаметра частиц от 40 до 20 нм приводит к росту давления от 3,6 до 4,9 ГПа, при котором фиксируется фазовое пре-

вращение; этот диапазон давлений гораздо выше наблюдаемого для обычных кристаллов CdSe. Такая ситуация объясняется тем, что наночастицы указанных размеров меньше размера зародышей превращения в ненаноструктурных объектах, и соответственно уменьшение диаметра наночастиц приводит к росту необходимых давлений, инициирующих фазовый переход.

Исследование мартенситных превращений в ряде сплавов железа и титана показало, что уменьшение размера кристаллитов сопровождается подавлением мартенситных переходов [16]. Так, критический размер зерна, ниже которого мартенситное превращение при охлаждении сплава $\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}$ не происходит, составляет 15—25 нм. Теоретическое рассмотрение этого вопроса, основанное на анализе условий зарождения мартенситных кристаллов, показало, что объемная доля конечного продукта мартенситного превращения и температура начала превращения зависят от исходного размера кристаллитов по закону $\sim L_0^{-1/2}$. Физическое объяснение роли размерных эффектов в данном случае заключается в том, что с уменьшением диаметра зерна размер критического зародыша для мартенситного превращения становится больше размера кристаллитов.

3.4. Фононный спектр и термические свойства

Из общих соображений следует, что наличие большого количества атомов на поверхностях раздела должно оказывать значительное влияние на фононный спектр и связанные с ним термические свойства (теплоемкость, тепловое расширение, темпера-

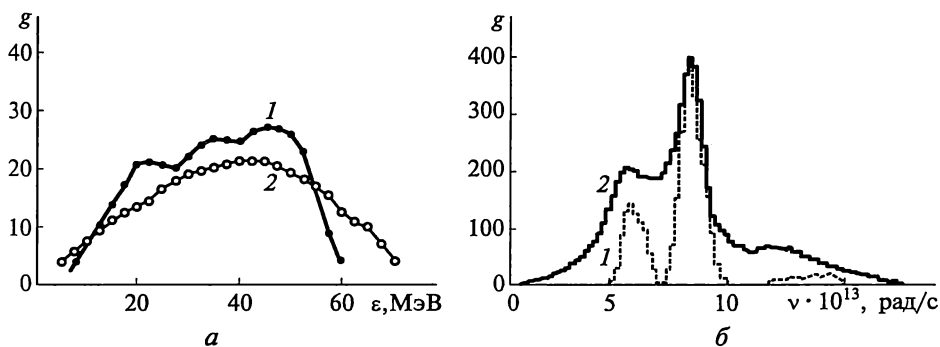


Рис. 3.9. Функция распределения энергий (а) и частот (б) фононных спектров:

а — опытные данные неупругого рассеяния нейтронов на частицах $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ (16 мол. %) размером 300 мкм (1) и 19 нм (2) [19]; б — расчетные данные для макрообразца MgO (1) и нанокристалла MgO (2) (900 атомов) [80]

тура плавления, решеточная составляющая теплопроводности и др.). Согласно опытным данным, полученным при исследовании неупругого рассеяния нейтронов, и теоретическим расчетам функции распределения колебательных частот $g(\nu)$ обычных материалов и нанобъектов заметно отличаются. В фсннном спектре наноматериалов появляются дополнительные как низкочастотные, так и высокочастотные моды. Изменение динамики кристаллической решетки при переходе от макроскопических монокристаллов к нанокристаллам таково, что происходит увеличение амплитуды колебаний атомов, а фоннный спектр в целом как бы смягчается (рис. 3.9). Многими исследователями было обнаружено повышение теплоемкости для наноматериалов; в табл. 3.5 приведены данные для различных объектов.

Большие различия в значениях теплоемкости по сравнению с обычными крупнокристаллическими образцами характерны для образцов, получение которых связано с деформационными искажениями (Pd, Cu, Ru). Для селена и сплава Ni—P эти различия невелики, поскольку кристаллизация из аморфного состояния не сопровождается образованием значительных деформационных дефектов.

В области низких температур картина имеет более сложный характер, поскольку, например, электронная теплоемкость наноматериалов может претерпевать значительные изменения в связи

Таблица 3.5

Значения теплоемкости для материалов в различных состояниях [75]

Материал	Нанокристаллическое состояние			Аморфное состояние	Крупнокристаллическое состояние	T, К
	Метод получения	L, нм	c_p , Дж/(моль · К)	c_p , Дж/(моль · К)	c_p , Дж/(моль · К)	
Pd	Метод Глейтера	6	37,0 (48,0)*	27,0	25,0	250
Cu	То же	8	26,0 (8,3)	—	24,0	250
Ru	Измельчение	15	28,0 (21,7)	—	23,0	250
Ni _{0,8} P _{0,2}	Кристаллизация	6	23,4 (0,9)	23,4	23,2	250
Se	»	10	24,5 (1,7)	24,7	24,1	245

* В скобках приведено отношение разности теплоемкостей нанокристаллического и крупнокристаллического образцов к теплоемкости крупнокристаллического образца, выраженное в процентах.

с отмеченной ранее возможной деформацией электронного спектра. Можно ожидать, что квантовые размерные эффекты будут оказывать влияние на электронную составляющую теплоемкости при температуре, меньшей ς/k_B , где ς — расстояние между электронными уровнями; k_B — постоянная Больцмана.

Для наноструктур Cu, Ag, Au, In и других выявлены существенные немонотонные эффекты при измерении низкотемпературной теплоемкости. На рис. 3.10 показаны низкотемпературные ($T < 10$ K) зависимости теплоемкости для компактированной нанокристаллической меди (в случае наложения магнитного поля 6 Т и в отсутствие поля) и коллоидного серебра; для сравнения приведены также кривые $c = f(T)$ для крупнокристаллических образцов. Видно, что практически для всех случаев наблюдается заметное повышение теплоемкости для наноструктур, хотя наложение магнитного поля меняет ситуацию при $T < 1$ K, вероятно, в связи с влиянием магнитных примесных и изотопных возбуждений. Аналогичным образом, в этом интервале температур меняется теплоемкость коллоидного золота. Природа немотонного изменения теплоемкости при $T < 1$ K не всегда поддается объяснению и нуждается в дальнейшем изучении.

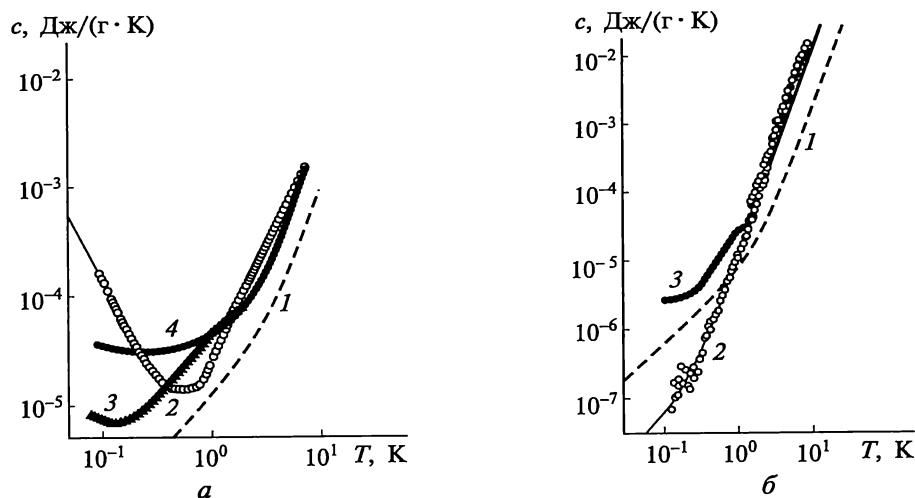


Рис. 3.10. Температурная зависимость теплоемкости нанокристаллической меди (а) и коллоидного серебра (б) [43]:

а — для крупнокристаллического образца (1) и образца с размером частиц $L = 6,0$ (2, 4), 8,5 (3) нм при наложении магнитного поля 6 Т (2) и в отсутствие поля (1, 3); б — для крупнокристаллического образца (1) и образца с размером частиц $L = 10$ нм (2, 3) при наложении магнитного поля 6 Т (2) и в отсутствие поля (3)

Под влиянием размеров кристаллитов претерпевают изменения и такие параметры фононного спектра, как характеристическая температура и фактор Дебая—Уоллера, отражающий атомные смещения. В табл. 3.6 приведены средние значения статических составляющих фактора Дебая—Уоллера B_s в дебаевском и эйнштейновском приближениях и соответствующие характеристические температуры θ_D и θ_E для образцов селена, изготовленных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, т.е. с минимальными деформационными искажениями. Эти данные получены с помощью известной процедуры оценки характеристической температуры из измерений интенсивности рентгеновских рефлексов в интервале $T = 88 - 325$ К.

Как видно из табл. 3.6, с уменьшением размера кристаллитов убывает характеристическая температура и возрастает фактор Дебая—Уоллера (статическая составляющая которого является преобладающей по сравнению с температурно-зависимой динамической составляющей). Конечно, при анализе данных табл. 3.6 следует иметь в виду известный схематизм дебаевского и эйнштейновского приближений, тем более по отношению к такому объекту, как селен с некубической структурой.

Температурные измерения параметров решетки Se позволили также определить зависимость коэффициента объемного термического расширения α_V от размера кристаллитов (рис. 3.11). Рост α_V с уменьшением L отмечен и для других наноматериалов (Cu, Pd, Au, $Ni_{0,8}P_{0,2}$), что связывается как с изменением теплоемкости (в простейшем приближении $\alpha_V \sim c_V$), так и с общей эволюции-

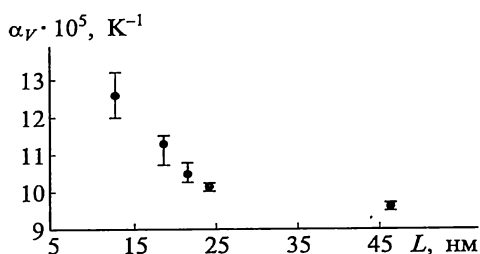
Таблица 3.6

Статические составляющие фактора Дебая—Уоллера и значения характеристических температур для образцов селена с различным размером кристаллитов [85]

Размер зерна, нм	Приближение Дебая		Приближение Эйнштейна	
	$B_s \cdot 10^4, \text{ нм}^2$	$\theta_D, \text{ К}$	$B_s \cdot 10^4, \text{ нм}^2$	$\theta_E, \text{ К}$
13 ± 2	77	118,8	67	116,9
19 ± 1	53	122,1	43	120,6
21 ± 2	44	130,0	33	127,9
24 ± 2	27	133,1	16	131,3
46 ± 4	14	134,0	3	132,2
$\geq 1000^*$	8	135,9	-20	134,0

* Обычный кристалл.

Рис. 3.11. Зависимость коэффициента объемного термического расширения α_V кристаллитов селена от их размера (для крупнокристаллического образца $\alpha_V = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [85]



ей фононного спектра. Изменение α_V с уменьшением L описывается зависимостью типа $\alpha_V \sim 1/L$, что является указанием на возможность использования при оценке свойств наноматериалов аддитивного подхода, основанного на описании однокомпонентных наноструктур как двухфазных тел (собственно кристаллическая фаза с регулярной и практически бездефектной структурой и «фаза» приграничных областей с разупорядоченной структурой).

Отражением изменений в фононном спектре наноматериалов является и уменьшение температуры плавления. Понижение температуры плавления с уменьшением размера частиц уже давно было отмечено многими исследователями, но лишь в последнее время такие экспериментальные данные стали появляться для наноматериалов, пока, правда, преимущественно для сравнительно низкотемпературных систем (In—Fe, In—Al, Bi—SiO₂, Pb—Al). Для однокомпонентных наноматериалов проведение таких экспериментов осложняется интенсивной рекристаллизацией при предплавильных температурах и соответственно исчезновением наноструктуры. Зависимость температуры плавления T_m от размера кристаллитов легкоплавкого компонента в перечисленных

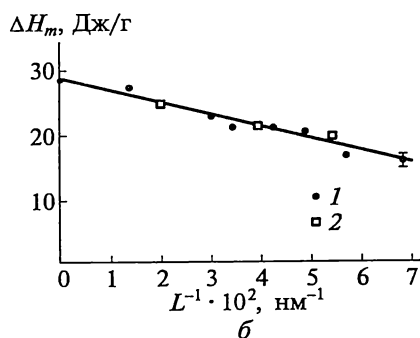
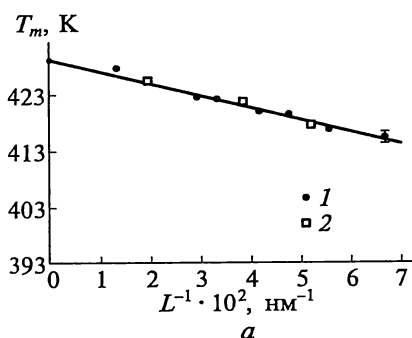


Рис. 3.12. Зависимость температуры плавления (а) и энтальпии плавления (б) частиц индия в алюминиевой матрице от их размера [73]:

1 — частицы после измельчения; 2 — частицы после отжига

выше системах соответствует теоретически предсказанной зависимости $T_m \sim 1/L$ (рис. 3.12, а):

$$T_m/T_{0m} = 1 - [6(\sigma_{sm}/\gamma_s - \sigma_{lm}/\gamma_l)/L - \Delta E]/\Delta H_m, \quad (3.4)$$

где T_{0m} — температура плавления монокристалла; σ_{sm} , σ_{lm} — межфазное поверхностное натяжение на границе матрицы и включения в твердом и жидком состоянии соответственно; γ_s , γ_l — плотность соответственно твердого и жидкого включения; ΔE — изменение энергии деформации при плавлении; ΔH_m — энтальпия плавления.

Оказалось, что для частиц индия энтальпия плавления также зависит от их размера (рис. 3.12, б). Оценка межфазной энтальпии плавления дала значение 4,7 Дж/г, что указывает на экзотермичность плавления на межфазных границах.

Отметим также, что кроме выражения (3.4) известны другие зависимости, описывающие влияние размера частиц на температуру плавления, в частности использующие критерий Линдемана [23]. Согласно этому критерию плавление наступает в момент, когда амплитуда температурных колебаний атомов превышает определенное критическое значение; для большинства атомов, находящихся на междоузлиях кристаллической решетки, требуется гораздо меньшая тепловая энергия для критического смещения атомов.

Компьютерное моделирование термодинамических свойств наночастиц полиэтилена также показало снижение температур плавления и стеклования при уменьшении диаметра частиц (рис. 3.13).

Как отмечалось в подразд. 3.3, расчеты и отдельные эксперименты показали, что температура плавления графита в случае углеродных кластеров, состоящих из 10^3 — 10^4 атомов (нанометровый размер частиц), сдвигается в сторону более низких температур на несколько сотен градусов и в сторону более высоких давлений на несколько гигапаскалей [12, 66].

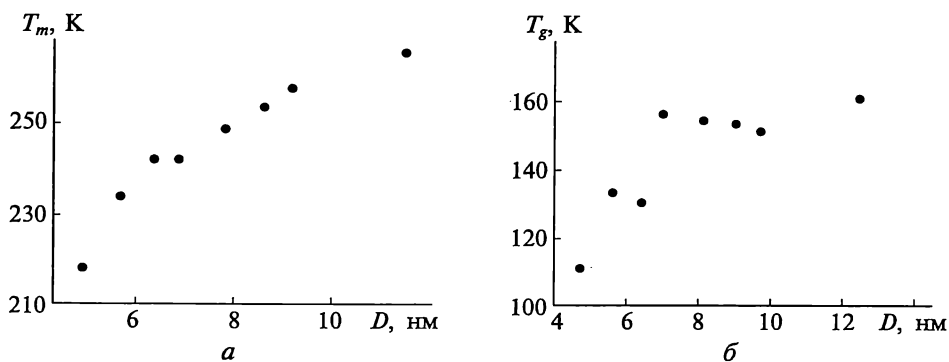


Рис. 3.13. Зависимость температуры плавления T_m (а) и температуры стеклования T_g (б) полиэтилена от диаметра D частиц при длине цепи 100 мономеров [34]

3.5. Свойства типа проводимости. Оптические характеристики

Известно, что электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном рассеянием электронов на фононах, дефектах структуры и примесях. Значительное повышение удельного электросопротивления ρ с уменьшением размера зерна отмечено для многих металлоподобных наноматериалов (Cu, Pd, Fe, Ni, Ni—P, Fe—Cu—Si—B, NiAl, нитридов и боридов переходных металлов и др.). На рис. 3.14 показаны температурные зависимости электросопротивления наноструктурных образцов никеля, полученных импульсным электроосаждением ($L = 22 - 3 \cdot 10^5$ нм; толщина образца $30 - 150$ мкм). Электросопротивление увеличивается с уменьшением размера зерна, очевидно, в связи с отмеченными ранее дефектами структуры, но изменение фононного спектра и возможное влияние примесей также следует принимать во внимание. В принципе, практически для всех металлоподобных наноматериалов характерно большое остаточное электросопротивление при $T = 1 - 10$ К и малое значение температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭ).

Заметное изменение электросопротивления обычно начинается при $L \leq 100$ нм. Оценки показывают, что удельное электросопротивление на межзеренной границе составляет $\rho_{г.м} \approx 3 \cdot 10^{-12}$ Ом · см и является практически одинаковым для nano- и крупнокристаллических материалов [38]. Таким образом, общее электросопротивление наноматериала можно рассчитать по формуле

$$\rho_{\Sigma} = \rho_0 + \rho_{г.м} (S/V), \quad (3.5)$$

где ρ_0 — электросопротивление монокристаллического материала с заданным содержанием примесей и дефектов; S — площадь межзеренных границ; V — объем.

С использованием выражения (3.5) и данных по электросопротивлению моно- и нанокристаллических объектов можно оценить размер кристаллитов по соотношению типа $L \sim 2,37V/S$, предполагающему, что зерна имеют форму тетраэдрического додекаэдра. Для образцов электроосажденного нанокристаллического никеля такие оценки L удовлет-

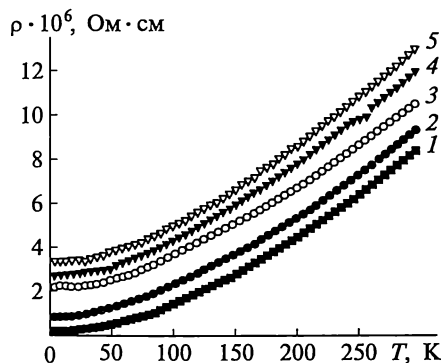


Рис. 3.14. Температурная зависимость электросопротивления образца никеля с кристаллитами размером $3 \cdot 10^5$ (1), 55 (2), 30 (3), 27 (4), 22 (5) нм [38]

ворительно согласуются с результатами РСА. Однако для других методов изготовления наноматериалов использование метода электросопротивления для определения L требует учета пористости, наличия примесей и других факторов.

С уменьшением L снижается ТКЭ, равный $(1/\rho)(\Delta\rho/\Delta T)$, что отмечено на примере Pd, Ni, сплавов Ni—P и др. Так, при переходе от монокристаллов к поликристаллам и нанокристаллам значения диборида титана составляют $3 \cdot 10^6$, $1,5 \cdot 10^3$, $0,3 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$ соответственно. Такое изменение связано главным образом со значительным увеличением электросопротивления нанобъектов, хотя угловые коэффициенты зависимостей $\rho = f(T)$ для нанобразцов несколько ниже, чем в случае поли- и монокристаллических образцов.

При анализе электросопротивления пленок следует учитывать, как отмечалось ранее (см. выражение (3.1)), возможность рассеяния электронов внешними поверхностями, а также топографию последних, наличие столбчатой или многослойной структуры (см. рис. 2.1, *в*, *г*). Пленки по характеру зависимости ρ от толщины без учета нанокристалличности принято условно подразделять на три группы:

1) толстые, проводимость которых сопоставима с проводимостью крупнокристаллических объектов; минимальная толщина δ таких монокристаллических пленок примерно более 100 нм;

2) тонкие ($\delta \sim 10 \text{ нм}$), проводимость которых значительно меньше, чем толстых, а ТКЭ близок к нулю;

3) островковые ($\delta \sim 1 \text{ нм}$), проводимость которых отличается от компактного материала на несколько порядков, а ТКЭ принимает отрицательные значения [5].

Важную роль при анализе электрических свойств наноматериалов играют параметры $\kappa = \delta/l$ и L/l , т.е. толщина пленки и размер зерен, нормированные на длину свободного пробега носителей l , а также коэффициенты зеркального отражения электронов от внешних поверхностей и туннелирования электронов через поверхности раздела.

На рис. 3.15 показаны расчетные зависимости изменения относительного электросопротивления пленок ρ/ρ_0 от их приведенной

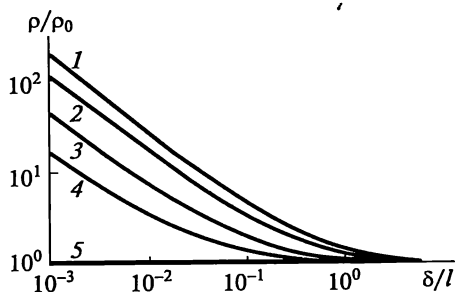


Рис. 3.15. Зависимость электросопротивления ρ/ρ_0 пленок от их толщины при коэффициенте зеркальности $p = 0$ (1), 0,3 (2), 0,7 (3), 0,9 (4), 1,0 (5) [28]

толщины δ/l с учетом коэффициента зеркальности, т.е. доли электронов, зеркально рассеянных поверхностями пленки. Эти данные основываются на теории К. Фукса, развивающей представления Д. Томсона (соотношение (3.1)). Как следует из данных рис. 3.15, для коэффициента зеркальности p , равного единице (т.е. полного «зеркального» рассеяния, когда после соударения электрона с поверхностью сохраняется его энергия и параллельная поверхности составляющая импульса), электросопротивление пленок не зависит от их толщины. Наиболее резкая размерная зависимость наблюдается при $p = 0$ (так называемое диффузное рассеяние, когда после соударения характеристики электрона становятся иными).

Если рассеивающие поверхности пленок одинаковы по своим свойствам, то для соответственно толстых и тонких пленок теоретические формулы имеют вид [28]:

$$\begin{aligned} \rho/\rho_0 &= 1 - [3(1 - p)/(8\kappa)], \quad \kappa \gg 1; \\ \rho/\rho_0 &= [3\kappa(1 + p)/(4(1 - p))]\ln(1/\kappa), \quad \kappa \ll 1. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Сопоставление опытных данных с выражениями (3.6) может дать информацию о характеристике зеркальности пленок. Однако следует иметь в виду приближенный характер этих формул и графика на рис. 3.15, поскольку такие факторы, как тонкие особенности наноструктуры самих пленок, морфология их поверхности, сегрегативные явления и другие, не принимаются во внимание.

Таким образом, влияние размера кристаллитов на электросопротивление наноматериалов требует учета многих факторов и не всегда поддается точному аналитическому описанию. Но в общем случае если толщина пленки и размер кристаллита меньше длины свободного пробега носителей, то рассеяние последних на поверхностях раздела становится существенным, что и приводит к значительному росту электросопротивления, а электрон-фононное взаимодействие играет второстепенную роль.

При исследовании сверхпроводимости наноматериалов на примере ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений (NbN , VN , TiN , NbCN и др.) было отмечено существенное влияние размера частиц на критическое магнитное поле [20]. Рост поля составил около 200 % при изменении диаметра частиц от 75 до 15 нм. Для наночастиц $\text{NbN}_{0,9-1,05}$ размером 28—44 нм замечено понижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние по сравнению с крупнокристаллическими образцами. Для оксида $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ в нанокристаллическом состоянии ($L \approx 10$ нм) не выявлено сверхпроводимости вплоть до температуры 10—20 К, хотя в обычном крупнокристаллическом состоянии в этом температурном интервале наблюдается сверхпроводящий переход [61].

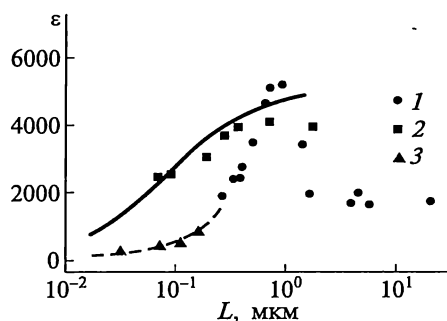
Описанные результаты связаны скорее всего с изменением фононного спектра изученных нанообъектов, хотя конкретизация механизма влияния размера частиц на параметры сверхпроводимости, безусловно, требует дополнительных исследований.

Как отмечалось ранее, уменьшение размера частиц в полупроводниках приводит к расширению запрещенной зоны и ширина последней может быть на уровне, характерном для диэлектриков, что обнаружено, например, в случае арсенида галлия GaAs. Для оксидных объектов при снижении размера кристаллитов приходится считаться, кроме расширения запрещенной зоны, со многими другими факторами (природой и повышением количества сегрегаций на поверхностях раздела, изменением в отклонениях от стехиометрии, уровнем совершенства межзеренных границ и др.). Поэтому зависимость электросопротивления и диэлектрической проницаемости ϵ от размера кристаллитов для оксидов и соединений типа титанатов часто бывает не однозначной. Для материалов на основе SnO_2 , CeO_2 и TiO_2 выявлено, что нанокристаллические объекты имеют меньшее электросопротивление по сравнению с их крупнокристаллическими аналогами, что преимущественно связывается с изменением проводимости межзеренных границ [35, 71]. Измерение общей электропроводности образцов наноструктурного ($L = 10$ нм) и крупнокристаллического ($L = 5$ мкм) CeO_2 в зависимости от парциального давления кислорода показало, что в первом случае проводимость была электронной, а во втором случае — примесной и носила ионный характер. Для образцов $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ выявлено, что проводимость поверхностей раздела на два порядка ниже проводимости внутренних областей кристаллитов, причем влияние размера кристаллитов на ход зависимостей $1/\rho = f(L)$ не симбатно: с уменьшением L проводимость образцов снижается, а проводимость межкристаллитных границ увеличивается, что связывается с изменением концентрации вакансий и заряда в межкристаллитной области [37].

Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика BaTiO_3 от размера кристаллитов показана на рис. 3.16. Очевиден немонотонный характер зависимости с максимумом при $L \sim 800$ нм, причем заметно влияние методов изготовления на величину ϵ . Наличие максимума связывается с двумя эффектами: рост ϵ с уменьшением L в микронном интервале обусловлен влиянием фактора напряжений, а дальнейшее снижение ϵ в субмикронном интервале интерпретируется как влияние совершенства поверхностей раздела.

Весьма специфичны электрические свойства углеродных нанотрубок, диапазон значений электросопротивления которых весьма широк в зависимости от угла свертывания (см. рис. 2.21) и диаметра — от типично «металлических» значений порядка

Рис. 3.16. Зависимость диэлектрической проницаемости BaTiO_3 от размера зерна при $T = 289 \text{ К}$ [68, 72]: 1, 2 — образцы, полученные спеканием; 3 — пленка



$10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ до полупроводниковых порядка $10^1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Следует отметить также, что расчеты зонной структуры продемонстрировали для углеродных нанотрубок со структурой типа «зиг-заг» и «гофр» наличие типичного металлического электронного спектра, а для хиральных трубок — зоны запрещенных энергий шириной около 0,5 эВ, зависящей от диаметра трубки.

Интенсивно исследуются электрические свойства смешанных (гибридных) нанокомпозиций типа металл — оксид, металл — полимер как в виде пленок, так и в виде объемных образцов, полученных порошковыми и другими методами. Этим и объясняется многообразие структурных типов, которые не исчерпываются приведенными на рис. 2.1. Например, реализуются цепочечные структуры, жгуты наполненных нанотрубок, островковые пленки с разнообразной морфологией поверхности и т.д. Все это, не говоря об особенностях проводимости различных поверхностей раздела, оказывает влияние на электрические характеристики объектов и делает эту проблему весьма сложной и пока недостаточно изученной. Далее будут приведены лишь некоторые общие закономерности и частные примеры.

В случае непроводящей матрицы с металлическими наночастицами перенос носителей может осуществляться либо переходом через барьер, либо туннелированием (прыжковая проводимость). В основном реализуется второй случай. Проводимость, естественно, зависит от свойств индивидуальных компонентов и их соотношения; при определенном объемном содержании проводящего компонента возникают токопроводящие каналы и наблюдается резкое возрастание проводимости (так называемый перколяционный эффект). Порог перколяции для композитов обычной дисперсности составляет, как правило, 15—17 об. % проводящей фазы. Для прессованной композиции $\text{ZrO}_2 + \text{Ni}$ (размер частиц соответственно 100 и 60 нм; пористость около 40 %) резкое возрастание проводимости наблюдалось при содержании Ni 27,5 об. % [8].

На рис. 3.17 показаны температурные зависимости электросопротивления напыленных пленок $\text{SiO}_2 + \text{Ni}$ разного состава толщиной около 100 нм. Как видно, металлическая проводимость (рост

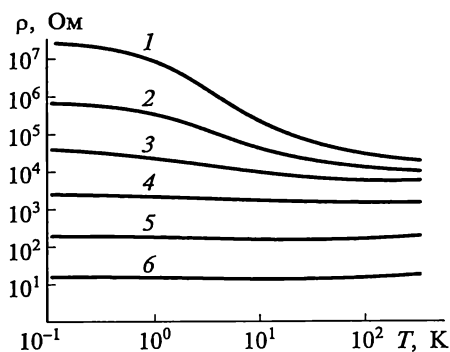


Рис. 3.17. Температурные зависимости электросопротивления островковых пленок состава $(1-x)\text{SiO}_2 + x\text{Ni}$ при $x = 0,30$ (1), 0,32 (2), 0,34 (3), 0,36 (4), 0,49 (5), 0,68 (6) [79]

электросопротивления с температурой) наблюдается только при высоких концентрациях Ni (более 50 об. %), а порог перколяции составляет примерно 45 об. %.

Для пленочной системы $\text{SiO}_2 + \text{W}$ порог перколяции примерно такой же. Анализ перколяционных явлений в проводящих полимерных пленках показал, что в зависимости от многих структурных и технологических особенностей в этих многофазных системах может быть несколько порогов перколяции и объяснить их существование, а тем более предсказать их не всегда возможно [14].

Остановимся на характеристике теплопроводности наноматериалов, которая, как известно, складывается из электронной и решеточной составляющих. Для металлоподобных объектов первая составляющая является преобладающей, а для полупроводников и диэлектриков перенос теплоты за счет фононов представляет основную часть. Соответственно уменьшение размера кристаллитов значительно снижает теплопроводность нанометаллов за счет рассеяния электронов на межзеренных границах. Так, температуропроводность (и соответственно теплопроводность, которая пропорциональна температуропроводности) зерен серебра размером 20—47 нм в 3,5—4 раза ниже таковой для крупнозернистого серебра [5].

Для оксида циркония переход в нанокристаллическое состояние также сопровождается значительным снижением теплопроводности, что связывается с увеличивающимся рассеянием фононов на поверхностях раздела [51]. Длина свободного пробега фононов в данном случае меньше таковой для монокристалла. Аналогичная ситуация имеет место и для тонких алмазных пленок и фуллеритов (консолидированных фуллеренов), теплопроводность которых значительно ниже теплопроводности алмазных монокристаллов [36]. На рис. 3.18 показано изменение теплопроводности нанокристаллических покрытий толщиной 0,5—1,2 мкм из иттрийстабилизированного (8—15 % Y_2O_3) диоксида циркония в зависимости от размера кристаллитов при $T = 25, 480$ К. Точки — это опытные данные; линии — результаты расчета по соотношению

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 + \lambda_0 / (KL)}, \quad (3.7)$$

где λ_0 , λ — теплопроводность моно- и нанокристаллического объекта соответственно; K — коэффициент, определяющий проводимость поверхностей раздела [51].

Как видно из рис. 3.18, уменьшение размера L от 100 до 10 нм снижает теплопроводность в 2—2,5 раза; и формула (3.7) вполне удовлетворительно описывает опытные данные, хотя отсутствие сведений о значениях K затрудняет априорные оценки.

Сочетание параметров электро- и теплопроводности важно для термоэлектрических материалов, качество которых характеризуется добротностью $z = a^2/(\rho\lambda)$, где a — термоэдс; ρ — электросопротивление; λ — теплопроводность. Исследования показали, что переход к наноматериалам сопровождается ростом добротности. В частности, на примере алюминия, никрома, нитрида титана было продемонстрировано, что уменьшение размера кристаллитов, несмотря на некоторое увеличение электросопротивления, сопровождается ростом z за счет увеличения термоэдс и снижения теплопроводности (табл. 3.7). Высокие значения добротности ($z \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) были получены также для полупроводниковых сплавов Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 , порошки которых были изготовлены методом механического легирования с последующим плазменно-разрядным спеканием. По сравнению с обычными литыми сплавами добротность сплава с размером зерна менее 1 мкм увеличилась примерно на 20 % главным образом за счет снижения теплопроводности. Значительное увеличение термоэдс (до 800 мкВ/К) было отмечено для образца $\beta\text{-FeSi}_2$ с добавками Al и Co, полученного интенсивным измельчением [31]. Рассмотренные выше размерные эффекты можно отнести к классическим. Когда размеры кристаллитов становятся соизмеримыми с де-бройлевской длиной волны электрона, могут наблюдаться квантовые размерные эффекты (см. подразд. 3.2). Для электрических свойств это может проявляться в осциллирующем характере размерных зависимостей, что было обнаружено, например, в случае низкотемпературных измерений электросопротивления пленок Bi и Sb [7].

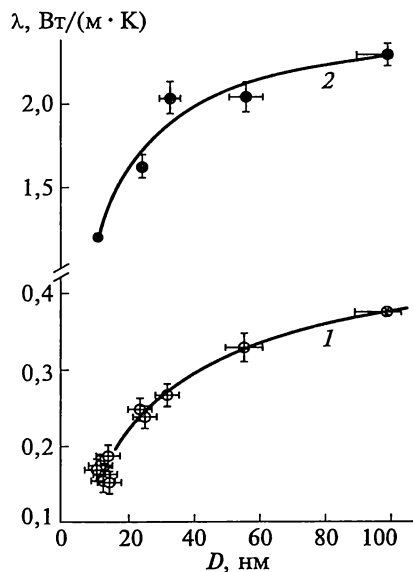


Рис. 3.18. Зависимость теплопроводности покрытия ZrO_2 — Y_2O_3 (8—15 %) от диаметра кристаллитов при пористости образцов $\sim 10\%$ и температуре $T = 25$ (1), 480 (2) К [51]

**Значения электросопротивления, теплопроводности, термоэдс
и добротности для образцов алюминия и нихрома
различной зернистости [8]**

Характеристика	Алюминий			Нихром	
	$L = 50 \text{ нм}$	$L = 110 \text{ нм}$	Крупное зерно	$L = 500 \text{ нм}$	Крупное зерно
ρ , мкОм · м	5,0	3,2	0,27	0,33	1
α , мкВ/К	-2,4	-2,3	-0,5	+5,0	+3,0
λ , Вт/(м · К)	0,5	0,8	236	0,1	12
$z \cdot 10^6$, К ⁻¹	2,3	2,1	0,004	7,5	0,75

Учет нарастающего влияния квантовых эффектов на проводимость нанообъектов особенно важен при разработке таких устройств, как нанодиоды, нанотранзисторы, нановыключатели и т. п. Длина проводов здесь может быть меньше длины свободного пробега, а диаметр их сечения — меньше де-бройлевской длины волны электрона. Проводящие свойства, поведение и стабильность металлических и полупроводниковых нанопроволок, углеродных нанотрубок и даже отдельных молекул сейчас всесторонне исследуются.

Оптические свойства наночастиц и пленок уже давно в поле зрения исследователей. Например, развита теория отражения, поглощения и пропускания света металлическими пленками с учетом разных факторов (толщина пленок, угол падения света, отношение толщины пленки к длине волны света и др.). Однако конкретная экспериментальная информация применительно к консолидированным наноматериалам с определенным размером зерна не столь многочисленна и исчерпывается эпизодическими сведениями для оксидов алюминия, иттрия и церия. Так, спеченные образцы из нанокристаллического Y_2O_3 оказались прозрачными для видимого света, поскольку размеры нанопор были меньше длины световых волн. Обычный спеченный оксид иттрия является оптически непрозрачным.

Детально изучены оптические и люминесцентные характеристики полупроводниковых наночастиц. На рис. 3.2 были показаны спектры поглощения наночастиц селенида кадмия и зависимость энергии максимума полосы поглощения от радиуса наночастиц. Оптические свойства нанополупроводников характеризуются и так называемым голубым сдвигом при уменьшении размеров кристаллитов, а также появлением люминесценции. Интенсивная лю-

минесценция в видимой области спектра наблюдается в кластерном кремнии (нанопористом и нанокристаллическом), что связывается либо с размерным квантованием электронов в кластерах, либо с электронными переходами в образовавшихся многочисленных поверхностных связях типа $\text{Si} - \text{H}$ и $\text{Si} - \text{O} - \text{H}$.

3.6. Магнитные характеристики

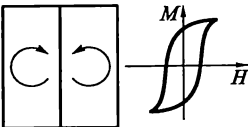
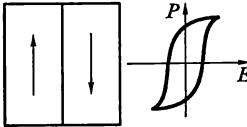
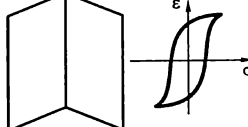
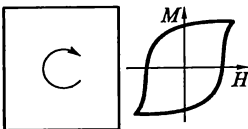
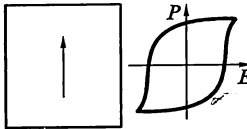
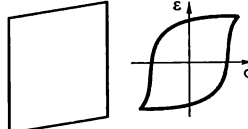
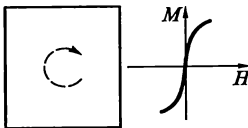
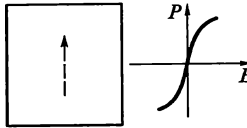
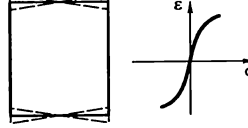
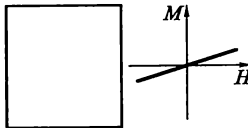
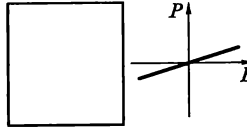
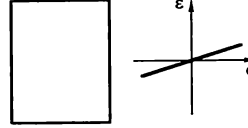
Как известно, по магнитным свойствам вещества подразделяются на диамагнетики (например, Cu , Ag , Au), парамагнетики (Pd , Ti , Zr), ферромагнетики (Fe , Ni , Co), антиферромагнетики (Cr , CuO , NiO) и ферримагнетики (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Отклик этих веществ на воздействие внешнего магнитного поля имеет много общего с таковым для сегнетоэлектриков (например, BaTiO_3) и сегнетопластиков (например, ZrO_2) по отношению соответственно к электрическим и механическим полям. Кристаллические материалы, для которых характерно наличие гистерезисных явлений и мартенситных превращений, получили название ферроиков, общим признаком для которых является наличие доменов — областей с максимальными значениями намагниченности (или диэлектрической проницаемости и упругости). Домены ферроиков имеют подвижные доменные стенки (границы), которые представляют собой плоскости двойникования. В табл. 3.8 схематично показано изменение характеристик различных ферроиков под влиянием соответствующих полей с учетом дисперсности.

В крупных кристаллах перестройка доменной структуры под влиянием внешнего поля сопровождается гистерезисом (запаздыванием) отклика материала на изменение поля. Отмеченные в табл. 3.8 состояния хорошо изучены для магнетиков; о суперэлектриках и особенно о суперэластиках известно гораздо меньше.

Размерные пределы, указанные в табл. 3.8, довольно приближительные. Так, переход от многодоменной к монодоменной структуре для ферромагнетиков происходит примерно при размере частиц 30 нм (частицы Fe 23 нм, сплава $\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}$ 28 нм; игольчатые частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 40 нм).

Суперпарамагнетизм проявляется для наночастиц (нанокристаллитов) ферро-, ферри- и антиферромагнетиков в условиях, когда энергия тепловых флуктуаций становится сравнимой с энергией поворота магнитного момента частиц. Тепловая энергия $k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана) как бы нарушает магнитный порядок, и поведение магнитных моментов частиц подобно поведению парамагнитного газа атомов или молекул. Супермагнетизм частиц железа наблюдается при их размере примерно 7 нм, а частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — при 30—40 нм. Магнитные превращения в наночастицах железа и его оксидов анализируются в обзоре [25].

Влияние размерного фактора на характеристики ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков [62]

Размер кристаллитов, нм	Ферромагнетики	Сегнетоэлектрики	Сегнетоэластики
1000	<p>Многодоменная структура</p> 	<p>Многодоменная структура</p> 	<p>Многодоменная структура</p> 
100	<p>Однодоменная структура</p> 	<p>Однодоменная структура</p> 	<p>Однодоменная структура</p> 
10	<p>Суперпарамагнетик</p> 	<p>Суперпараэлектрик</p> 	<p>Суперпараэластик</p> 
1	<p>Парамагнетик</p> 	<p>Параэлектрик</p> 	<p>Параэластик</p> 

Примечание. H — напряженность магнитного поля; E — напряженность электрического поля; M — намагниченность; P — поляризованность; ε — деформируемость (деформация); σ — напряженность силового поля.

Магнитные свойства низкоразмерных систем давно исследуются. Тем не менее применительно к консолидированным наноматериалам многие фундаментальные вопросы остаются недостаточно изученными. Так, не совсем ясны закономерности изменения магнитной восприимчивости в зависимости от размера кристаллитов для диа- и парамагнетиков. Для образцов Pd и Cu, полученных методом интенсивной пластической деформации, т.е. с высокой концентрацией деформационных дефектов, отмечено повышение магнитной восприимчивости, что связывается с избыточной

концентрацией вакансионных комплексов (Pd) и влиянием магнитного вклада от примесей железа (Cu) [6, 9]. В то же время для изолированных наночастиц Pd размером 8 нм зафиксировано снижение магнитной восприимчивости при температурах 10—300 К [57]. Прецизионное измерение магнитной восприимчивости и электронной теплоемкости нанообъектов могло бы дать интересную информацию о влиянии размерного фактора на возможное изменение плотности состояний на уровне Ферми, т.е. на эволюцию зонной структуры.

В связи с тем что магнитные свойства твердых тел существенно зависят от расстояния между атомами, естественно предположить, что намагниченность насыщения I_s , температура Кюри T_C и другие параметры ферромагнитного состояния наноматериалов будут меняться по сравнению с обычными крупнокристаллическими объектами. Так, значение I_s для нанокристаллического Fe ($L = 6$ нм) на 40 % ниже, чем в случае обычных поликристаллов Fe. Для нанокристаллического Ni это снижение было существенно меньше — всего лишь 5 % при уменьшении размера зерна от 1000 до 10 нм [5]. Трактовка экспериментальных результатов часто затруднительна в связи с ограниченностью сведений о характере и свойствах поверхностей раздела в наноматериалах, содержании примесей и т.д. Вполне возможно, что различие в данных по влиянию размера зерна на I_s связано с неодинаковым характером границ и разным содержанием примесей, что контролировалось недостаточно детально. На примере нанокристаллического никеля, полученного методами интенсивной пластической деформации и импульсного электроосаждения, многими исследователями зафиксировано снижение T_C на 10—30 К с уменьшением размера кристаллитов.

На рис. 3.19 показано влияние размера кристаллитов на коэрцитивную силу H_c различных магнитомягких материалов. Отчетливо виден немонотонный характер этого влияния, что связывается с тремя характерными областями зависимости $H_c = f(L)$. В области $L > \xi$ (ξ — ширина доменной стенки) границы зерен являются препятствиями для движения доменов при перемагничивании, и теория предсказывает соотношение $H_c \sim 1/L$, что совпадает с опытными данными для обычных поликристаллических магнитов. Для на-

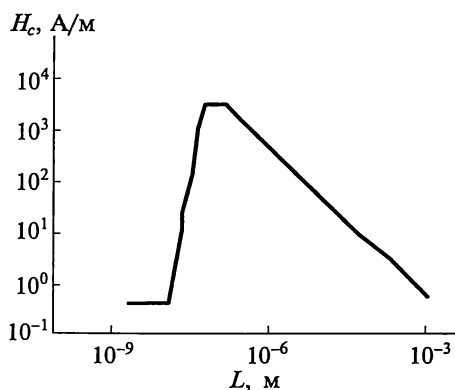


Рис. 3.19. Зависимость коэрцитивной силы от размера зерен ферромагнетиков [47]

ноинтервала $L < \xi$ существенную роль начинает играть обменное взаимодействие для случайно ориентированных нанозерен и расчеты свидетельствуют о наличии зависимости типа $H_c \sim L^6$, что также подтверждается экспериментально. Наконец, в промежуточной области $L \sim \xi$ наблюдается максимальное значение H_c . Значение $\xi = 40 - 70$ нм в данном случае играет роль верхнего предела наноструктурного состояния. При размере кристаллитов меньше размера домена ($L = 10 - 20$ нм) значение H_c практически не изменяется, и это состояние определяется как суперпарамагнитное.

Особенности перехода в суперпарамагнитное состояние исследованы в основном применительно к изолированным наночастицам (кластерам); для консолидированных материалов, включая полимерные нанометаллокомпозиты, эта информация имеет отчасти ограниченный и не всегда систематический характер. Трактовка экспериментальных результатов для нанокompозиций типа немагнитной (например, полимерной) матрицы с магнитными наночастицами часто затруднительна в связи с немонодисперсным характером последних: небольшие частицы могут быть в суперпарамагнитном состоянии, а большие — в ферромагнитном.

Для магнитомягких материалов, основные требования к которым заключаются в минимальном значении H_c и высоких значениях начальной, а также максимальной магнитной проницаемости $\mu = B/H$ и индукции насыщения B_s , оптимальные характеристики реализуются при размере кристаллитов менее 20 нм. В классическом сплаве Finemet на основе железа, кремния и бора с добавками ниобия и меди, полученного контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, магнитная доменная структура в наночастицах Fe—Si отсутствует, что в сочетании с взаимной компенсацией магнитострикционных эффектов в кристаллитах и аморфной матрице ведет к формированию очень низкой коэрцитивной силы (5—10 А/м), высокой начальной магнитной проницаемости при обычных и высоких частотах. За счет малой площади, ограниченной кривой перемагничивания, потери на перемагничивание такого материала невелики.

Характеристики (коэрцитивная сила, остаточная индукция B_r и магнитная энергия $(BH)_{\max}$) магнитотвердых материалов типа Fe—Nd—B и Fe—Sm—N и т. п. также существенно зависят от размеров зерен. Для этих материалов, использующихся, например, в качестве постоянных магнитов, важно обеспечение максимальной магнитной энергии. На рис. 3.20 показано влияние размера зерна на H_c , B_r и $(BH)_{\max}$ быстрозакаленных сплавов Fe—Nd—B—Si. Как видно, наиболее высокие характеристики обеспечиваются при размере зерна около 20 нм.

Таким образом, уменьшение размера кристаллитов в ферромагнетиках оказывает влияние на характер кривой намагничивания как в случае магнитомягких материалов, так и в случае маг-

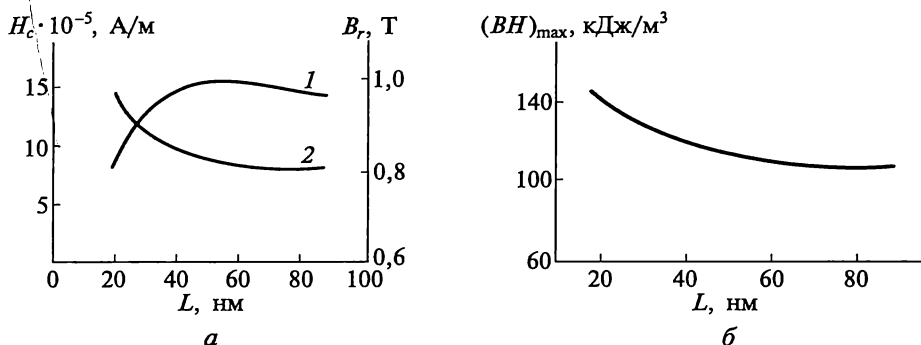


Рис. 3.20. Влияние размера зерна сплава $\text{Fe}_{79,6}\text{Nd}_{13,2}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{1,2}$ [59]:
 а — на коэрцитивную силу H_c (1) и остаточную индукцию B_r (2); б — на максимальную магнитную энергию $(BH)_{\text{max}}$

нитотвердых. У антиферромагнетиков типа CuO и NiO в наносо-
 стоянии зависимость намагниченности от приложенного магнит-
 ного поля имеет характерный для ферромагнетиков вид, т.е. об-
 наруживаются гистерезисные свойства.

Интересный в теоретическом и практическом отношении ги-
 гантский магниторезистивный эффект был обнаружен при иссле-
 довании многослойных пленок (сверхрешеток), состоящих из че-
 редующихся нанотолщинных слоев ферромагнитного и «немаг-
 нитного» материала (типа Fe/Cr , Co/Cu , Ni/Ag и др.), а также
 порошковых нанокomпозиций такого состава. При наложении маг-
 нитного поля к этим наноматериалам наблюдается значительное
 уменьшение электросопротивления по сравнению с однородны-
 ми аналогичными материалами.

Это связано с антиферромагнитным упорядочением в магнит-
 ных слоях, которое в зависимости от размера слоев и включений
 изменяет характер взаимодействия электронов проводимости с
 магнитными моментами и определяет изменение электросопро-
 тивления.

На рис. 3.21 показаны схемы антиферромагнитного (а) и ферро-
 магнитного (б) упорядочения в магнитных сверхрешетках, а так-
 же зависимость магнитосопротивления от толщины хромового слоя
 в пленке Fe—Cr (в). Считается, что в случае параллельного анти-
 ферромагнитного упорядочения рассеяние носителей на магнит-
 ных моментах, направленных вдоль магнитного поля, существен-
 но уменьшается, что и сказывается на значительном уменьшении
 электросопротивления. Второй небольшой максимум на кривой
 (см. рис. 3.21, в) связан с осциллирующим характером изменения
 обменной энергии в зависимости от толщины «немагнитного»
 объекта.

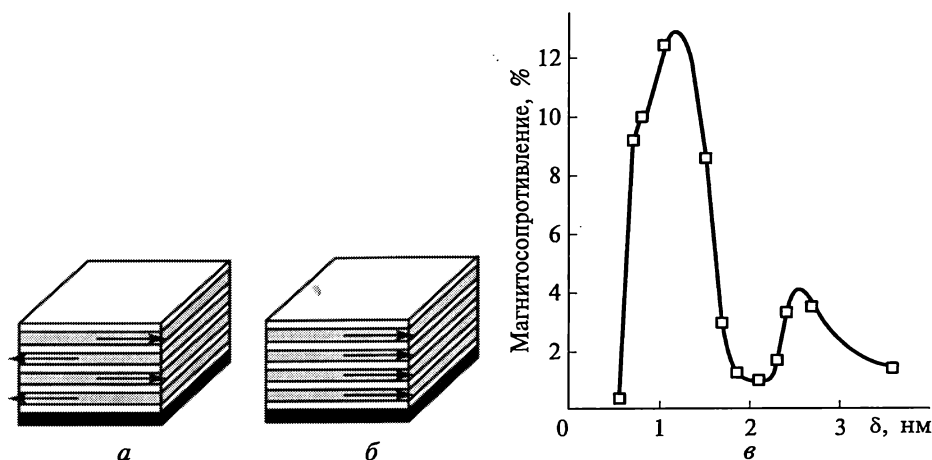


Рис. 3.21. Схемы антиферромагнитного (антипараллельного) (а) и ферромагнитного (параллельного) (б) упорядочения в магнитных сверхрешетках; влияние толщины слоя хрома на магнитосопротивление (в) многослойных пленок Fe—Cr толщиной 1,1 нм при температуре 5 К [21]

Важно отметить, что для магнитных сверхрешеток и магнитотвердых материалов при уменьшении толщины пленок и размера кристаллитов может наблюдаться переход в суперпарамагнитное состояние, сопровождаемый нарушением магнитного порядка, это приведет к снижению высоких магнитных характеристик (см. подразд. 5.4).

Еще одним интересным явлением, присущим наноматериалам, является магнитокалорический эффект [5]. Суть его состоит в следующем. Если материал, содержащий очень малые по размерам магнитные частицы в немагнитной или слабомагнитной матрице, поместить в магнитное поле, то магнитные спины частиц будут стремиться выстроиться вдоль направления приложенного магнитного поля.

Это повышает степень магнитного порядка и снижает магнитную энтропию в спиновой системе. Если этот процесс происходит адиабатически, снижение спиновой энтропии компенсируется возрастанием решеточной энтропии, и образец будет нагреваться.

Подобное повышение температуры носит обратимый характер. Предполагается, что магнитокалорический эффект может быть усилен при наличии малых магнитных полей и высоких температур. Подобные эффекты наблюдались, например, в нанокompозите $\text{Gd}_3\text{Ga}_{3,25}\text{Fe}_{1,75}\text{O}_{12}$ в магнитном поле 1 Т в интервале температуры 6—30 К.

3.7. Механические свойства

Твердость, прочность, пластичность, упругие характеристики наноматериалов интенсивно изучаются при комнатных, низких и высоких температурах. Независимо от области применения любые материалы должны отвечать определенным механическим характеристикам. Последнее определяет интерес к исследованию проблем деформации и разрушения, не говоря уже о специфике разработок в области конструкционных материалов, эксплуатация которых определяется прежде всего уровнем механических свойств. Прочность и особенно пластичность являются высоко структурно-чувствительными параметрами и для них проблема аттестации применительно к наноматериалам приобретает первостепенное значение.

Для иллюстрации на рис. 3.22, *а, б* показано влияние размера зерен на твердость, прочность и относительное удлинение образцов железа, полученных методом горячего прессования порошков, подвергнутых интенсивному измельчению.

Если твердость как наименее структурно-чувствительная характеристика закономерно увеличивается с уменьшением размера зерна, то прочность и особенно пластичность существенно снижаются. Электронно-микроскопическое исследование образцов обнаружило наличие в структуре несплошностей и пор с надрезами (рис. 3.22, *в*), которые провоцировали зарождение трещин, что способствовало снижению показателей прочности и особенно пластичности, нивелируя положительное влияние наноструктуры.

Наличие пор и других дефектов, остаточные напряжения, примеси в объеме зерен и на поверхностях раздела, текстура — все это должно учитываться при анализе механических свойств наноматериалов.

Влияние относительной плотности τ ($\tau = 1 - \theta$, где θ — пористость) на твердость и модуль упругости нанокристаллического TiN, полученного обработкой ультрадисперсного порошка TiN в условиях высоких давлений и температур, показано на рис. 3.23. Как видно, зависимость имеет линейный характер, причем в случае модуля упругости эффект наноструктуры в изученных условиях не проявляется. Для небольшого интервала значений пористости при измерении твердости по Виккерсу H_V и модуля Юнга E справедливы линейные зависимости типа

$$H_V = H_{V0}(1 - a\theta), \quad (3.8)$$

$$E = E_0(1 - b\theta), \quad (3.9)$$

где H_{V0} и E_0 — соответственно твердость по Виккерсу и модуль Юнга для беспористых образцов; a, b — константы [5].

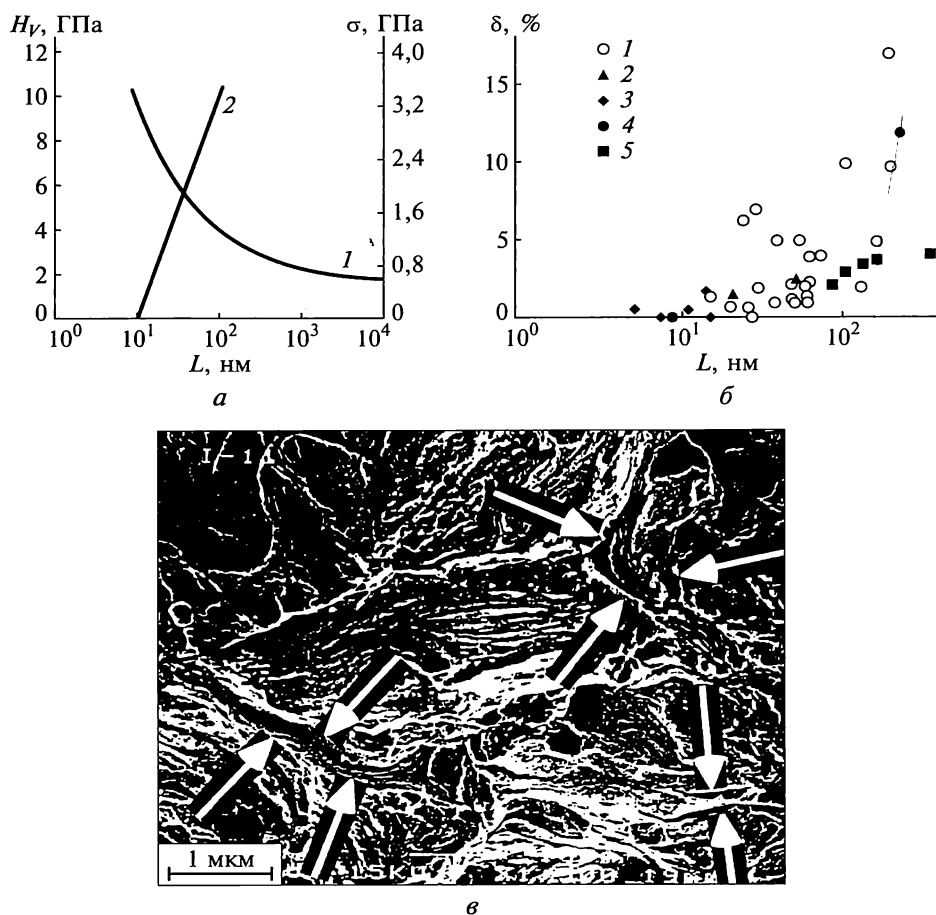


Рис. 3.22. Влияние размера зерен на свойства материалов [58]:

a — зависимость твердости (1) и прочности (2) железного компакта от размера зерен; b — зависимость относительного удлинения образца меди (1), серебра (2), палладия (3), сплава алюминия с цирконием (4), алюминия с титаном (5); c — микрофотография железного компакта, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (стрелками показаны поры и разрывы)

Сами по себе поверхности раздела (границы зерен) являются препятствиями на пути распространения дислокаций и трещин, что и предопределяет повышение прочности и твердости наноматериалов, если нет искажающих факторов, подобных представленным на рис. 3.22, c .

В силу трудностей изготовления нанокристаллических образцов для испытания на растяжение, преимущественное распространение получили испытания на твердость; для проведения по-

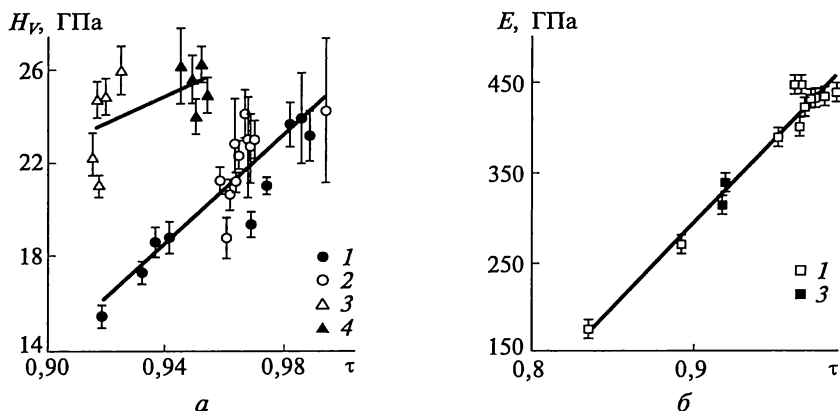


Рис. 3.23. Зависимость микротвердости H_V (а) и модуля Юнга E (б) от относительной плотности τ нанокристаллических образцов TiN, полученных при высоких значениях давления и температуры из ультрадисперсного порошка TiN с частицами размером 80 (1), 70 (2), 18 (3), 16 (4) нм [5]

следних используют небольшие образцы произвольной формы. Для наноструктурных пленок это также широко распространенный метод, который в последнее время реализуется с использованием специальной аппаратуры — наноинденторов, применяющих весьма небольшие нагрузки (около 0,01 Н и менее) и измерения в процессе нагружения (см. прил. 7). Однако несмотря на относительную простоту исследования твердости, всегда нужно обращать внимание на интервал используемых нагрузок, толщину пленок, топографию их поверхности, остаточные напряжения и другие факторы, влияющие на твердость. На рис. 2.1, г демонстрировалась развитая топография поверхности пленки TiN. Измерения твердости этого образца при нагрузках 0,01 Н (глубина проникновения индентора 90 нм) и 0,1 Н (глубина проникновения индентора 330 нм) обнаружили существенно больший разброс результатов в первом случае в связи с наличием на поверхности впадин и выступов, высота и глубина которых может быть соизмерима с глубиной проникновения индентора.

Для металлических крупнозернистых материалов влияние размера зерна на твердость (прочность) описывается соотношением Холла — Петча

$$H_V(\sigma_T) = H_0(\sigma_0) + kL^{-1/2}, \quad (3.10)$$

где H_V — твердость; σ_T — предел текучести; H_0 — твердость тела зерна; σ_0 — внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна; k — коэффициент пропорциональности.

Выражение (3.10) было получено как эмпирическое на основе большого числа экспериментальных данных, а позже при анализе дислокационных скоплений, инициирующих сдвиги в соседнем зерне, было выведено теоретически.

Закон Холла — Петча выполняется и в случае некоторых наноматериалов. На рис. 3.24 приведены данные, иллюстрирующие влияние размера зерна и толщины δ индивидуальных слоев в многослойных пленках на твердость. Как видно, во многих случаях значение H_V увеличивается с уменьшением L и δ , но для ряда объектов наблюдается немонотонная зависимость и даже обратная (так называемый «анти-Холл — Петч»). Имеется довольно много объяснений этим фактам, однако количественно описать ход зависимости типа (3.10), выявить закономерности появления пиковых значений H_V и причины снижения твердости с уменьшением размера кристаллитов пока не удастся. Немонотонное изменение твердости в случае многослойных пленок TiN—CrN связано с тем, что начиная с некоторых значений толщины ($\delta \approx 20$ нм) двухфазная система TiN—CrN за счет термического воздействия при напылении превращается в однофазный твердый раствор с исчезновением поверхностей (границ) раздела, что и сопровождается снижением показателей твердости. В случае многослойных пленок

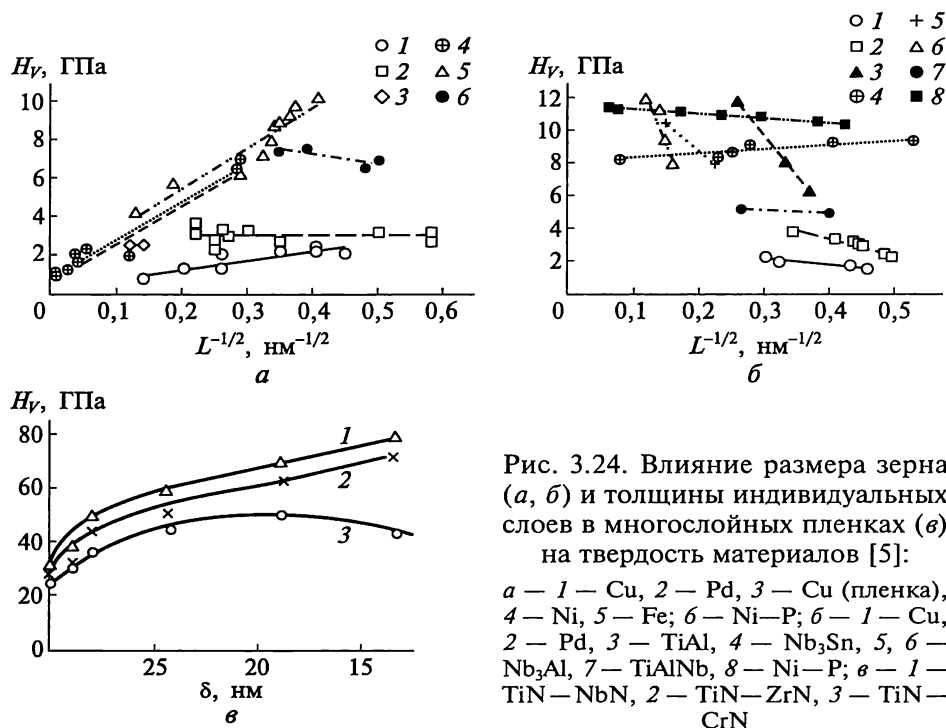


Рис. 3.24. Влияние размера зерна (*a*, *b*) и толщины индивидуальных слоев в многослойных пленках (*v*) на твердость материалов [5]:

a — 1 — Cu, 2 — Pd, 3 — Cu (пленка), 4 — Ni, 5 — Fe; 6 — Ni—P; *b* — 1 — Cu, 2 — Pd, 3 — TiAl, 4 — Nb₃Sn, 5, 6 — Nb₃Al, 7 — TiAlNb, 8 — Ni—P; *v* — 1 — TiN—NbN, 2 — TiN—ZrN, 3 — TiN—CrN

TiN—NbN и TiN—ZrN, судя по данным PCA, двухфазная структура и поверхности раздела сохраняются вплоть до толщин ~ 10 нм и твердость продолжает расти, достигая значений, близких к таковым для алмаза (см. рис. 3.24, *в*). Эти данные наглядно демонстрируют роль поверхностей раздела как препятствий на пути распространения дислокаций и трещин.

Увеличение твердости металлических наноматериалов может составлять 500—600 %; для хрупких объектов такое увеличение несколько ниже, но тоже довольно значительно — до 200—300 %. Твердость некоторых наноматериалов приведена в табл. 3.9, 3.10. В тех случаях, когда нанокристаллические образцы имеют размеры, достаточные для проведения испытаний на растяжение (продольный размер такого образца должен намного превосходить поперечный размер, а последний в свою очередь должен существенно превышать размер зерна), может быть получена информация о пределе текучести, пределе прочности и относительном удлинении при одноосном растяжении. В силу особенностей технологии наноматериалов последние данные имеются преимущественно лишь для металлических образцов, полученных методами интенсивной и пластической деформации и импульсного электроосаждения. В табл. 3.11 содержится информация об обычной и электроосажденной нанокристаллической никелевой ленте. Преимущества в механических и эксплуатационных характеристиках нанокристаллического никеля по сравнению с обычной никелевой лентой очевидны. При этом обращает на себя внимание то, что если для ленты с размером зерна около 100 нм наблюдается вполне приемлемый уровень пластичности (относительное удлинение около 15 %), то для лент с зерном около 10 нм, отличающихся более высокими показателями прочности и твердости, пластичность практически отсутствует. Отметим, что согласно оценкам значение L^* (характерный масштаб устойчивости дислокаций в нанокристаллах, ниже которого наличие дислокаций маловероятно; см. подразд. 2.3) для никеля составляет ~ 10 нм. Снижение пластичности для лент с размером зерен ~ 100 нм можно объяснить наличием небольшого количества пор (см. табл. 2.6).

Высокие показатели пластичности для мелкозернистой меди были реализованы в результате следующих технологических операций: прокатка при температуре жидкого азота и образование микроструктуры с зернами размером менее 300 нм; кратковременный отжиг при $T = 200^\circ\text{C}$, в результате чего за счет аномального роста образуются кристаллиты размером 2—3 мкм, занимающие по объему примерно 25 %. У этих образцов при высоких показателях прочности ($\sigma_b \approx 200$ МПа) относительное удлинение до разрыва составляет примерно 65 % [48].

На рис. 3.25 показаны диаграммы напряжение—деформация для образцов меди, полученных при комнатной температуре методом

Механические свойства некоторых наноматериалов, полученных методами компактирования [5]

Состав	Метод изготовления	Относительная плотность	Размер зерна, нм	Твердость по Виккерсу, ГПа
Fe	Теплое прессование	0,94	15	8,0
Fe—TiN (63 %)	Динамическое прессование	0,92	12	13,5
Ni—TiN (64 %)	То же	0,97	10	13,0
Ag—MgO (76 %)	Прессование	—	2—50	2,5
Nb ₃ Al	Электроразрядное горячее прессование	0,97	30	18—22
TiAl	Горячее изостатическое прессование	0,99	20	6,0
WC—Co (10 %)	Жидкофазное спекание	1,0	200	24,0
TiN	Высокие давления и температуры	0,98—0,99	30—50	29—31
TiN—TiB ₂ (50 %)	То же	0,98—0,99	—	34
Si ₃ N ₄	»	0,99	—	38
SiC	Горячее изостатическое прессование	0,97	70	27
BN	Спекание в ударных волнах	0,96	25	43—80
Алмаз	Динамическое прессование	0,91	—	63—68

Механические свойства некоторых наноматериалов, полученных методами технологии пленок [5]

Состав	Метод изготовления	Относительная плотность	Общая толщина пленки, мкм	Толщина <i>i</i> -го слоя многослойной пленки, нм	Размер зерна, нм	Твердость по Виккерсу, ГПа
TiN	Магнетронное распыление	1,0	1—2	5—30	5—30	35—50
TiB ₂	То же	1,0	1—4	—	2—8	50—70
Ti(B,C,N)	»	1,0	5—12	—	1—5	60—70
TiN—Si ₃ N ₄ —TiSi ₂	Плазма CVD	—	3,5	—	3	~100
TiN/VN	Магнетронное распыление	1,0	2,5	2—2,5	—	54
TiN/NbN	Дуговое распыление	1,0	2	10	—	78
TiN/ZrN	То же	1,0	2	10	—	70

Механические свойства обычной и наноструктурной никелевой ленты при комнатной температуре (фирма «Ontario Hydro Technologies»)

Характеристика	Крупнокристаллический образец	Нанокристаллический образец	
		$L \sim 100$ нм	$L \sim 10$ нм
Предел текучести, МПа	103	690	>900
Предел прочности, МПа	403	1100	>2000
Относительное удлинение, %	50	>15	1
Модуль упругости, ГПа	207	214	204
Твердость по Виккерсу, ГПа	1,4	3,0	6,5
Усталостная прочность*, МПа	241	275	—
Износ**, мкм^2	1330	—	7,9
Коэффициент трения**	0,9	—	0,5

* За 10^8 циклов на воздухе.

** В сухом воздухе.

интенсивной пластической деформации путем равноканального углового прессования. Исходная крупнозернистая медь ($L \sim 30$ мкм) характеризуется низкими показателями прочности и высокой пластичностью (кривая 1). Обычная прокатка с 60%-м уменьшением толщины значительно увеличивает прочность, одновременно существенно снижая пластичность (кривая 2). Два прохода равноканального углового прессования приводят к росту показателей прочности и пластичности, а после 16 проходов (размер зерна около 100 нм) увеличивается как прочность, так и, что особенно важ-

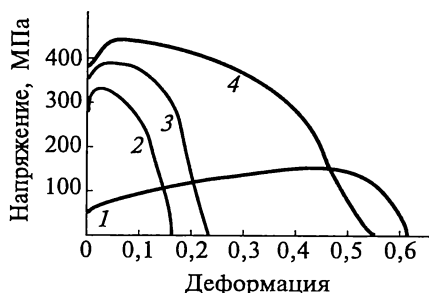


Рис. 3.25. Кривые напряжение—деформация, полученные при испытании медных образцов [65]:

1 — исходная крупнозернистая медь;
2 — то же после холодной прокатки;
3, 4 — то же после соответственно 2 и 16 проходов равноканального углового прессования

но, пластичность. Аналогичные результаты получены и для других металлов (например, титана). Особенность метода интенсивной пластической деформации как приема создания нанокристаллической структуры металлов и сплавов состоит в том, что в отличие от обычных методов деформации (прокатки, выдавливания и т. д.) этот способ позволяет создать большую долю высокоугловых границ, оказывающих существенное влияние на рост прочности. Определенное влияние в этом плане оказывают и многочисленные деформационные дефекты, сопровождающие интенсивную пластическую деформацию, а механизм повышения пластичности в этом случае и в предыдущем примере нуждается в дополнительном выяснении.

Из общих соображений и сведений о дислокациях в наноматериалах, приведенных в подразд. 2.3, вполне естественно связать механическое поведение с особенностями дислокационной структуры в этих объектах. Как отмечалось ранее, начиная с некоторых размеров наличие дислокаций в кристаллитах наноматериалов становится маловероятным за счет выталкивающих воздействий со стороны сил изображения. В силу этого пластическая деформация в таких наноструктурах также мало вероятна и разрушение носит хрупкий характер, чему способствует также наличие пор.

Как уже неоднократно подчеркивалось, в структуре наноматериалов представлены поверхности раздела (межзеренные границы), что обуславливает необходимость рассмотрения роли ротационных мод и проскальзывания на границах зерен. Электронно-микроскопическое исследование на просвет *in situ* деформации наноматериалов (Cu, Ti, Ni, полученных интенсивной пластической деформацией, и сплава Fe—Nb—Cu—Si—B, полученного кристаллизацией из аморфного состояния) обнаружило, что наряду со сдвиговыми процессами (активно протекающими при размере зерен более 70 нм) имеет место разворот нанозерен, т. е. проявляются ротационные моды деформации, что является преобладающим при $L \leq 30$ нм [9]. Ротация зерен и отсутствие дислокаций внутри кристаллитов ($L \approx 10$ нм) были выявлены с помощью ПЭМ *in situ* также в пленках золота [5]. Эти наблюдения позволили предложить качественную модель деформации наноматериалов, когда по мере снижения размера зерна возникают кооперативные ротационные моды, т. е. разворачивающиеся зерна как бы подстраиваются друг под друга в направлении действия максимальных скалывающих напряжений и возникает мезоскопический сдвиг вдоль границ нанозерен близкой ориентации. Схематически модель развития такого сдвига показана на рис. 3.26. Наличие таких мезоскопических сдвигов предполагается не только в пластичных наноматериалах, но и в хрупких объектах.

Фрактографическое исследование деформации наноматериалов выявило наличие существенного интеркристаллитного разруше-

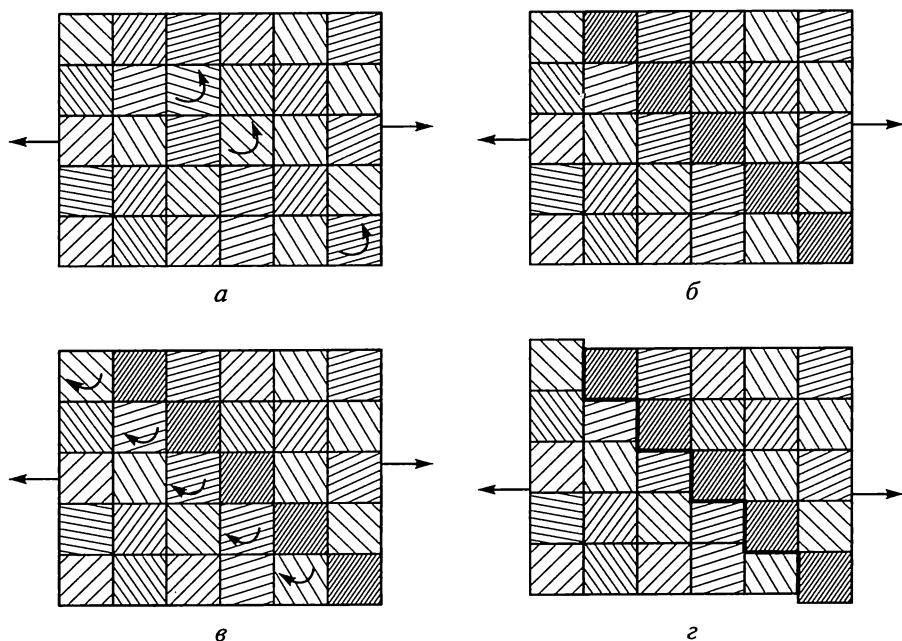
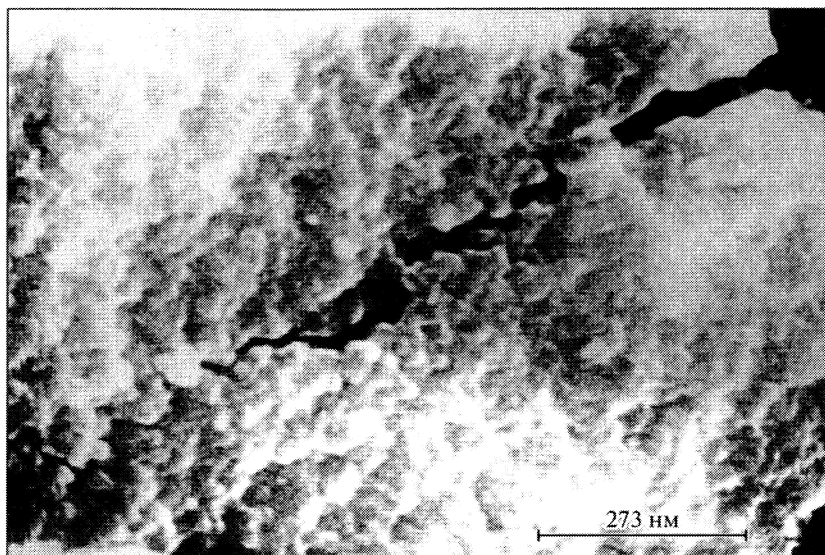


Рис. 3.26. Схема развития ротационных мод деформации (а, б) и возникновения мезоскопического сдвига (в, з). Квадраты с разной штриховкой отвечают нанозернам с разной ориентацией [9]

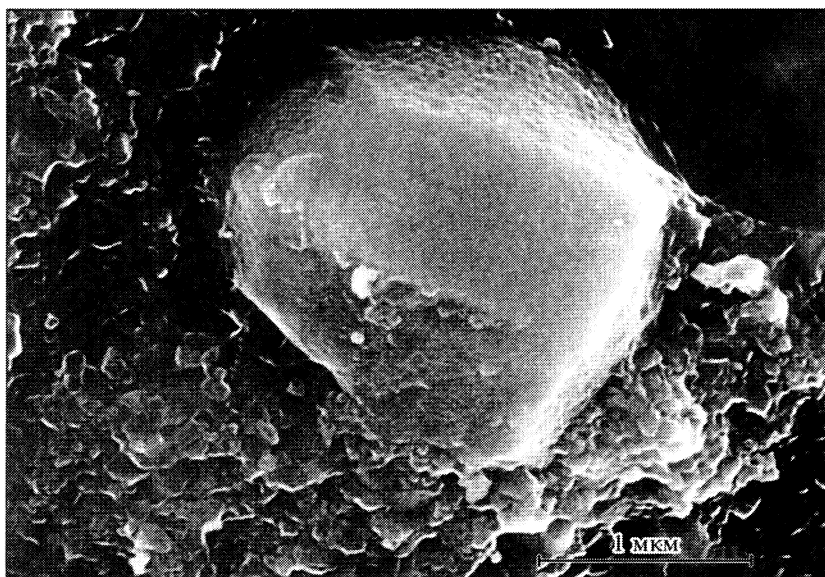
ния, т. е. распространения трещин по границам зерен (рис. 3.27, а), характерно также, что переход от наноструктуры к более крупным зернам сопровождается транскристаллитным разрушением (рис. 3.27, б).

Изучение характера поверхности отпечатков, образовавшихся при индентировании наноструктурных пленок, с помощью высокоразрешающего сканирующего электронного микроскопа позволило выявить, по крайней мере, два типа деформации: однородную и с образованием полос сдвига со ступеньками (рис. 3.28, а, б). В последнем случае локализация сдвигов в направлении усилия при индентировании вполне очевидна, деформация выглядит негомогенной и аналогична наблюдаемой для аморфных материалов и других объектов. Природа образования ступенек и механизм осуществления негомогенной деформации пока не установлены.

Гомогенная деформация, фиксируемая для пленок с преимущественно столбчатой структурой (например, для пленок TiN), может быть связана со скольжением столбов относительно друг друга.



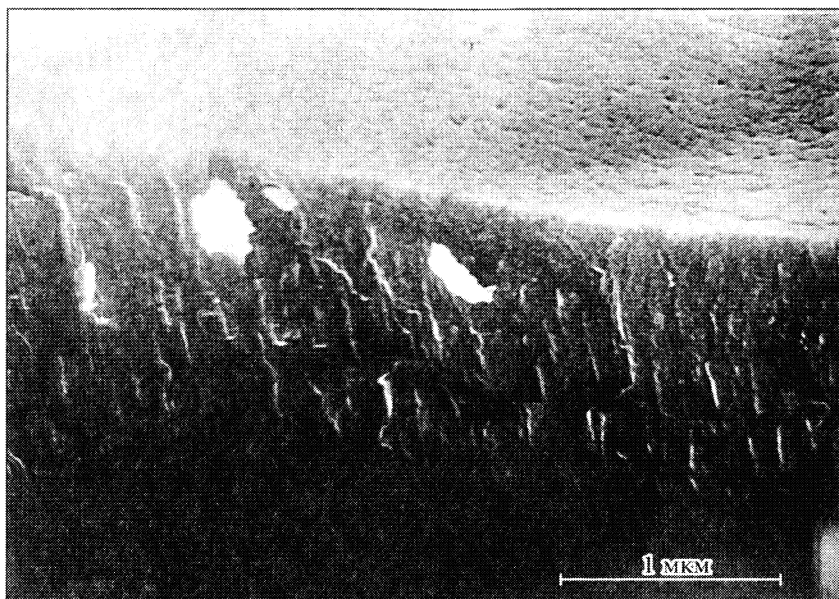
a



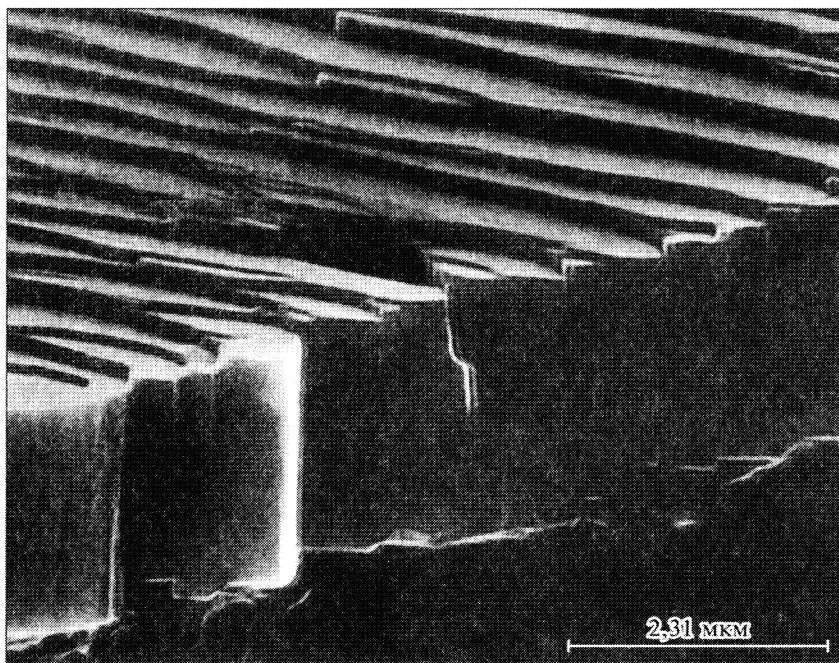
б

Рис. 3.27. Изломы образцов TiN, спеченных из ультрадисперсного порошка при температуре 1200 °С и давлении 4 ГПа [30]:

a — исходный порошок с частицами размером ~18 нм; *б* — исходный порошок с частицами размером ~80 нм и отдельными крупными частицами >1 мкм



a



б

Рис. 3.28. Поверхности отпечатков после индентирования пленок TiN (*a*) и TiB₂ (*б*) [30]

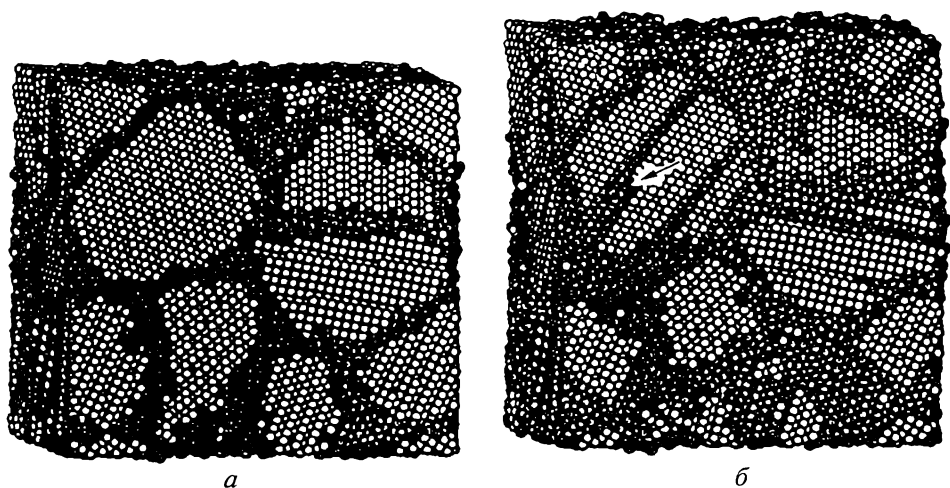


Рис. 3.29. Расчетная модель структуры нанокристаллической меди до (а) и после (б) деформации [70]

Теоретически механизм деформации наноматериалов рассматривался многими исследователями. Можно таким образом коротко суммировать результаты этих работ [9, 15, 17]:

- Начальная стадия деформации наноматериалов связана с проскальзыванием на границах зерен, которое сопровождается генерацией дислокаций от межзеренных границ внутрь зерен. Эта генерация прекращается при определенных размерах зерна, что и проявляется в аномалиях соотношения Холла — Петча (В. А. Поздняков, А. М. Глезер).

- Моделирование деформации наноматериалов методами молекулярной динамики* показало, что пластическая деформация реализуется по границам зерен в виде большого числа небольших по размеру сдвигов, когда небольшое количество атомов перемещаются друг относительно друга и зависимость деформирующего напряжения и предела текучести от размера зерен имеет вид обратного соотношения Холла — Петча (И. Шиотц, Е. Ван Свигенгоген). На рис. 3.29 приведены компьютерные изображения нанокристаллической меди ($L \approx 5,2$ нм) до и после деформации со степенью 10 %. Расчет был выполнен для системы из 16 зерен, содержащей примерно 10^5 атомов. Заметно уширение межзеренных границ; стрелкой показаны две частичные дислокации, движение которых приводит к возникновению дефекта упаковки.

- Анализ роли тройных стыков показал, что зарождение дислокаций может активно протекать в этих областях за счет рассогла-

* Метод молекулярной динамики заключается в решении системы уравнений движения частиц при заданном потенциале их взаимодействия.

сования в результате пластических поворотов; кроме того, тройные стыки могут способствовать пластической деформации при отсутствии заметной диффузионной подвижности. Такие подходы также дают возможность качественно объяснить аномалии зависимости Холла — Петча (А. М. Глезер, И. А. Овидько).

Хотя упомянутые теоретические работы позволили глубже понять механизм деформации наноматериалов, однако предсказание механического поведения этих объектов если и возможно, то в очень ограниченной степени.

Ранее уже отмечалось (см. рис. 3.23, табл. 3.11), что значение модуля упругости для наноматериалов практически не отличается от такового применительно к обычным крупнокристаллическим объектам. Это заключение верно лишь для объектов, у которых доля поверхностей раздела в общей наноструктуре не очень велика. При размере кристаллитов ≤ 10 нм (особенно $\leq 4—5$ нм), когда эта доля составляет десятки процентов (см. рис. 2.3, б), значение упругих характеристик должно уменьшаться, следуя примерно аддитивному соотношению, поскольку, как известно, модули упругости аморфных веществ меньше, чем кристаллических.

На первых порах исследования наноматериалов большие надежды возлагались на возможность повышения пластичности хрупких материалов за счет наноструктуры. Однако более детальное изучение вязкости разрушения K_{IC} нанокристаллических оксидов, нитридов, боридов и других объектов, разрушающихся без заметной остаточной деформации, не выявило роста этого параметра с уменьшением размера кристаллитов. Ранее отмечалось, что разрушение наноматериалов в основном носит интеркристаллитный характер, т. е. трещины распространяются по межзеренным границам (см. рис. 3.27, а). Поэтому длина трещин в монокристаллах и наноматериалах мало отличается, и сопротивление их распространению мало зависит от размера нанозерен. Наоборот, результаты измерения K_{IC} свидетельствуют о том, что вязкость разрушения даже снижается с уменьшением L . Так, для сплава Fe—Mo—Si—B, полученного контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, изменение прочности и вязкости разрушения в зависимости от размера зерна носит немонотонный характер с максимумом при $L \approx 40—50$ нм [40]. Для оксида циркония, легированного небольшими добавками Y_2O_3 (1—1,5 %), максимальные значения K_{IC} (16—17 МПа · м^{1/2}; это совпадает с максимальными значениями для крупнозернистого ZrO_2) реализуются при размере кристаллитов 90—110 нм, а при дальнейшем уменьшении L происходит снижение вязкости разрушения [39]. Специфика изменения K_{IC} для оксидоциркониевых материалов состоит в особенностях превращения тетрагональной модификации в моноклинную, что сопровождается изменением объема и напряженного состояния, когда возникающие сжимающие напряжения пре-

пятствуют распространению трещин и способствуют повышению характеристик трещиностойкости.

Повышения K_{IC} можно ожидать для многофазных нанокompозитов с нанокристаллической матрицей, когда трещина будет обходить включения и ее протяженность будет заметно превышать линейный маршрут для монокристаллов и небольшую «зубчатость» для однофазных наноматериалов. Главная трудность состоит в получении нанокompозитов с минимальной пористостью. Некоторые положительные результаты с использованием интенсивных методов консолидации (см. гл. 4) уже получены. Например, для композиции $Al_2O_3-ZrO_2$ (10 %) (размер зерен матрицы 40 нм, размер включений 25 нм, относительная плотность 98 %) значение K_{IC} составило $8,38 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [53].

Интенсивно исследуются также деформационные характеристики наноматериалов при высоких температурах. С одной стороны, эти результаты важны для разработки высокожаропрочных сплавов. В этой связи заслуживают внимания данные об оксидных эвтектических нанокompозитах типа $Al_2O_3-(Y_2Al_5O_{12})-ZrO_2$ (размер зерна около 100 нм), полученных вытягиванием из расплавов и обнаруживающих прочность при комнатной температуре более 1,5 ГПа, а при $T = 1200^\circ\text{C} - 1 \text{ ГПа}$ [44]. С другой стороны, сведения о ползучести (крипе) интересны и для создания режимов сверхпластичности, т. е. высоких степеней деформации, которые могут быть использованы при высокотемпературной обработке давлением.

Параметры ползучести наноматериалов могут отличаться от таковых для обычных крупнозернистых объектов. Если уровень напряжений не очень велик (не превосходит предел текучести) и ползучесть имеет диффузионный характер, то скорость ползучести будет обратно пропорциональна размеру зерна во второй и даже в третьей степени (известные соотношения Набарро — Херринга и Кобла: $\dot{\epsilon} \sim 1/L^2$ и $\dot{\epsilon} \sim 1/L^3$). Если имеет место дислокационная ползучесть, то скорость ползучести должна снижаться с уменьшением размера зерна, как это описывалось ранее для комнатных температур. При диффузионной ползучести имеет место линейная зависимость от напряжения, а при дислокационной — степенная. Однако в чистом виде диффузионная и дислокационная ползучесть применительно к наноматериалам реализуются редко, поскольку практически во всех случаях нужно считаться с протекающей при высоких температурах рекристаллизацией, т. е. с ростом размера зерна. Так, в опытах по ползучести TiO_2 при температуре 600 и 800 °C (напряжение 40—50 МПа, продолжительность опыта 7—10 ч) наблюдалось увеличение начального размера зерна от 40 до 120 и 1000 нм соответственно, зависимость скорости деформации от напряжения была степенной, а показатель степени для L оказался равным 1,5 [5]. Таким образом, интенсивная

рекристаллизация наноматериалов затрудняет однозначную оценку механизма их высокотемпературной деформации.

Значительный рост зерен при высоких температурах является препятствием и для осуществления сверхпластичности (т. е. достижения высоких степеней деформации) в однофазных металлических наноматериалах. Так, для электроосажденного никеля после деформации при температуре 350 °С размер зерна увеличился во много раз, достигая значений около 1,3 мкм в направлении приложения нагрузки и 0,64 мкм в перпендикулярном направлении (начальный размер зерна 20 нм; после отжига при 350 °С без нагрузок $L = 0,3$ мкм) [55]. В образцах интерметаллида Ni_3Al после деформации при 650 °С нанокристаллическая структура осталась практически неизменной ($L \approx 100$ нм).

В двухфазных нанообъектах за счет большей стабильности наноструктуры удается снизить температуру проявления сверхпластичности, но напряжение течения при этом остается достаточно высоким и не всегда приемлемым для практических приложений, что показано на примере алюминиевых сплавов.

В двухфазных нанокомпозитах на основе тугоплавких соединений (нитридов, боридов, карбидов и др.) также удается реализовать сверхпластичность, однако температура ее проявления все же достаточно высока (рис. 3.30).

Большой интерес представляют результаты исследования механических свойств тубулярных наноструктур. Для однослойных углеродных нанотрубок получены следующие значения разрушающего напряжения и модуля упругости: 30 ГПа и 1000 ГПа соответственно [76]. Однако разброс результатов был довольно значительным: соответственно 13—52 ГПа и 320—1470 ГПа, что связано как с особенностями методики измерений (опыты проводились со жгутами диаметром 20—40 нм, составленными из нанотрубок диаметром 1,4 нм), так и с возможной структурной неравномерностью объектов. Для многослойных трубок результаты определений примерно такие же (11—63 ГПа и 320—1470 ГПа).

В заключение еще раз отметим некоторые особенности механи-

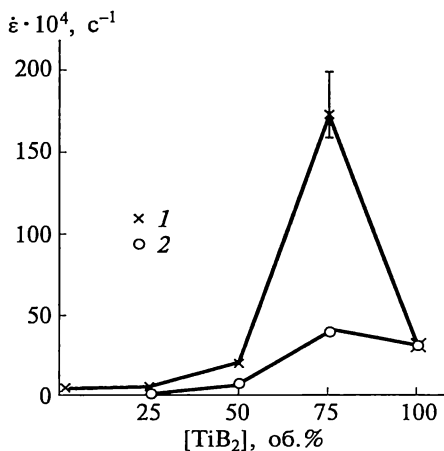


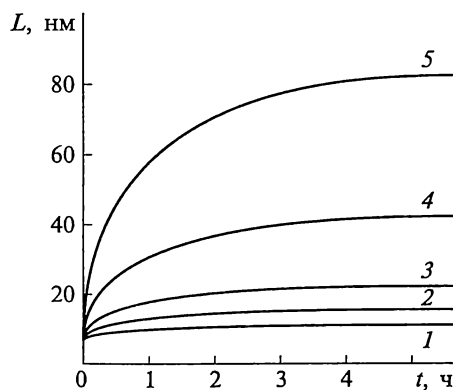
Рис. 3.30. Изменение скорости ползучести в системе $Si_3N_4—TiB_2$ при температуре 1600 °С под действием напряжения $\sigma = 20$ МПа в течение 30 мин; размер частиц TiB_2 2 мкм; размер частиц Si_3N_4 0,5 (1), 2—4 (2) мкм [10]

ческих свойств наноматериалов. Во-первых, это многоуровневый характер влияния на прочность и особенно на пластичность не только размера зерна, но и пористости, наличия примесей, пограничных сегрегаций и включений, текстуры, остаточных напряжений, природы границ и т.д. Во-вторых, при анализе размерных зависимостей использование такого понятия, как средний размер кристаллитов не всегда может дать исчерпывающую информацию и во многих случаях следует принимать во внимание распределение зерен по размерам. Небольшие количества больших зерен могут быть довольно значительными по объему и соответственно могут влиять на те или иные свойства наноматериалов. Наконец, в-третьих, в силу ограниченности числа образцов многие результаты кажутся недостаточно представительными и нуждаются в дополнительной и независимой проверке. Все это делает проведение исследований в этом направлении и анализ полученных результатов достаточно непростым и свидетельствует, наряду с отмеченными ранее некоторыми из нерешенных вопросов, о необходимости проведения дополнительных работ.

3.8. Стабильность. Рост зерен. Диффузия

Особенности наноструктуры определяют то обстоятельство, что практически все наноматериалы, за исключением супрамолекулярных, по своей природе неравновесны. Удаление этих систем от равновесия обусловлено как наличием избыточной свободной поверхностной энергии, так и присутствием неравновесных фаз, сегрегаций, микропор и т.д. Вполне очевидно, что при термических воздействиях, а также в силовых и радиационных полях могут иметь место рекристаллизационные, сегрегационные, гомогенизационные и релаксационные процессы; фазовые переходы; явления распада и образования фаз, аморфизации, спекания и заплывания нанопор (нанокапилляров). Все это может приводить к большей или меньшей эволюции наноструктуры, а иногда и к ее аннигиляции, сопровождающаяся изменением физических, химических, механических и других

Рис. 3.31. Кинетика роста нанозерен RuAl при отжиге порошков, полученных механохимическим синтезом, при температуре 873 (1), 973 (2), 1073 (3), 1173 (4), 1273 (5) К [54]



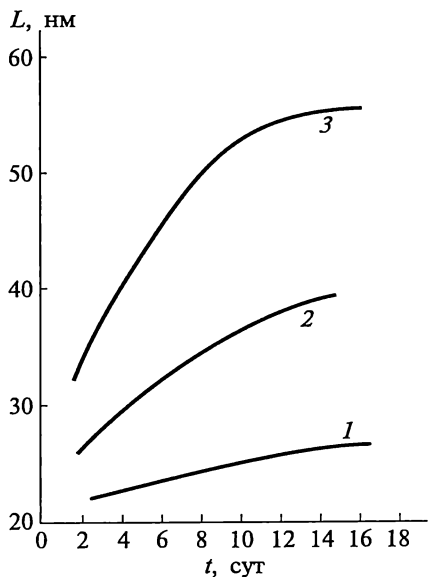


Рис. 3.32. Кинетика роста зерен нанокристаллической меди, полученной по методу Глейтера при температуре 298 К; пористость образцов 7 (1), 4 (2), 3 (3) % [42]

свойств. В этой связи изучение закономерностей стабильности наноструктур приобретает особое значение [3, 81].

На рис. 3.31—3.35 приведены примеры влияния температуры и длительности отжига на рост зерен и изменение твердости различных наноматериалов.

Подчеркнем некоторые общие закономерности, которые можно сформулировать на основе приве-

денных данных и других результатов изучения роста зерен (рекристаллизации) в нанокристаллических объектах [3].

1. Логарифмически-нормальные или нормальные распределения зерен по размерам остаются практически неизменными для исходных и отожженных образцов. Многочисленные исследования кинетики выявили большое разнообразие результатов. Так, отмечается, что хотя степенной закон кинетики роста зерен, в принципе, выполняется, но отдать предпочтение соотношению типа $L \sim t^{1/2}$ или другим соотношениям типа $L \sim t$, $L \sim t^{1/3}$, $L \sim t^{1/4}$ часто бывает довольно трудно. В опытах по изотермическому отжигу нанокристаллов NbAl_3 , полученных механическим легированием, и сплавов $\text{Fe}_{33}\text{Zr}_{67}$ и $(\text{Fe}, \text{Co})_{33}\text{Zr}_{67}$, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, было показано, что выполняется соотношение $L \sim t^{1/3}$. Показатели степеней n могут зависеть не только от объектов исследования, но и от интервала температур ($1/n = 0,05—0,5$). Детальное исследование кинетики роста нанозерен при отжиге порошков моноалюминида рутения выявило удовлетворительное соответствие опытных данных следующему выражению:

$$\frac{L_t^2 - L_{\max}^2}{L_0^2 - L_{\max}^2} = \exp \left[-\frac{2qt}{L_{\max}^2} \right], \quad (3.11)$$

где q — кинетическая константа; L_t , L_0 — соответственно текущий и начальный размер зерна; L_{\max} — максимальный размер зерна при данной температуре отжига, определяемый факторами,

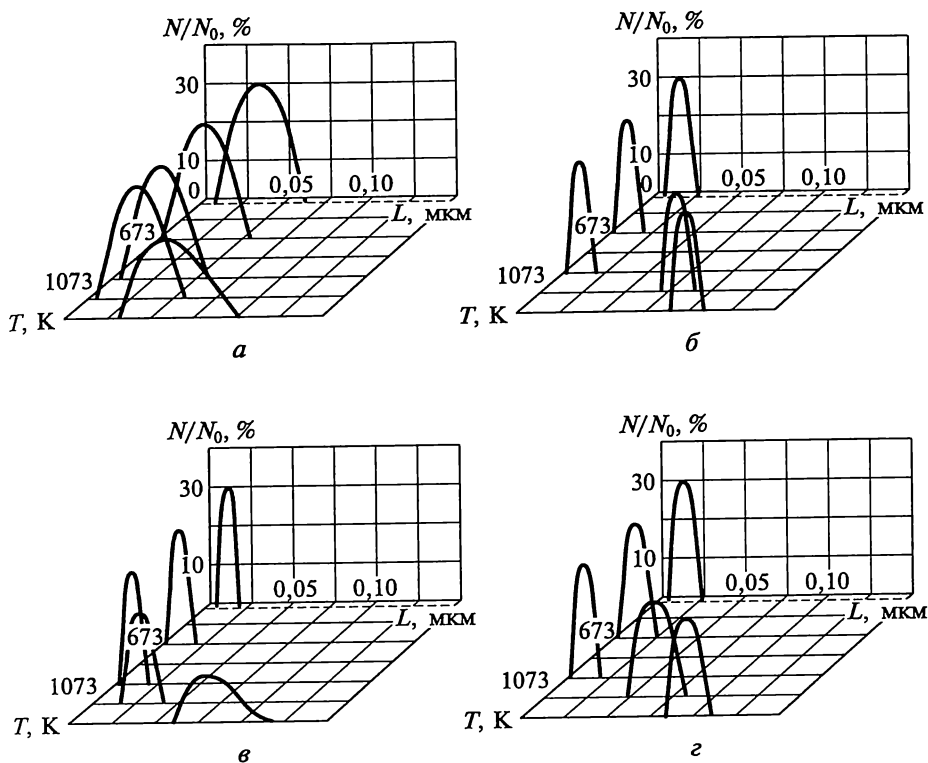


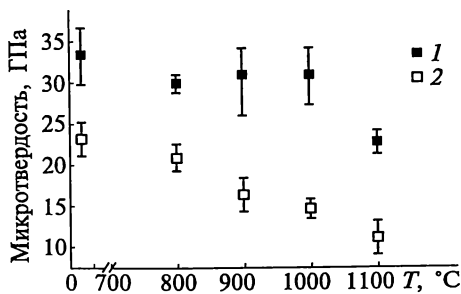
Рис. 3.33. Статистическое распределение числа кристаллитов по размерам в пленках ZrN после отжига при различных температурах [3]:

а — пленка толщиной 2 мкм; б — пленка толщиной 0,1 мкм; в — двадцатислойная пленка ZrN—TiN толщиной 2 мкм; г — легированная пленка (Zr, Ti)N толщиной 1 мкм

ограничивающими рост зерен (например, пограничными выделениями) (см. рис. 3.31).

Подробное исследование роста зерен ($L_0 \approx 8 \text{ нм}$) железных порошков, обработанных в высокэнергетическом атриторе и ото-

Рис. 3.34. Зависимость микротвердости многослойных пленок TiN—AlN от температуры отжига в атмосфере аргона в течение 2 ч. Общая толщина пленки 300 нм; суммарная толщина индивидуальных слоев TiN и AlN 2,9 (1), 16 (2) нм [52]



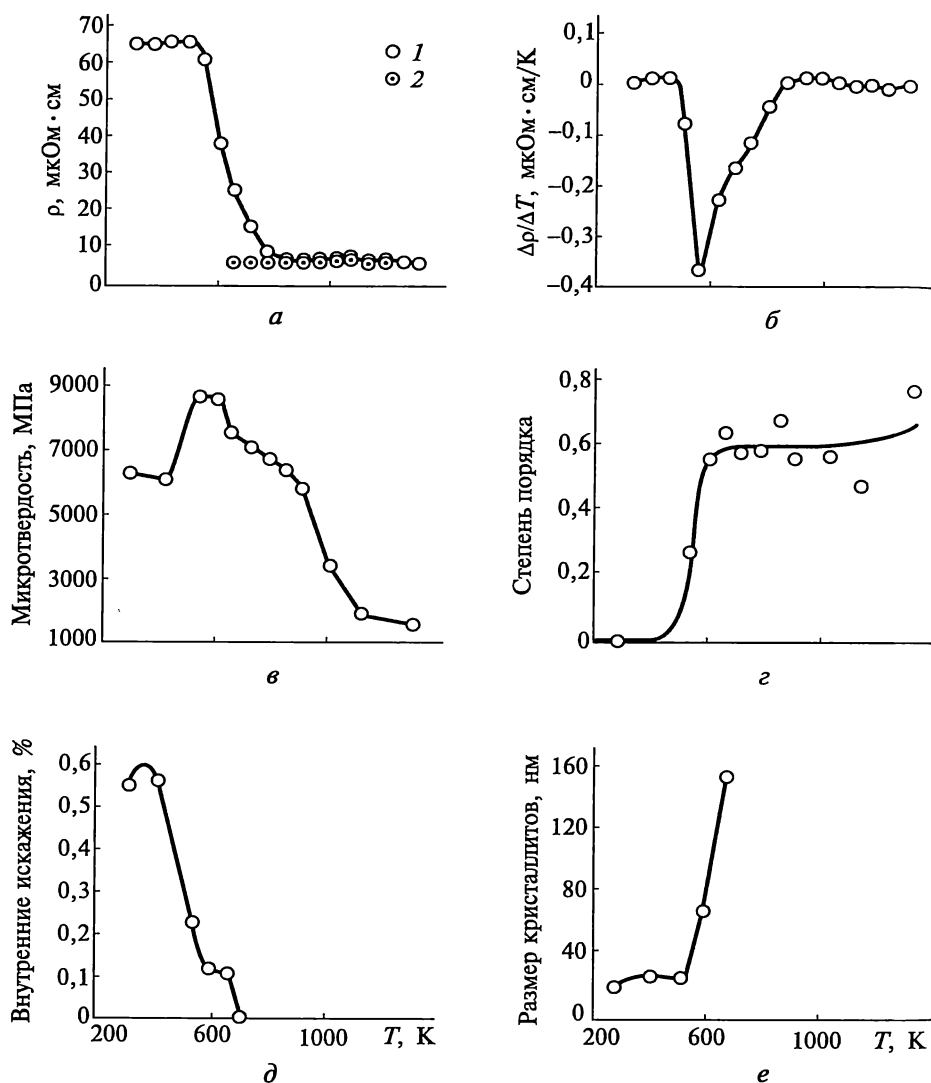


Рис. 3.35. Влияние температуры отжига на структуру и свойства нанооб-
разца Ni_3Al [18]:

a — электросопротивление ρ при температуре 4,2 К (1 — повышение T , 2 —
снижение T); $б$ — температурный градиент $\Delta\rho/\Delta T$; $в$ — микротвердость; $г$ — сте-
пень порядка; $д$ — внутренние искажения; $е$ — размер кристаллитов

женных при температуре 350—600 °С в динамическом вакууме при $\sim 10^{-3}$ Па (время отжига варьировалось от 5 мин до 142 ч), обнаружило наличие зависимости показателя степени от температу-
ры и соответствие опытных кинетических данных зависимости типа $L \sim t^n$, а также соотношению типа (3.11).

2. Длительная выдержка даже при комнатной температуре сопровождается ростом зерен (см. рис. 3.32). Эти случаи принято относить к так называемому аномальному росту зерен, когда распределение зерен по размерам весьма неоднородно и большие зерна являются как бы зародышами для аномального роста. Энергии активации роста зерен в наноматериалах близки по значениям к таковым для зернограничной диффузии. В широком интервале температур выявлено повышение энергии активации роста границ с увеличением температуры; например, для нанокристаллов RuAl в интервалах температуры 873—1073, 1073—1173 и 1073—1273 К значения энергии активации составили соответственно 39, 72 и 213,5 кДж/моль, что связывается с прогрессирующим температурным влиянием пограничных сегрегаций на замедление роста зерен. Значение энергии активации роста нанозерен железа при низких температурах составляло 125 кДж/моль (что близко к энергии активации граничной самодиффузии в железе), а для более высоких температур — 248 кДж/моль (что примерно соответствует энергии активации объемной самодиффузии). Эти результаты трактуются как наличие различных механизмов роста в низко- и высокотемпературном интервалах.

3. Низкотемпературное измельчение порошков Fe—Al снижает склонность к рекристаллизации, что связывается с образованием тонких частиц FeAl_2O_4 и пограничных сегрегаций. Примеси внедрения (кислород, азот и др.) и образующиеся оксиды и нитриды сдвигают температуру начала роста зерен в более высокую область, что обнаружено в случае систем Ag—O , Ti—N и Mo—N . На примере двухфазных наносистем Cu—Ag и $\text{TiN—Si}_3\text{N}_4$ показана их термостабильность.

4. В пленках размер кристаллитов гораздо меньше толщины пленки, но коррелирует с последней (см. рис. 2.4, 3.33). Уменьшение толщины пленок способствует росту зерен (см. рис. 3.33). Однако в многослойных пленках с уменьшением толщины слоев термическая стабильность повышается (см. рис. 3.34); некоторые исследователи также отмечают, что термическая стабильность зерен возрастает с уменьшением их размеров.

5. Рост зерен сопровождается изменением физико-механических свойств, хотя при этом меняются и другие параметры структуры (микроискажения, степень порядка и др.) (см. рис. 3.35).

Отмеченные особенности были зафиксированы как электронномикроскопическими и рентгеноструктурными методами измерения размера зерен, так и калориметрическими.

Проблема сохранения наноструктуры была предметом многостороннего рассмотрения. Считается, что наличие нано- и микропор (см. рис. 3.32), пограничные сегрегации, двух- или многофазные наноструктуры, уменьшение поверхностной энергии на границах зерен, образование пересыщенных твердых растворов, со-

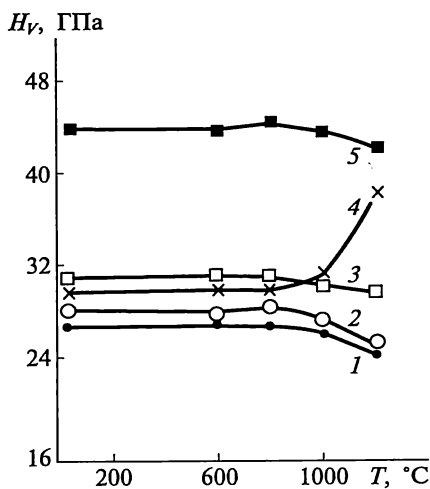


Рис. 3.36. Влияние температуры отжига на микротвердость одно-слойных (1, 2, 4) и многослойных (3, 5) пленок [3]:

1 — ZrN; 2 — TiN; 3 — десятислойная TiN—ZrN; 4 — (Ti, Zr)N; 5 — двадцатислойная TiN—ZrN

ответствующая морфология зерен и однородность их распределения по размерам — все это способствует термической стабильности наноматериалов. Интересные возможности в этом плане возникают и в случае высокотемпературного спинодального распада, когда образуется двухфазная наноструктура. На рис. 3.36 показано изменение твердости после отжига одно- и многослойных пленок. Видно, что начиная с температуры 1000 °C для легированных пленок (Ti, Zr)N с увеличением температуры отжига характерен рост твердости, обусловленный распадом твердого раствора и выделением ультрадисперсных продуктов спинодального распада.

Имеются многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие как о термической стабильности наноструктур, так и об их активной рекристаллизации даже при комнатных температурах. В последнее время появились работы (см. обзор [3]), в которых делается попытка оценить роль различных факторов роста зерен применительно к наноматериалам. Теоретически показано, например, что инъекция вакансий внутрь зерен, которая имеет место при движении межзеренной границы, повышая свободную энергию системы, делает термодинамически невыгодным рост зерен, но только в определенном интервале размеров последних. Наличие тройных стыков, доля которых в структуре наноматериала значительна (см. рис. 2.3, б), также замедляет рост зерен. Таким же образом действуют поры, сегрегации на границах и сжимающие напряжения. В то же время неоднородное начальное распределение зерен по размерам и растягивающие остаточные напряжения инициируют рост зерен. Здесь также следует иметь в виду, что в случае легированных наноструктур влияние размера кристаллитов на интегральную свободную энергию G может быть немонокотным [3, 82]. Характер зависимости $G = f(L)$ означает, что из-за существования минимума при $L_{\text{крит}}$ рост зерен в интервале $L < L_{\text{крит}}$ становится, так же как и в упомянутом выше случае инъекции вакансий, термодинамически невыгодным.

Наиболее важным и интригующим из изложенных выше результатов является указание на возможно бо́льшую термическую

стабильность мелкозернистых структур по сравнению с крупнозернистыми. На рис. 3.34 приведены данные о влиянии температуры отжига на твердость многослойных пленок TiN/AlN с различной суммарной толщиной индивидуальных слоев. Очевидна преобладающая стабильность образцов с меньшей общей толщиной индивидуальных слоев. Имеются и другие результаты, свидетельствующие также в пользу отмеченного вывода о высокотемпературной стабильности наноструктур. Однако при изучении рекристаллизации наноматериалов зафиксированы также случаи и низкотемпературного роста зерен в этих объектах (см. рис. 3.32).

Еще один важный аспект стабильности наноматериалов заключается в воспроизводимости структуры и соответственно свойств этих объектов. «Неповторяемость» характерна для многих новых технологий, что часто ограничивает возможности их практического применения. Строгое соблюдение режимов и регламентов не всегда обеспечивает искоренение «неповторяемости», не говоря уже об усложнении и удорожании технологии. Полагают, что это не чисто техническая задача, а вопрос, связанный с возрастающей динамической неустойчивостью хаотических систем, к которым можно отнести и наноструктуры с их существенным отклонением от равновесия и значительными поверхностными и объемными флуктуациями. В более общей постановке этот вопрос связан с выяснением закономерностей самоорганизации в наносистемах, т.е. спонтанного образования и развития структуры, когда возникают бифуркации, символизирующие возможность осуществления нескольких путей эволюции. При этом поведение системы становится мультимодальным или варибельным и существенно зависит от флуктуаций. Закономерности появления бифуркаций и влияние размерных эффектов на появление мультимодальности практически не изучены. Применительно к наноматериалам процессы самоорганизации должны учитываться на многих стадиях синтеза, консолидации, хранения и эксплуатации. Сюда примыкает и необходимость выявления возможностей самосборки как замены искусственных методов консолидации.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время данные пока не дают возможность четко сформулировать общие принципы создания стабильных наноструктур. Предстоит разработать методы целенаправленного управления стабильностью особенно в связи с технологическими, эксплуатационными и экономическими аспектами.

Обилие поверхностей раздела стимулирует интенсивные диффузионные потоки на границах зерен наноматериалов. Имеет смысл рассмотреть прежде всего информацию о процессах самодиффузии, которая наиболее подробно изучена применительно к меди и никелю (табл. 3.12). Из этой таблицы видно, что значения энергии активации самодиффузии Q для наноматериалов гораздо ниже

**Параметры самодиффузии нанокристаллических
и крупнокристаллических образцов меди и никеля [4]**

Объект (условия диффузии)	Пористость, %	Метод	Q , кДж/моль	D_0 , м ² /с	D , м ² /с
Медь нанокристаллическая	20	ЯМР	66,5	—	—
Медь нанокристаллическая	20	Изотопный	61,7	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-17*}$
Медь крупнокристаллическая (объемная диффузия)	—	»	197,0	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-31*}$
Медь крупнокристаллическая (граничная диффузия)	—	»	104,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-19*}$
Медь крупнокристаллическая (поверхностная диффузия)	—	—	66,5	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-16*}$
Никель нанокристаллический	7—8	Изотопный	50,7	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-10**}$
Никель крупнокристаллический (объемная диффузия)	—	»	275,0	0,48	—
Никель крупнокристаллический (граничная диффузия)	—	»	115,0	—	$3 \cdot 10^{-12**}$
Никель крупнокристаллический (поверхностная диффузия)	—	—	58—75	—	—

* При $T = 393$ К.

** При $T = 373$ К.

таковых для объемной и граничной самодиффузии в обычных материалах. Параметры самодиффузии (D — коэффициент самодиффузии; D_0 — предэкспоненциальный множитель) в наноматериалах гораздо ближе к параметрам поверхностной диффузии в обычных объектах. Впечатляет различие абсолютных значений коэффициентов диффузии. Например, при комнатной температуре для меди коэффициенты объемной самодиффузии и самодиффузии в наноматериалах отличаются на 14 порядков. Но не следует этому различию придавать какое-либо особое значение, поскольку неизбежная для такого сравнения экстраполяция к низким или высоким температурам не всегда правомочна. Конкретные атомные механизмы диффузии в наноматериалах и природа массопереноса до конца не выяснены и нуждаются в дополнительных исследованиях.

3.9. Реакционная способность. Катализ

Если информация о химических свойствах кластеров и изолированных наночастиц весьма обширна (см., например, монографию [23]), то применительно к консолидированным наноматериалам эти сведения весьма ограничены и исчерпываются главным образом информацией о взаимодействии наноструктурных пленок с газами и о коррозионной стойкости электроосажденного нанокристаллического никеля. Коррозионная стойкость последнего оказалась вполне удовлетворительной даже при таких жестких технологических испытаниях, как коррозия под напряжением при температуре 350 °C в 10%-м растворе NaOH в течение 3000 ч (характерно, что в аналогичных условиях традиционные никелевые сплавы оказались неконкурентоспособными [77]). Более того, в силу особенностей структуры наноматериалы могут быть лишены так называемой локализованной коррозии, поскольку в целом средняя локализация вредных примесей на многочисленных границах и тройных стыках может быть гораздо ниже, чем в обычных материалах.

Из общих соображений диффузионное насыщение чистых нанометаллов, например, водородом, азотом, кислородом и углеродом должно начинаться при более низких температурах за счет интенсификации пограничных потоков. Это действительно наблюдалось на примере азотирования нанокристаллического железа, когда температура снижалась примерно в два раза [63]. В то же время окисление нитридных и других одно- и многослойных пленок выявило, что в ряде случаев эти объекты характеризуются весьма высоким сопротивлением окислению. Так, дифференциальный термический и термогравиметрический анализ высокотемпературного ($T = 1400 - 1500$ °C) окисления пленок AlN — TiN,

AlN—TiB₂ и AlN—SiC—TiB₂ показали, что удельный прирост массы этих объектов в результате окисления был в 4—5 раз ниже, чем в случае крупнокристаллических образцов аналогичного состава [13]. Сопротивление окислению многослойных пленок TiN/AlN оказалось тем выше, чем меньше была толщина индивидуальных слоев, меняющаяся от 16 до 2,9 нм [52].

Все это объясняется составом поверхностей раздела, наличие на которых алюминия и других примесей может кардинально повлиять на параметры окисления.

Взаимодействие наноматериалов с газовыми средами представляет особый интерес в связи с разработкой высокочувствительных газовых сенсоров. Последние предназначены для выявления токсичных (монооксид углерода), взрывоопасных (водород, метан, бутан, пропан и др.) и загрязняющих окружающую среду (оксиды азота и серы, водяные пары и др.) газов.

Реакция на поверхности сенсора приводит к изменению электрических свойств, что фиксируется соответствующими измерительными устройствами. Так, в случае SnO₂ (*n*-полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,5 эВ) адсорбция кислорода на поверхности приводит к удалению электронов из зоны проводимости и снижению электропроводности. При адсорбции восстановительных газов происходит окисление (например, CO в CO₂) и переход электрона в зону проводимости с повышением электропроводности.

Переход к наноматериалам позволяет:

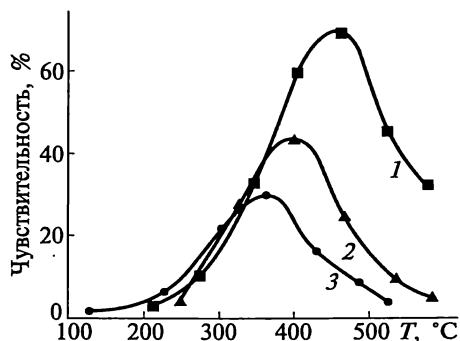
- снижать энергию образования дефектов и повышать диффузионную подвижность компонентов;
- изменять физико-механические свойства материалов;
- управлять процессами образования пограничных сегрегаций и неравновесных фаз;
- в случае порошковых пленок снижать температуру спекания ультрадисперсного порошка.

Все перечисленное расширяет возможности создания сенсоров с повышенными эксплуатационными характеристиками (чувствительностью, селективностью, быстротой отклика, стабильностью, долговечностью и т. д.).

На рис. 3.37 показаны температурные зависимости чувствительности сенсоров SnO₂, изготовленных из порошков различной дисперсности. Влияние размера частиц на чувствительность взаимодействия с газовой средой, содержащей 0,1 мас. % H₂, очевидно. Как видно, чувствительность с уменьшением размера частиц возрастает в несколько раз.

Весьма традиционные малоразмерные объекты — катализаторы — тоже относятся к наноматериалам. Считается, что гетерогенный катализ — одна из старейших областей применения нанотехнологии. Обращается внимание на важность использования основных

Рис. 3.37. Температурная зависимость чувствительности оксида олова, полученного спеканием порошка с размером частиц 4 (1), 8 (2), 15 (3) нм в присутствии водорода 0,1 мас. % [33]



положений нанотехнологии при разработке новых катализаторов [32, 46]. Под влиянием исследований в области наноматериалов

более разнообразной стала материаловедческая аттестация катализаторов (например, использование высокоразрешающих просвечивающих, сканирующих электронных микроскопов, а также атомно-силового микроскопа). Для понимания механизма каталитических процессов важно уметь определять наносегрегации на поверхностях раздела, что стало доступным при использовании современной аналитической электронной микроскопии (спектроскопии энергетических потерь электронов) и особенно интересно для композитных катализаторов типа Pt—Ru, Pt—Rh и др.

Известны также попытки использовать эффекты типа спинодального распада для сохранения высокотемпературной каталитической активности, активизировались работы по совместному синтезу каталитически активных наноструктурных подложек (включая полимерные матрицы, высокопористые структуры, биологические объекты и т. д.) и собственно каталитических наночастиц. В связи с этим интересен синергетический эффект применения наноструктурных подложек из CeO_2 для таких катализаторов, как Pd и Cu, в реакциях окисления CO и CH_4 , когда фиксировалось снижение как температуры начала процесса, так и температуры 95%-го превращения исходных реагентов по сравнению с обычными катализаторами. Это демонстрируют следующие значения температуры, при которых происходит 95%-е окисление монооксида углерода в присутствии различных катализаторов [83]: 510 °C (катализатор — осажденный CeO_2); 460 °C (нанокристаллический CeO_{2-x}); 130 °C (нанокристаллический Cu/ CeO_{2-x}).

Сообщается также, что такой малоактивный в каталитическом отношении металл, как золото, в виде наночастиц на соответствующих наноструктурных подложках оказался более активным, чем традиционные палладиевые и платиновые катализаторы, в реакциях окисления CO при комнатных температурах и при взаимодействии пропилена с кислородом и водородом [46]. Вместе с тем отмечена немонотонная размерная зависимость активности частиц золота на подложке TiO_2 в реакции $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Максимум активности наблюдался при диаметре частиц около

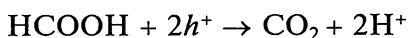
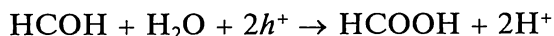
3—3,5 нм; спад активности отмечался для частиц размером 2 и 4 нм [32]. При изомеризации *n*-гептана и гидроксिलировании бензола, а также при окислении метана ультрадисперсная платина оказалась более эффективным катализатором по сравнению с традиционной платиновой чернью [11].

Предпринимаются попытки установить общие закономерности образования активных состояний на поверхности катализаторов различного происхождения (в том числе и наноструктурных) в зависимости от параметров различных каталитических реакций. Обращается внимание, что удельная каталитическая активность металлических наночастиц не только немонотонно зависит от размера частиц, но значительную роль играет и распределение наночастиц (например, в полимерных матрицах), т. е. расстояние между ними, что связывается с возможным перераспределением электронов.

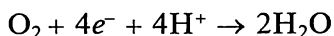
Трудности изучения размерных эффектов в катализе связаны с влиянием многих маскирующих факторов (неоднородного распределения наночастиц по размерам, возможного отравления поверхности продуктами реакций и т. д.). В целом механизмы осуществления каталитических реакций с участием наночастиц остаются недостаточно изученными.

Полупроводниковые наночастицы (например, TiO_2 , ZnO , ZnS , CdSe и др.) интенсивно исследуются и с точки зрения фотокаталитических свойств. Наиболее широко изученный в этом плане объект — это диоксид титана, ширина запрещенной зоны которого составляет около 3 эВ. При взаимодействии полупроводников со светом (в большинстве случаев используется ультрафиолетовое излучение) поглощение фотонов приводит к образованию электронов (e^-) в полосе проводимости и дырок (h^+).

Адсорбированные на поверхности кислород и углеродсодержащие газы захватывают соответственно электроны и дырки, образуя радикалы, которые, в конечном счете, приводят к деструкции загрязнителей и образованию CO_2 и H_2O . Так, в случае паров формальдегида фотокаталитические реакции окисления—восстановления записывают следующим образом [67]:



восстановление



Вполне естественно, что с уменьшением размера частиц (кристаллитов) фотокаталитическая активность, измеряемая, например, по скорости окисления органических соединений, повышается. Обычно используемый интервал размеров — от нескольких на-

нометров до 20—30 нм. Оптимальными по отношению, например, к окислению бутена-1 являются частицы TiO_2 анатазовой модификации размером 5—6 нм (удельная поверхность 100—160 $\text{м}^2/\text{г}$) [41]. Аморфные частицы и фаза рутила обладают меньшей активностью; возможно, частицы TiO_2 диаметром < 5—6 нм менее активны в связи с появлением в структуре аморфной составляющей. Отмечается, что на рост фотокаталитической активности с уменьшением размера частиц влияет не только геометрический фактор, но и меньшая вероятность рекомбинации электронов и дырок, поскольку последние в случае малых частиц успевают скорее продиффундировать на каталитические поверхности раздела, нежели рекомбинировать.

С практической точки зрения изучение фотокаталитических процессов интересно как для создания систем очистки от органических примесей, так и для использования в системах преобразования солнечной энергии.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте основные этапы истории изучения размерных эффектов.
2. Каковы особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах?
3. В чем суть квантовых размерных эффектов?
4. Охарактеризуйте квантовые стенки, проволоки и точки.
5. Приведите примеры и объясните влияние размерных эффектов на электронную структуру наноматериалов.
6. Перечислите основные факторы, влияющие на неравновесное состояние наноматериалов.
7. Приведите примеры и объясните природу метастабильных фаз в наноматериалах.
8. Охарактеризуйте особенности фазовых превращений в наноструктурах.
9. Каковы особенности фононного спектра и тепловых свойств наноматериалов?
10. Как меняется теплоемкость наноматериалов в зависимости от размера кристаллитов?
11. Как влияет размер кристаллитов на коэффициент термического расширения и температуру плавления наноматериалов?
12. Охарактеризуйте влияние размера кристаллитов на электрические свойства наноматериалов.
13. Каковы особенности теплопроводности и добротности наноматериалов?
14. Охарактеризуйте магнитные свойства наноматериалов.
15. Как меняется прочность, твердость и пластичность при уменьшении размера зерна в наноматериалах? Что осложняет изучение этих характеристик?

16. Охарактеризуйте проявление ползучести и сверхпластичности в наноматериалах.

17. Приведите примеры влияния размерных эффектов на реакционную способность и каталитическую активность наноматериалов.

Основная литература

1. Алферов Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепция применения в физике, электронике и технологии. Нобелевская лекция по физике // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172. — № 9. — С. 1068—1086.

2. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46. — № 5. — С. 50—56.

3. Андриевский Р. А. Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. — 2002. — Т. 71. — № 10. — С. 967—981.

4. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. — 1999. — Т. 88. — № 1. — С. 50—73.

5. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // Физика металлов и металловедение. — 2000. — Т. 89. — № 1. — С. 91—112.

6. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. — 224 с.

7. Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Зотеев А. В. Основы физики поверхности твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 1999. — 284 с.

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

9. Носкова Н. И., Мулюков Р. Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. — Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2003. — 279 с.

Дополнительная литература

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

11. Бальжинимаев Б. С. Структурные и каталитические свойства энергетически насыщенных ультрадисперсных металлов // Российский химический журнал. — 2001. — Т. 45. — № 3. — С. 59—66.

12. Верещагин А. Л. О фазовой диаграмме ультрадисперсного углерода // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38. — № 3. — С. 119—120.

13. Высокотемпературное окисление пленок на основе AlN / Р. А. Андриевский, В. А. Лавренко, Ж. Демизон и др. // Доклады Академии наук. — 2000. — Т. 373. — № 1. — С. 60—62.

14. Высоцкий В. В., Ролдугин В. И. Структура и перколяционные свойства проводящих пленочных композиций // Коллоидный журнал. 1999. — Т. 60. — № 6. — С. 729—745.

15. Глезер А. М. Недислокационные моды пластической деформации твердых тел // Известия РАН. Серия физическая. — 2003. — Т. 67. — № 6. — С. 810—817.
16. Глезер А. М., Блинова Е. Н., Поздняков В. А. Мартенситное превращение в микрокристаллических сплавах железо—никель // Известия РАН. Серия физическая. — 2002. — Т. 66. — № 9. — С. 1263—1275.
17. Гуткин М. Ю., Овидько И. А. Физическая механика деформируемых наноструктур: Т. 1. Нанокристаллические материалы. — СПб: Янус, 2003. — 194 с.
18. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю. Р. Колобов, Р. З. Валиев, Г. П. Грабовицкая и др. — Новосибирск: Наука, 2001. — 232 с.
19. Особенности спектров колебания малых частиц твердого раствора $ZrO_2—Y_2O_3$ / О. Е. Зотеев, П. Г. Иваницкий, С. А. Непийко и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1985. — № 3. — С. 146—149.
20. Плазмохимический синтез и свойства ультрадисперсного NbN / В. Н. Троицкий, И. А. Домашнев, Е. Н. Куркин и др. // Химия высоких энергий. — 1994. — Т. 28. — С. 275—279.
21. Ромашев Л. Н., Ринкевич А. Б., Устинов В. В. Сенсоры магнитного поля на основе сверхрешеток Fe/Cr // Дефектоскопия. — 2001. — № 7. — С. 3—12.
22. Русанов А. И. Удивительный мир наноструктур // Журнал общей химии. — 2002. — Т. 72. — № 4. — С. 532—549.
23. Сергеев Г. Б. Нанохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2003. — 288 с.
24. Сосуществование кубической и тетрагональной структур в наночастице иттрийстабилизированного диоксида циркония / В. Я. Шевченко, О. Л. Хасанов, Г. С. Юрьев и др. // Неорганические материалы. — 2001. — Т. 37. — № 9. — С. 1117—1119.
25. Суздалев И. П., Суздалев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — № 3. — С. 203—240.
26. Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 11. — С. 995—1008.
27. Шоршоров М. Х. Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов. — М.: Наука, 2001. — 155 с.
28. Физика тонких пленок / Под ред. М. Х. Франкомба, Р. У. Гофмана: Пер. с англ. — М.: Мир, 1973. — 392 с.
29. *Andrivas A. P.* Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals // *Journal Physical Chemistry*. — 1996. — V. 100. — P. 13226—13239.
30. *Andrievski R. A.* New superhard materials based on nanostructured highmelting point compounds: achievements and perspectives // *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology* / Eds M. I. Baraton, I. Uvarova. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. — P. 17—32.
31. *Belaev E., Mamylov S., Lomovsky O.* Mechanochemical synthesis and properties of thermoelectric material β -FeSi₂ // *Journal of Materials Science*. — 2000. — V. 35. — P. 2029—2035.

32. *Bell A. T.* The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis // Science. — 2003. — V. 299. — P. 1688—1691.

33. *Coles G., Williams G.* Nanocrystalline materials as potential gas sensing elements // Nanostructured Sensors Other Gas Reactive Applications, April 9—14, 2000; Barga, Italy / Eds V. Provenzano, H. Hahn, M. Trudeau. — N. Y.: UEF, 2000. — P. 15.

34. Computational simulation and modeling of polymer-composite nanoparticles: new insight and directions for advanced materials / B. G. Sumpter, K. Fukui, M. D. Barnes et al. // Materials Today. — 2000. — V. 2. — N 4. — P. 3—6.

35. *Demetry Ch., Shi X.* Grain size-dependent electrical properties of rutile (TiO_2) // Solid State Ionics. — 1999. — V. 118. — P. 271—279.

36. *Efimov V. B., Mezhev-Deglin L. P.* Phonon scattering in diamond films // Physica B. — 1999. — V. 745. — P. 263—264.

37. Electrical properties of ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia ceramics / S. Jiang, W. A. Schulze, V. R. Amarakoon et al. // Journal of Materials Research. — 1997. — V. 12. — N 9. — P. 2374—2380.

38. Electrical resistivity as characterization tool for nanocrystalline metals / J. I. McGree, K. T. Aust, G. Palumbo et al. // Nanophase and Nanocomposite Materials III / Eds S. Komarneni, J. C. Parker, H. Hahn. — Warrendale: Materials Research Society, 2000. — P. 461—466.

39. Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content / A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara et al. // Acta Materialia. — 2002. — V. 50. — P. 4555—4562.

40. *Gan Y., Zhou B.* Effect of grain size on the fracture toughness of nanocrystalline FeMoSiB // Scripta Materialia. — 2001. — V. 45. — P. 625—630.

41. Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO_2 photocatalysts / L. Cao, A. Huang, F.-J. Spiess et al. // Journal of Catalysis. — 1999. — V. 188. — P. 48—57.

42. *Gertsman V. Y., Birringer R.* On the room-temperature grain growth in nanocrystalline copper // Scripta Metallurgica and Materialia. — 1994. — V. 30. — P. 577—581.

43. *Goll G., Lohneysen H.* Specific heat of nanocrystalline and colloidal noble metals at low temperatures // Nanostructured Materials. — 1995. — V. 6. — N 5—8. — P. 559—562.

44. Growth of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary eutectic with nano-sized composite for high temperature structural applications / A. Yoshikawa, J.-H. Lee, M. Nakai et al. // Thesis of the 9th Annual International Conference on Composite Engineering. — San-Diego: ICCE, 2002. — P. 877—878.

45. *Gunther B., Kumpmann A., Kunze H.-D.* Secondary recrystallization effects in nanostructured metals // Scripta Metallurgica and Materialia. — 1992. — V. 25. — P. 2699—2704.

46. *Haruta M.* Nanoparticle can open a new world of heterogeneous catalysis // Journal of Nanoparticle Research. — 2003. — V. 5. — P. 3—4.

47. *Herzer G.* Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Transaction Magnetic. — 1990. — V. 26. — P. 1397—1402.

48. High tensile ductility in a nanostructured metal / Y. Wang, M. Chen, F. Zhou et al. // *Nature*. — 2002. — V. 419. — P. 912—914.
49. Higher surface energy of free nanoparticles / K. K. Nanda, A. Maisels, F. E. Kruis et al. // *Physical Review Letters*. — 2003. — V. 91. — N 10. — P. 106102(1).
50. Hydrogen absorption of nanocrystalline palladium / T. Kuji, Y. Matysumura, H. Uchida et al. // *Journal of Alloy and Compounds*. — 2002. — V. 330—332. — P. 718—722.
51. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia / H.-S. Yang, G.-R. Bai, L. J. Thompson et al. // *Acta Materialia*. — 2002. — V. 50. — P. 2309—2317.
52. Kim D.-G., Seong T.-Y., Baik Y.-J. Effects of annealing on the microstructures and mechanical properties of TiN/AlN nanomultilayer films // *Surface and Coatings Technology*. — 2002. — V. 153. — N 1. — P. 79—83.
53. Kuntz J. D., Zhan G.-D., Mukherjee A. K. Nanocrystalline — matrix ceramic composites for improved fracture toughness // *Materials Research Society Bulletin*. — 2004. — V. 29. — N 1. — P. 22—27.
54. Liu K., Mucklich. Thermal stability of nano-RuAl produced by mechanical alloying // *Acta Materialia*. — 2001. — V. 49. — P. 395—403.
55. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys / S. X. McFadden, R. S. Mishra, R. Z. Valiev et al. // *Nature*. — 1999. — V. 398. — P. 684—686.
56. Lu K. Grain growth processes in NM studied by DSK // *Scripta Metallurgica and Materialia*. — 1991. — V. 25. — P. 2047—2052.
57. Magnetic susceptibility and low temperature specific heat of Pd nanocrystals / Y. Y. Chen, Y. D. Yao, S. U. Jen et al. // *Nanostructured Materials*. — 1995. — V. 6. — N 5—8. — P. 605—608.
58. Malow T. R., Koch C. C. Mechanical properties of nanocrystalline iron // *Acta Materialia*. — 1998. — V. 18. — P. 6459—6473.
59. Nanocrystalline Fe—Nd—B type magnet materials with enhanced remanence / A. Manaf, M. Leonovich, H. A. Davies et al. // *Materials Letters*. — 1992. — V. 13. — P. 194—198.
60. Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structure and properties? / H. Gleiter, J. Weissmuller, O. Wollersheim et al. // *Acta Materialia*. — 2001. — V. 48. — P. 737—745.
61. Nanograined Bi—Sr—Ca—Cu—O and its superconducting property / W. Zhao, H. Jin, M. Tian et al. // *Journal Applied Physics*. — 1998. — V. 66. — P. 451—454.
62. Newnham R. Size effect and nonlinear phenomena in ferroic ceramics // *Third Euro-Ceramics* / Eds P. Duran, J. Fernandes. — Faenza: Editrice Iberica, 1993. — V. 2. — P. 1—9.
63. Nitriding iron at low temperatures / W. P. Tong, N. R. Tao, Z. B. Wang et al. // *Science*. — 2003. — V. 299. — P. 686—688.
64. NMR study of the nanocrystalline Pd—H₂ system / J. W. Hanneken, D. B. Baker, M. S. Conradi et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2002. — V. 330—332. — P. 714—717.
65. Paradox of strength and ductility in metals produced by SPD / R. Z. Valiev, V. Alexandrov, T. Zhu et al. // *Journal of Materials Research*. — 2002. — V. 17. — N 1. — P. 5—8.

66. Phase transformation of nanometer size carbon particles in shocked hydrocarbons and explosives / J.A. Viecelli, S. Bastea, J.N. Glosli et al. // *Journal of Chemical Physics*. — 2001. — V. 115. — N 6. — P. 2730—2736.
67. Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO_2 films / T. Noguchi, A. Fujishima, Ph. Sawunyama et al. // *Environmental Science & Technology*. — 1998. — V. 32. — N 23. — P. 3831—3833.
68. Polotai A. V., Ragulya A. V., Skorokhod V. V. Nanocrystalline BaTiO_3 synthesis, sintering and size effect // *Science of Sintering: Current Problems and New Trends*. — Beograd: Kluwer Academic Publishers, 2003. — P. 119—125.
69. Raman and photoluminescence investigations of nanograined diamond films / E. D. Obratsova, K. G. Korotushenko, V. G. Pimenov et al. // *Nanostructured Materials*. — 1995. — V. 6. — N 5—8. — P. 827—830.
70. Schiotz J., Di Tolla F. D., Jacobson K. W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain size // *Nature*. — 1998. — V. 391. — P. 561—563.
71. Schoonman J. Nanostructured materials in solid state ionics // *Solid State Ionics*. — 2000. — V. 135. — P. 5—19.
72. Setter N., Waser R. Electroceramic materials // *Acta materialia*. — 2000. — V. 48. — N 1. — P. 151—178.
73. Sheng H. W., Hu Z. Q., Lu K. Melting process of nanosized In particles embedded in Al matrix // *Journal Materials Research*. — 1996. — V. 11. — P. 2841—2851.
74. Size dependence of structural metastability in semiconductor nano crystals / Ch.-Ch. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson et al. // *Science*. — 1997. — V. 276. — P. 398—401.
75. Sun N. X., Lu K. Heat-capacity comparison among the nanocrystalline amorphous and coarse-grained polycrystalline in Se // *Physical Review B*. — 1996. — V. 54. — P. 6058—6061.
76. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties / M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli et al. // *Physical Review Letters*. — 2000. — V. 84. — N 24. — P. 5552—5555.
77. The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel / R. Rofagha R. Langer, A. El-Sherik et al. // *Scripta Metallurgica and Materialia*. — 1991. — V. 25. — P. 2867—2872.
78. Tschope A., Birringer R. Thermodynamics of nanocrystalline platinum / *Acta Metallurgica and Materialia*. — 1993. — V. 41. — N 9. — P. 2791—2796.
79. Unruh K. M., Chien C. L. Magnetic and electron transport properties of granular films // *Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications* / Ed A. S. Edelstein, R. C. Camarata. — Bristol: Institute of Physics Publishing 1998. — P. 347—374.
80. Wassermann B., Rieder K.-H. High frequency surface vibrational mode and relaxation of MgO nanocrystals // *Physical Review Letters*. — 2002. — V. 88. — N 4. — P. 045501(1)—045501(4).
81. Weissmuller J. Grain boundaries and their impact on thermodynamic equilibrium // *Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys: Structure Properties and Modelling* / Eds A. Dinesen, M. Eldrup, D. J. Jensen et al. — Roskilde: Riso National Laboratory, 2001. — P. 155—176.
82. Weissmuller J. Thermodynamics of nanocrystalline solids / *Nanocrystalline Metals and Oxides: Selected Properties and Applications*

Eds P. Knauth, J. Schoonman. — Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001. — P. 1—39.

83. *Ying J. Y., Tschope A., Levin D.* Synergetic effect and catalytic properties tailored by nanostructure processing // *Nanostructured Materials*. — 1995. — V. 6. — N 1—4. — P. 237—246.

84. *Zaluski L., Tessier P., Ryan D. H.* Amorphous and nanophase Fe—Ti prepared by ball milling // *Journal of Materials Research*. — 1993. — V. 8. — P. 3059—3068.

85. *Zhao Y. H., Lu K.* Grain size dependence of thermal properties of nanocrystalline Se studied by means of X-ray diffraction // *Physical Review B*. — 1997. — V. 56. — P. 14330—14337.

ГЛАВА 4

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

4.1. Общая характеристика

Структура и соответственно свойства наноматериалов формируются на стадии их изготовления. Вполне очевидно значение технологии как основы для обеспечения стабильных и оптимальных эксплуатационных характеристик наноматериалов; это важно также с точки зрения их экономичности. В настоящее время технологией наноматериалов занимаются как производственные, так и исследовательские организации. В этой связи представляют интерес данные крупной информационной международной фирмы «Cientifica» (2003 г.), обобщившей мировой опыт, свидетельствующий о том, что среди организаций, занимающихся нанотехнологией (всего анализировалось 1250 объектов), основную долю составляют небольшие и начинающие работать в этой области компании (40 %), а также университеты и исследовательские институты (32 %); на долю крупных компаний и дочерних фирм приходится соответственно 10 и 7 %; другие организации (посреднические, информационные и т. д.) составляют 12 %. Эти показатели типичны для многих стран Европы, Азии и Северной Америки. В период перехода от этапа исследований к этапу коммерческого использования расходы и их риск достаточно велики, а возможные прибыли неопределенны. Поэтому доля крупных компаний относительно невелика, но постепенно увеличивается. В качестве примера отметим относительно крупную фирму-производителя — японскую компанию «Frontier Carbon Corporation», специализирующуюся на выпуске фуллеренов (см. подразд. 4.4), капитал которой составляет примерно 40 млн долл. США. По большим компаниям лидирует Азия, по небольшим фирмам — Северная Америка; в Европе ведущее положение занимают исследовательские организации. Указанные выше данные включают лишь 9 организаций (5 фирм и 4 научно-исследовательских института), специализирующихся в области нанотехнологии в нашей стране, что является явно заниженным. Для сравнения отметим, что в США анализировались 534 организации (430 фирм и 104 университета), в Японии — 198 (соответственно 110 и 88), в ФРГ — 129 (94 и 35), в Великобритании — 85 (48 и 37), во Франции — 33 (19 и 14), в Китае — 32 (20 и 12),

в Австралии и Израиле — по 18 (соответственно 11 и 7, 14 и 4). (Всего были рассмотрены более 20 стран.)

Для технологии наноматериалов в соответствии с многообразием последних характерно сочетание, с одной стороны, металлургических, физических, химических и биологических методов, а с другой стороны, традиционных и принципиально новых приемов. Так, если подавляющее большинство методов получения консолидированных наноматериалов (см. табл. 2.2) достаточно традиционны, то такие операции, как изготовление, например, «квантовых загонов» с помощью сканирующего туннельного микроскопа (см. рис. 2.9), формирование квантовых точек самосборкой атомов, получение ДНК-наноккомпозитов (см. рис. 2.19) или использование ионно-трековой технологии для создания пористых структур в полимерных материалах основаны на принципиально иных технологических приемах.

На рис. 4.1 показано изображение пирамиды (квантовой точки) из атомов германия на поверхности кремния, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Такая фигура образуется в течение нескольких секунд из осажденных атомов германия, как только их число превысит некоторое критическое значение и начнется взаимодействие со спонтанным формированием пирамид (длина основания 10 нм, высота 1,5 нм).

Весьма разнообразны и методы молекулярной биотехнологии, описанию которых посвящен, например, учебник [13]. Все это усложняет изложение основ технологии наноматериалов, учитывая и то, что многие технологические подробности («ноу-хау») авторы описывают только в общих чертах, а зачастую сообщение

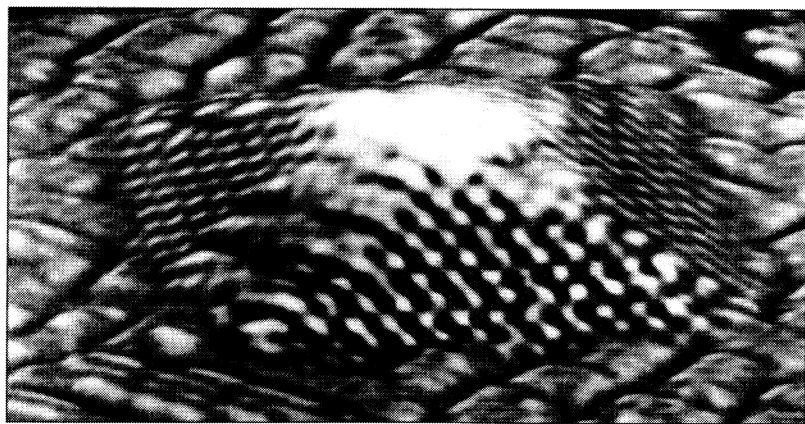


Рис. 4.1. Изображение квантовой точки, образованной самосборкой атомов германия на поверхности кремния, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа

носит рекламный характер. Далее проанализированы лишь основные и наиболее характерные технологические приемы, детали которых можно найти в монографиях [1, 4—7, 13, 16, 18, 23] и обзорах [2, 3, 8, 15, 17, 21, 24, 29, 30, 35].

4.2. Технология консолидированных материалов

Порошковые технологии. Общеизвестны ресурсо- и энергосберегающие, а также высокоэкологичные особенности порошковых технологий, что делает их весьма распространенными в современном производстве [1]. Под порошком понимают совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел (или их агрегатов) небольших размеров — от нескольких нанометров до тысячи микрон. Применительно к изготовлению наноматериалов в качестве исходного сырья используют ультрадисперсные порошки, т.е. частицы размером не более 100 нм, а также более крупные порошки, полученные в условиях интенсивного измельчения и состоящие из мелких кристаллитов размером, подобным указанным выше.

Последующие операции порошковой технологии — прессование, спекание, горячее прессование и т.п. — призваны обеспечить получение образца (изделия) заданных форм и размеров с соответствующей структурой и свойствами. Совокупность этих операций часто называют, по предложению М. Ю. Бальшина, консолидацией. Применительно к наноматериалам консолидация должна обеспечить, с одной стороны, практически полное уплотнение (т.е. отсутствие в структуре макро- и микропор), а с другой стороны, сохранить наноструктуру, связанную с исходными размерами ультрадисперсного порошка (т.е. размер зерен в спеченных материалах должен быть как можно меньше и во всяком случае менее 100 нм).

Методы получения порошков для изготовления наноматериалов весьма разнообразны; их условно можно разделить на химические и физические, основные из которых с указанием наиболее характерных ультрадисперсных порошков приведены в табл. 4.1.

Разделение на химические и физические методы весьма условно. Так, химические реакции играют большую роль, например, при испарении в среде реакционных газов. В то же время многие химические методы основаны на физических явлениях (низкотемпературная плазма, лазерное излучение и др.). Химические методы, как правило, более универсальны и более производительны, но управление размерами, составом и формой частиц легче осуществляется при использовании физических методов, особенно конденсационных. Рассмотрим некоторые из методов получения ультрадисперсных порошков.

**Основные методы получения порошков для изготовления
наноматериалов**

Метод	Вариант метода	Материалы
<i>Физические методы</i>		
Испарение и конденсация	В вакууме или в инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC
	В реакционном газе	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Высокоэнергетическое разрушение	Измельчение	Fe—Cr, Be, Al ₂ O ₃ , TiC, Si ₃ N ₄ , NiAl, TiAl, AlN
	Детонационная обработка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Электрический взрыв	Al, Cd, Al ₂ O ₃ , TiO ₂
<i>Химические методы</i>		
Синтез	Плазмохимический	TiC, TiN, Ti(C,N), VN, AlN, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, W
	Лазерный	Si ₃ N ₄ , SiC, Si ₃ N ₄ —SiC
	Термический	Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC—Co
	Самораспространяющийся высокотемпературный	SiC, MoSi ₂ , AlN, TaC
	Механохимический	TiC, TiN, NiAl, TiB ₂ , Fe—Cu, W—Cu
	Электрохимический	WC, CeO ₂ , ZrO ₂ , WB ₄
	Растворный	Mo ₂ C, BN, TiB ₂ , SiC
	Криохимический	Ag, Pb, Mg, Cd
Термическое разложение	Конденсированные прекурсоры	Fe, Ni, Co, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, AlN, ZrO ₂ , NbN
	Газообразные прекурсоры	TiB ₂ , ZrB ₂ , BN

Конденсационный метод. Этот метод известен давно и в теоретическом плане изучен в наибольшей степени. Различают гомогенное и гетерогенное зарождение зародышей (кластеров). В первом случае зародыш возникает флуктуационно и изменение свободной энергии Гиббса составляет

$$\Delta G = -4\pi r^3 \Delta\mu / (3\Omega) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (4.1)$$

где r — радиус зародыша; Ω — атомный (молекулярный) объем; σ — поверхностная энергия; $\Delta\mu = k_B T \ln(p/p_0)$ — изменение химического потенциала при образовании зародыша конденсацией из пара; k_B — постоянная Больцмана; T — температура; p, p_0 — давление пара в системе и равновесное давление соответственно.

Первое слагаемое в выражении (4.1) отражает энергетический выигрыш при образовании зародыша; второе — увеличение энергии в результате образования межфазной поверхности. Минимизация выражения (4.1) ($\partial(\Delta G)/\partial r = 0$) позволяет оценить радиус критического зародыша

$$r_{кр} = 2\Omega\sigma/\Delta\mu. \quad (4.2)$$

При $r < r_{кр}$ образование зародышей термодинамически невыгодно. Подстановка $\Delta\mu$ в это выражение приводит к известной формуле Гиббса — Томпсона (см. также выражение (2.5)), отражающей влияние размера частиц на давление пара:

$$p = p_0 \exp[2\sigma\Omega/(k_B T r)]. \quad (4.3)$$

Анализ выражений (4.1) и (4.2) позволяет сделать вывод, что, изменяя пересыщение системы (увеличивая или снижая давление пара, например варьируя температуру процесса), можно регулировать значение $r_{кр}$ и добиваться нужного размера частиц получаемых порошков. Проводя испарение в нейтральных средах и вводя в пространство испарения посторонние поверхности, можно провоцировать гетерогенное зародышеобразование, для которого высота потенциального барьера образования критического зародыша гораздо ниже по сравнению с объемной гомогенной конденсацией. Таким образом, существуют, по крайней мере, два необходимых и достаточных условия получения ультрадисперсных порошков конденсационными методами — большое пересыщение и присутствие в конденсируемом паре молекул нейтрального газа.

Наночастицы могут быть изготовлены и путем кристаллизации из эмульсий. Но основной недостаток «мокрых» методов синтеза — это образование крупных агрегатов в процессе получения. Во избежание агломерирования осаждение проводят в гетерогенных средах, используя стабилизацию поверхностно-активными веществами полимерного типа, с помощью которых удастся, например, получать частицы ZrO_2 размером менее 10 нм [41]. Условия равновесия при кристаллизации наночастиц из пересыщенных растворов солей, находящихся в ограниченных малых объемах (т. е. в своеобразных нанореакторах), рассмотрены в работе [9].

Лабораторная установка для получения металлических ультрадисперсных порошков была разработана в Институте химической физики Академии наук СССР в 1960-е гг. [11]. Капля расплавлен-

ного металла, висящая в индукционном поле, обдувается потоком высокочистого аргона, выносящего сконденсировавшиеся наночастицы в специальный порошок сборник, разгрузка которого осуществляется в контролируемой безокислительной атмосфере. Последующее хранение порошков и соответствующие технологические операции проводятся также в аргоне.

Конденсационный метод был использован в установке Глейтера (рис. 4.2), в которой получение ультрадисперсного порошка в атмосфере разреженного инертного газа совмещается с вакуумным прессованием. Конденсируемые на поверхности охлаждаемого вращающегося цилиндра наночастицы снимаются специальным скребком и собираются в пресс-форме 2 предварительного прессования (давление до 1 ГПа), а затем в специальной пресс-форме 1 проводится компактирование при более высоких (до 3—5 ГПа) давлениях.

Производительность установки Глейтера невелика, она лимитируется преимущественно невысокими скоростями испарения. На рис. 4.3 показана схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов и других соединений (нитридов, карбидов и т. д.) методом конденсации с использованием в качестве прекурсоров (исходных веществ) металлоорганических соединений. Малопродуктивное испарение твердых объектов заменяется в данном случае разложением термически малопрочных металлоорганических соединений типа тетраизопропилтитана или тетра-*трет*-бутилциркония. В качестве испарителя здесь используется обогреваемый трубчатый реактор, в который подается газовая смесь прекурсора и нейтрального газа (носителя) и в котором происходит гетерогенное образование наночастиц. Эта смесь из испарителя выносится в рабочую камеру и конденсируется на вращающемся охлаждаемом цилиндре, откуда счищается скребком в специальный коллектор. Установки такого типа используются в промышленном масштабе (например, американской фирмой «Nanophase Technologies Corporation» и др.) для получения ультрадисперсных

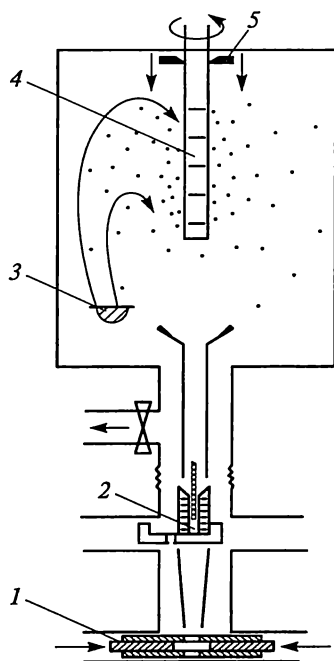


Рис. 4.2. Схема установки Глейтера:

1 — узел компактирования при высоком давлении; 2 — узел предварительного прессования; 3 — испаритель; 4 — вращающийся коллектор, охлаждаемый жидким азотом; 5 — скребок

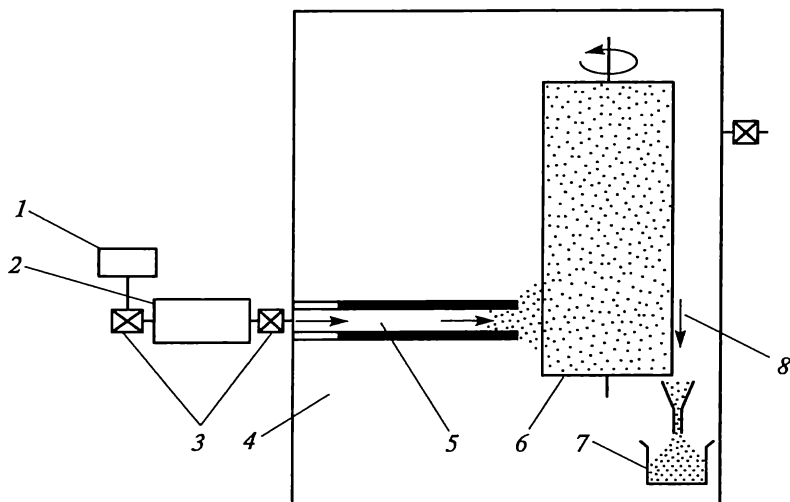


Рис. 4.3. Схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов:

1 — подвод газа-носителя; 2 — источник прекурсора; 3 — регулирующие клапаны; 4 — рабочая камера (давление газа 1—50 Па); 5 — нагреваемый трубчатый реактор; 6 — охлаждаемый вращающийся цилиндр; 7 — коллектор; 8 — скребок

порошков Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , Y_2O_3 и ZrO_2 с производительностью примерно до 20 г/ч. Эта производительность определяется в основном требуемыми размерами ультрадисперсных порошков.

Конденсационные методы, в принципе, обеспечивают изготовление ультрадисперсных порошков с размером частиц до нескольких нанометров, но длительность процесса получения таких объектов (и соответственно стоимость) довольно велика. По желанию потребителей на поверхность порошка можно нанести тонкие полимерные пленки, предотвращающие агломерацию и коррозионное воздействие.

Высокоэнергетическое измельчение. Механохимический синтез. Измельчение — это типичный пример технологий типа «сверху—вниз». Измельчение в мельницах, дезинтеграторах, атриторах и других диспергирующих установках происходит за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий. На рис. 4.4 показаны схема атритора, в котором за счет вращения измельчаемой шихты и шаров совмещаются ударное и истирающее воздействия, и схема вибрационной мельницы, конструкция которой обеспечивает высокую скорость движения шаров и частоту ударов. Для провоцирования разрушения измельчение часто проводится в

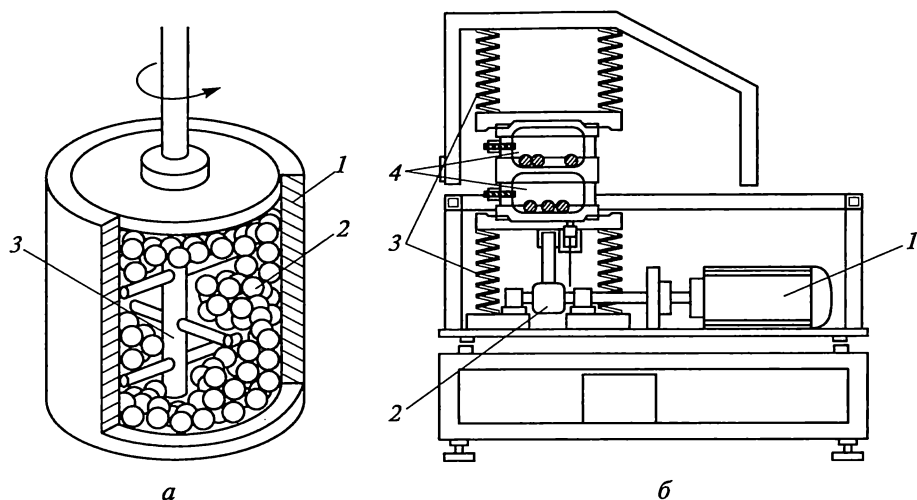


Рис. 4.4. Схема установок для измельчения:

а — атритор (1 — корпус, 2 — шары, 3 — вращающаяся крыльчатка); *б* — вибрационная мельница (1 — двигатель, 2 — вибратор, 3 — пружины, 4 — барабаны с шарами и измельчаемой шихтой)

условиях низких температур. На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживается в интервале от 5 : 1 до 40 : 1.

Кинетика диспергирования может быть описана выражением, полученным на основе анализа данных об энергозатратах на измельчение двух частиц:

$$S = S_m - (S_m - S_0)\exp(-k_0 W), \quad (4.4)$$

где S , S_m , S_0 — соответственно текущая, максимальная и начальная удельная поверхность измельчаемого порошка; k_0 — константа скорости измельчения; W — энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого тела (работа разрушения), пропорциональная затраченному времени.

В ряде случаев выражение (4.4) соответствует опытным данным по измельчению порошков тугоплавких соединений в шаровых и вибрационных мельницах. Однако явления агрегации частиц при измельчении и химические реакции часто осложняют диспергирование и делают его неоднозначным для прогнозирования.

На рис. 4.5 показана кинетика изменения удельной поверхности, размера кристаллитов (блоков) и микродеформации кристаллической решетки (упругие микроискажения) при виброизмельчении порошков никеля, вольфрама, карбидов циркония и ниобия в бензоле. Если кинетика изменения структурных пара-

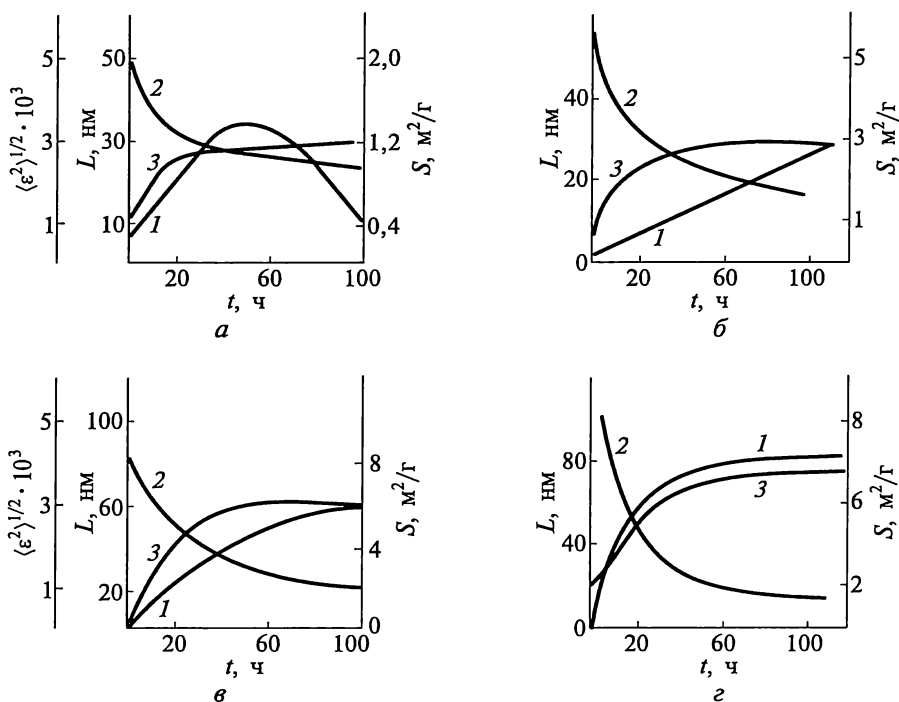


Рис. 4.5. Кинетика изменения удельной поверхности S (1), размера кристаллитов L (2) и микродеформации решетки ϵ (3) при виброизмельчении порошков никеля (а), вольфрама (б), карбида циркония ZrC (в) и карбида ниобия NbC (г) [1]

метров этих объектов имеет много общего и предельные значения размеров кристаллитов и микродеформаций примерно одинаковые, то закономерности собственно диспергирования никеля, вольфрама и карбидов существенно неодинаковы. При длительном измельчении порошков никеля наблюдается немонотонное изменение удельной поверхности — ее уменьшение вследствие агрегации частиц. Для вольфрама и карбида циркония увеличение удельной поверхности во времени описывается линейным законом; для карбида ниобия наблюдается затухание скорости диспергирования.

Обеспечивая, в принципе, приемлемую производительность, измельчение, однако, не приводит к получению очень тонких порошков, поскольку существует некоторый предел измельчения, отвечающий достижению своеобразного равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией. Даже при измельчении хрупких материалов размер получаемых частиц обычно не ниже примерно 100 нм; частицы состоят из кристаллитов размером не менее 10—20 нм. Следует считаться и с тем, что в процес-

се измельчения практически всегда происходит загрязнение продукта материалом шаров и футеровки, а также кислородом.

В практике получения наноматериалов установки типа изображенных на рис. 4.4 часто используются для операций механохимического синтеза, когда высокоэнергетическое диспергирование сочетается с образованием сплавов и соединений в результате химических реакций. Последние протекают либо за счет взаимодействия исходных порошков, либо в результате насыщения из газовой фазы, а также при различных смешанных вариантах. Образование соединений и сплавов в условиях механохимического синтеза связывают как с интенсивной генерацией новых поверхностей и глубоким перемешиванием (что обеспечивает интенсификацию диффузионных процессов), так и с разупорядочением кристаллической структуры реагентов (что является также весьма важным фактором при осуществлении процессов образования сплавов и соединений при температурах более низких, чем это необходимо для обычного синтеза). Экзотермический характер многих реакций обуславливает самопроизвольное развитие процессов, что также может оказывать влияние на протекание механохимического синтеза.

Методом механохимического синтеза получены ультрадисперсные порошки многих тугоплавких соединений (TiN , TiC , TiB_2 , ZrN , NbC и др.) и композиционных составов типа $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ (Ni , Cr), зафиксировано также образование пересыщенных твердых растворов в системах $\text{Fe}-\text{Cu}$, $\text{Fe}-\text{Ni}$, $\text{Fe}-\text{Ti}$, $\text{Fe}-\text{Al}$, $\text{W}-\text{Cu}$, $\text{Ni}-\text{Al}$ и др.

Высокоэнергетическое измельчение и механохимический синтез могут обеспечить получение ультрадисперсных порошков различного состава в широких масштабах, но чистота получаемых продуктов не всегда бывает высокой и минимальный размер частиц (кристаллитов) также ограничен.

Плазмохимический синтез [24]. Синтез в низкотемпературной плазме осуществляют при высоких температурах (до 6000—8000 К), что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакций и конденсационных процессов. Используются как дуговые плазмотроны, так и высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы. Дуговые аппараты более производительны и доступны, однако СВЧ-установки обеспечивают получение более тонких и более чистых порошков. Схема такой установки приведена на рис. 4.6. В качестве исходных продуктов для плазмохимического синтеза используются хлориды металлов, металлические порошки, кремний- и металлоорганические соединения. СВЧ-установки типа изображенной на рис. 4.6 и плазмохимические порошки нитридов, оксидов и других соединений изготавливаются фирмой ЗАО «Наноматериалы» (Черноголовка, Московская область).

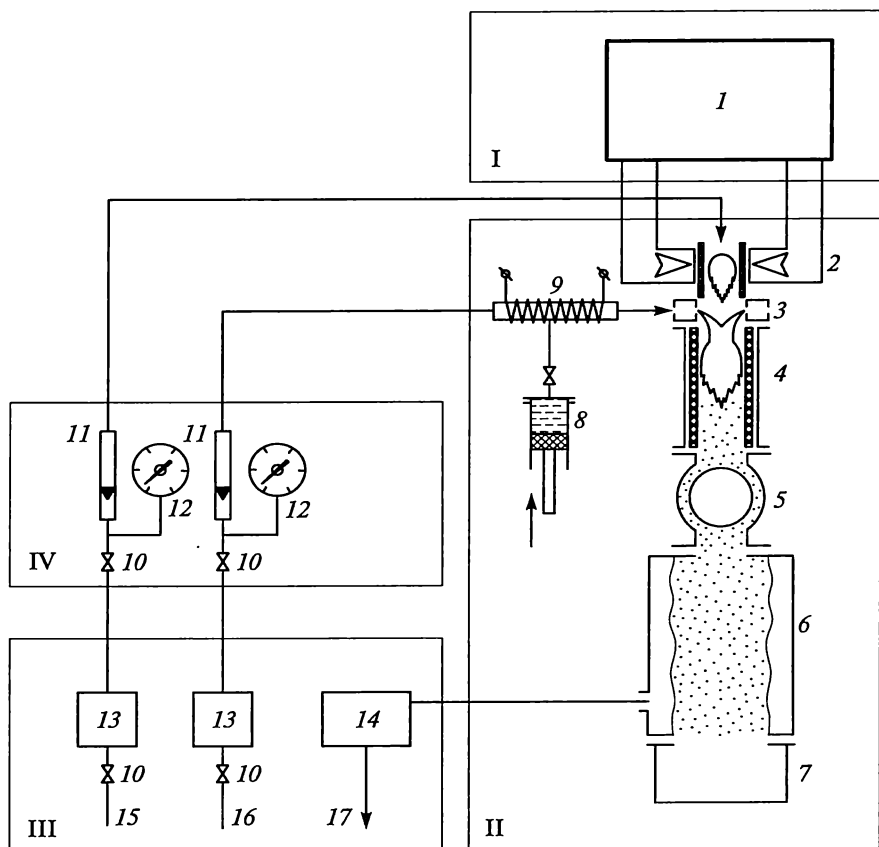


Рис. 4.6. Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза [24]:

I — силовое оборудование (1 — микроволновый генератор); II — основное технологическое оборудование (2 — плазмотрон, 3 — устройство ввода реагентов, 4 — реактор, 5 — теплообменник, 6 — фильтр, 7 — сборник порошка, 8 — дозатор реагентов, 9 — испаритель); III, IV — соответственно вспомогательное технологическое оборудование и блок управления (10 — вентили, 11 — ротаметры, 12 — манометры, 13 — система очистки газов, 14 — скруббер, 15 — ввод плазмообразующего газа, 16 — ввод газа-носителя, 17 — вывод газов)

Плазмохимическая технология обеспечивает масштабное получение ультрадисперсных порошков тугоплавких металлов (W, Mo), соединений (TiN , AlN , Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ и др.), а также композиционных объектов типа $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$, $\text{TiB}_2 + \text{TiN}$ и др. В силу особенностей плазмохимического синтеза (неизотермичность процесса, возможность коагуляции частиц и др.) распределение получаемых частиц по размерам в большинстве случаев достаточно широкое.

Синтез в условиях ультразвукового воздействия [38]. Этот метод известен как сонохимический синтез, в основе которого лежит эффект кавитации микроскопических пузырьков. При кавитации, как известно, в малом объеме развиваются аномально высокое давление (до $50 - 100 \text{ МН/м}^2$) и высокая температура (до 3000 К и выше), а также достигаются огромные скорости нагрева и охлаждения (до 10^{10} К/с). В условиях кавитации пузырек становится как бы нанореактором. С использованием экстремальных условий внутри кавитационных пузырьков получено много нанокристаллических (аморфных) металлов, сплавов и тугоплавких соединений (например, наночастицы Fe, Ni и Co и их сплавов из карбонидов, коллоиды золота и меди, наноксид Zr и др.).

Электрический взрыв проволок [15]. Уже давно было замечено, что при пропускании через относительно тонкие проволочки импульсов тока плотностью $10^4 - 10^6 \text{ А/мм}^2$ происходит взрывное испарение металла с конденсацией его паров в виде частиц различной дисперсности. В зависимости от окружающей среды может происходить образование металлических частиц (инертные среды) или оксидных (нитридных) порошков (окислительные или азотные среды). Требуемый размер частиц и производительность процесса регулируются параметрами разрядного контура и диаметром используемой проволоки. Форма наночастиц преимущественно сферическая, распределение частиц по размерам нормально-логарифмическое, но достаточно широкое. Для наночастиц размером $50 - 100 \text{ нм}$ таких металлов, как Al, Cu, Fe и Ni производительность установки составляет $50 - 200 \text{ г/ч}$ при энергозатратах до $25 - 50 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$. Нанопорошки оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgAl_2O_4 и др.) также могут быть изготовлены, причем после седиментационной обработки размер частиц может быть весьма малым ($20 - 30 \text{ нм}$).

Рассмотренные выше в общем виде некоторые из методов получения нанопорошков, конечно, нуждаются в детализации. Выбор оптимального метода должен основываться на требованиях, предъявляемых к нанопорошку и наноматериалу, с учетом экономических и экологических соображений.

Методы консолидации. Практически все известные в порошковой технологии методы: прессование и спекание, различные варианты горячего прессования, горячее экструдирование и т.д. — применимы и к ультрадисперсным порошкам. В установках типа изображенной на рис. 4.2, несмотря на использование довольно высоких давлений прессования (до $2 - 5 \text{ ГПа}$) даже в вакуумных условиях и при небольшой высоте образцов (до 1 мм), удается получить образцы пористостью не менее $10 - 15 \%$. Для ультрадисперсных порошков характерна низкая уплотняемость при прессовании в силу значительного влияния характеристик трения между частицами. В технологии прессования нанопорошков при комнат-

Относительная плотность брикетов, спрессованных из порошков Ni и Si₃N₄ различной дисперсности при давлении 1 ГПа [1]

Размер частиц, мкм	Обычное прессование		Гидростатическое прессование	
	Ni	Si ₃ N ₄	Ni	Si ₃ N ₄
50	0,82	—	0,86	—
5	0,73	—	0,77	—
1,1	—	0,64	—	0,69
0,05	0,58	0,54	0,68	0,60
0,015—0,017	0,49	0,47	0,61	0,50

ных температурах эффективно применение ультразвуковых колебаний, которые уменьшают упругое последствие после снятия нагрузки при прессовании и несколько повышают относительную плотность спрессованных изделий, расширяя возможности их изготовления в виде втулок и других форм [26].

В табл. 4.2 приведены данные об относительной плотности брикетов Ni и Si₃N₄ из порошков различной дисперсности, спрессованных при давлении 1 ГПа.

Как видно, переход к ультрадисперсным порошкам оказывает влияние на уплотнение, особенно в случае обычного прессования, когда роль трения порошков о стенки пресс-формы весьма значительна. Интересно также, что порошки пластичного никеля и хрупкого нитрида кремния, несмотря на значительные различия в физико-механических свойствах, в ультрадисперсном состоянии прессуются практически одинаково.

Для устранения остаточной пористости необходима термическая обработка спрессованных образцов — спекание. Однако применительно к изготовлению наноматериалов обычные режимы спекания порошковых объектов не позволяют сохранить исходную наноструктуру. Процессы роста зерен (рекристаллизация) и уплотнения при спекании (усадка), являясь диффузионно-контролируемыми, идут параллельно, накладываясь друг на друга, и совместить высокую скорость уплотнения с предотвращением рекристаллизации нелегко.

Таким образом, использование высокоэнергетических методов консолидации, предполагающих применение высоких статических и динамических давлений и умеренных температур, позволяет в известной степени задержать рост зерен.

На рис. 4.7 показано влияние температуры обработки на относительную плотность ультрадисперсного порошка TiN (начальный средний размер частиц около 60 нм) в случае обычного спекания

и спекания под давлением 4 и 7,7 ГПа. В последнем случае удастся получить образцы с низкой остаточной пористостью ($< 3-5\%$) и сохранить наноструктуру (см. рис. 2.1, в), тогда как обычное спекание без приложения высоких давлений либо сопровождается недостаточным уплотнением (остаточная пористость $> 10-12\%$), либо требует более высоких температур спекания, что приводит к значительной рекристаллизации и исчезновению наноструктуры.

Обычные режимы прессования и спекания ультрадисперсных порошков могут использоваться для получения наноструктурных пористых полуфабрикатов, подвергаемых затем для полной консолидации операциям обработки давлением. Так, медные порошки, полученные конденсационным методом, с размером частиц ~ 35 нм с оксидной (Cu_2O) пленкой толщиной 3,5 нм после прессования при давлении 400 МПа и неизотермического спекания в водороде до 230°C (скорость нагрева $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$) приобретали относительную плотность 90 % с размером зерна 50 нм [28]. Последующая гидростатическая экструзия приводила к получению беспористых макрообразцов, обладающих высокой прочностью и пластичностью (предел текучести при сжатии 605 МПа, относительное удлинение 18 %).

Задержать рост зерен при обычном спекании можно, используя специальные неизотермические режимы нагрева. В этом случае удастся за счет конкуренции механизмов усадки и роста зерен оптимизировать процессы уплотнения, исключив в значительной степени рекристаллизационные явления [23]. Электроразрядное спекание (*spark plasma sintering*), осуществляемое пропусканием тока через спекаемый образец, и горячая обработка давлением порошковых объектов (например,ковка или экструзия) могут также способствовать торможению рекристаллизации и использоваться для получения наноматериалов. Спекание керамических наноматериалов в условиях микроволнового нагрева, приводящего к равномерному распределению температуры по сечению образцов, также способствует сохранению наноструктуры. Однако размер кристаллитов в перечисленных вариантах консолидации обычно на уровне верхнего предела размера зерен наноструктуры, т. е. обычно не ниже 50—100 нм. Различные методы консоли-

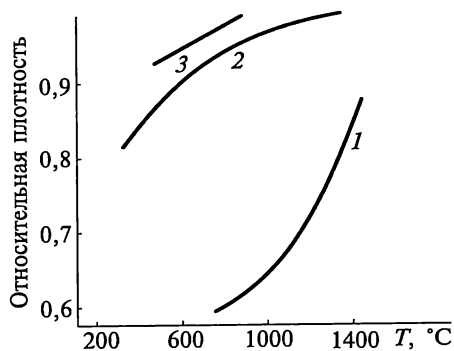


Рис. 4.7. Зависимость от температуры относительной плотности ультрадисперсного порошка TiN, полученного обычным спеканием (1), а также спеканием под давлением 4 (2), 7,7 (3) ГПа [25]

дации порошковых наноматериалов рассмотрены в монографии [23] и обзоре [33].

Интенсивная пластическая деформация. Формирование наноструктуры массивных металлических образцов может быть осуществлено методом интенсивной пластической деформации. За счет больших деформаций, достигаемых кручением при квазигидростатическом высоком давлении, равноканальным угловым прессованием и использованием других способов, образуется фрагментированная и разориентированная структура.

На рис. 4.8 показаны две схемы интенсивной пластической деформации — кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование. В случае схемы *а* дискообразный образец помещают в матрицу и сжимают вращающимся пуансоном. В физике и технике высоких давлений эта схема развивает известные идеи наковален Бриджмена. Квазигидростатическая деформация при высоких давлениях и деформация сдвигом приводят к формированию неравновесных наноструктур с большеугловыми межзеренными границами. В случае схемы *б*, принципиальные основы которой были разработаны В. М. Сегалом (Минск), образец деформируется по схеме простого сдвига и существует возможность повторного деформирования с использованием различных маршрутов (рис. 4.9). В начале 1990-х гг. Р. З. Валиев с соавт. [4] использовали обе схемы для получения наноматериалов, детально исследовав закономерности получения в связи с особенностями структуры и свойств.

При кручении под высоким давлением степень деформации обычно регулируется числом оборотов. Так, для меди, подвергнутой 2, 3 и 4 оборотам, средний размер зерен составил (162 ± 19) нм,

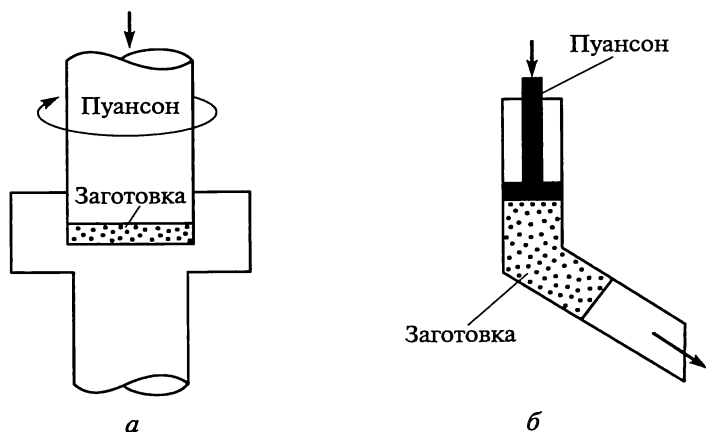
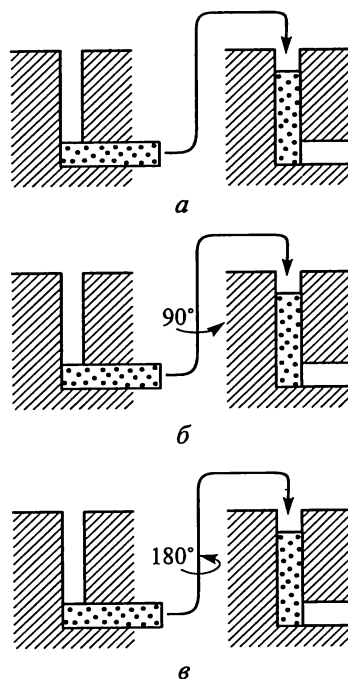


Рис. 4.8. Схемы интенсивной пластической деформации:

а — кручение под высоким давлением; *б* — равноканальное угловое прессование

Рис. 4.9. Варианты равноканального углового прессования:

а — неизменная ориентация заготовки; *б* — поворот заготовки на 90° ; *в* — поворот заготовки на 180°



(149 ± 12) нм и (85 ± 8) нм соответственно. При проведении деформирования кручением и равноканальным угловым прессованием размер зерен наноматериалов составляет около 100 нм. Достоинство метода интенсивной пластической деформации состоит в возможности получения беспористых наноматериалов, причем последние могут быть довольно значительных размеров, имея в виду возможность равноканального углового прессования.

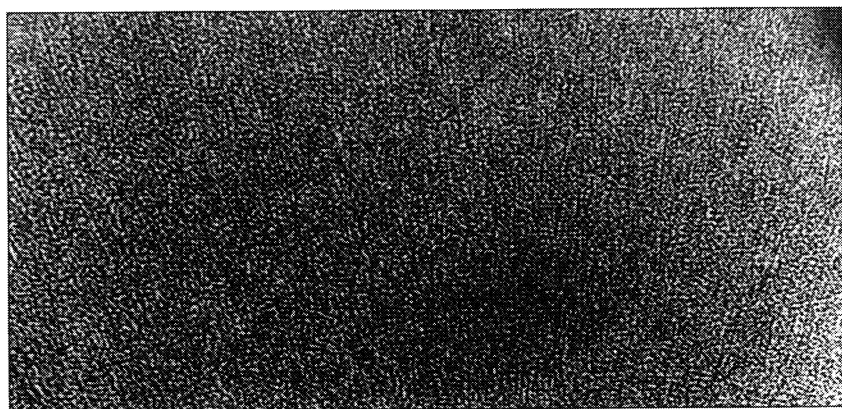
Схемы интенсивной пластической деформации могут быть использованы также для прессования металлических порошков. Металлические многослойные наноккомпозиты типа Cu—Nb и Cu—Ag изготавливаются многоступенчатой обработкой давлением (холодное волочение с экструзией, горячая прокатка или экструзия с последующими операциями холодной прокатки и др.). Толщина волокон или слоев в наноккомпозитах Cu—Nb может составлять 10—100 нм [10, 20].

Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния. Как известно, многие из элементов, металлических сплавов и соединений (например, Si, Se, сплавы Fe, Ni, Al, Zr и др.) могут находиться в аморфном состоянии, т.е. характеризуются только ближним порядком при отсутствии дальнего порядка в расположении атомов.

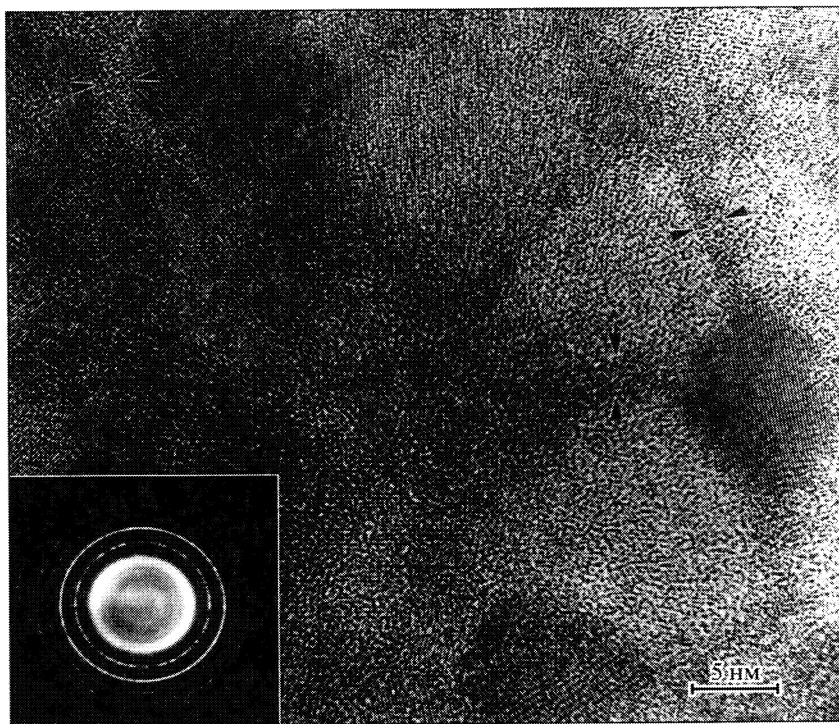
Методы получения аморфных материалов весьма разнообразны и хорошо разработаны в разных вариантах: конденсация из газовой фазы, закалка из жидкого состояния, ионная имплантация, высокоэнергетическое измельчение и др. Если аморфные материалы подвергать контролируемому рекристаллизационному отжигу, управляя процессами зарождения и роста кристаллитов, то можно получить наноматериалы с кристаллитами небольшого размера (около 10—20 нм и менее) и практически беспористые (см. микроструктуры на рис. 2.1, *е, ж, з*).

Следует также иметь в виду, что в зависимости от условий закалки из жидкого состояния можно выделить три типа наноструктур [29]:

1) полная кристаллизация непосредственно в процессе закали-
ки из расплава и образование одно- или многофазной как обыч-
ной поликристаллической структуры, так и наноструктуры;



a



в

б

Рис. 4.10. Изображения сплава Finemet, полученные в режиме прямого разрешения с помощью ПЭМ [37]:

a — аморфное состояние закаленных образцов; *б* — отжиг при температуре 500 °С в течение 1 ч; *в* — микроэлектроннограмма отожженного образца

2) кристаллизация в процессе закалки из расплава протекает не полностью и образуется аморфно-кристаллическая структура;

3) закалка из расплава приводит к образованию аморфного состояния, которое трансформируется в наноструктуру только при последующей термической обработке.

Наиболее подробно изучены материалы третьего типа, важным представителем которых является сплав Finemet (сплав Fe—Si—B с небольшими добавками Nb и Cu) — уникальный магнитомягкий материал, созданный японскими исследователями. На рис. 4.10, *а, б* приведены полученные с помощью высокоразрешающего ПЭМ изображения этого сплава в аморфном и нанокристаллическом (после отжига) состоянии. Заметно, что в аморфном состоянии (*а*) имеет место так называемый «запутанный» контраст, а в нанокристаллическом состоянии (*б*) появляется характерная для кристаллов полосчатая структура, что фиксируется также и по данным микродифракции (*в*). Стрелками обозначены границы зерен с аморфной структурой, которая также наблюдается и на отдельных участках нанокристаллического образца (см. рис. 4.10, *б*).

Для переработки аморфных порошков, получаемых, например, газовым распылением жидких расплавов, используют приемы горячей обработки давлением, как это было продемонстрировано японскими исследователями [31] на примере объемных заготовок высокопрочного сплава Al—Y—Ni—Co.

Технология пленок и покрытий. Эти методы весьма универсальны в отношении состава наноматериалов, которые могут быть изготовлены практически в беспористом состоянии в широком диапазоне размеров зерен, начиная от 1—2 нм и более. Единственное ограничение — это толщина пленок и покрытий — от нескольких долей микрона до сотен микрон. Используются как физические методы осаждения (Physical Vapor Deposition (PVD)), так и химические методы (Chemical Vapor Deposition (CVD)), а также электроосаждение и некоторые другие приемы. Разделение методов осаждения на физические и химические условно, поскольку, например, многие физические приемы включают химические реакции, а химические методы стимулируются физическими воздействиями. О механизмах роста пленок см. подробно подразд. 4.3.

В табл. 4.3 приведены основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов) [3]. Возбуждение дугового разряда в азотной или углеродсодержащей атмосфере — один из наиболее распространенных вариантов технологии ионного осаждения; в качестве источника ионов металлов используют металлические катоды. Электродуговое испарение весьма производительное, но сопровождается образованием металлической капельной фазы, освобождение от которой требует специальных конструктивных мер. Этого

**Основные методы получения наноструктурных пленок
на основе тугоплавких соединений**

Метод	Вариант метода	Соединение
<i>Физические методы</i>		
Термическое испарение	Активированное реактивное испарение	Нитриды и карбиды
	Электронно-лучевой нагрев	Бориды и карбиды
	Лазерная обработка	Нитриды и карбиды
Ионное осаждение	Ионно-дуговое распыление	Нитриды и карбиды
	Магнетронное распыление	Нитриды, карбиды, бориды
	Ионно-лучевая обработка; имплантация	Нитриды и бориды
<i>Химические методы</i>		
Осаждение из газовой фазы	Плазмосопроводяемые и плазмоактивируемые CVD-процессы	Нитриды, карбиды, бориды
	Электронный циклотронный резонанс	То же
Термическое разложение	Газообразные и конденсированные прекурсоры	Нитриды и бориды

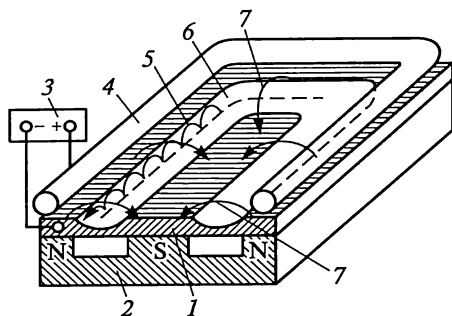
недостатка лишен магнетронный вариант ионно-плазменного осаждения, в котором мишень (катод) распыляется за счет бомбардировки ионами плазмы газового разряда низкого давления, которая формируется между катодом и анодом. Поперечное постоянное магнитное поле локализует плазму у распыляемой поверхности мишени и повышает эффективность распыления.

На рис. 4.11 показана схема магнетронного распыления с мишенью прямоугольной формы, на поверхности которой в районе выхода и входа магнитных силовых линий возникает «дорожка распыления». Напыляемые подложки (на схеме не показаны) расположены над мишенью и для достижения равномерности пленок по составу и структуре подвергаются вращению.

Магнетронное напыление весьма универсально, его можно применять не только для металлических, но и для неметаллических мишеней (и, следовательно, для получения соответствующих пленок). При магнетронном напылении температуры подложек невелики (менее 100—200 °С), что расширяет возможности

Рис. 4.11. Схема установки магнетронного распыления:

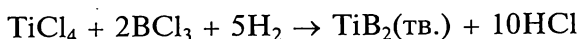
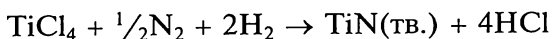
1 — катод-мишень; 2 — постоянный магнит; 3 — источник питания; 4 — анод; 5 — траектории движения электронов; 6 — зона (дорожка) распыления; 7 — силовые линии напряженности магнитного поля



получения наноструктурных пленок с небольшим размером зерен и аморфных пленок. Однако скорости напыления в несколько раз ниже, чем в случае дуговых методов.

При ионно-лучевой обработке выбивание атомов мишени происходит за счет бомбардировки ее поверхности ионными пучками. На рис. 4.12 приведена схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок. Металлические ионы образуются при бомбардировке металлической мишени ионами инертных газов или азота из источника 3, а источник 2 используется для бомбардировки непосредственно пленки (в случае ионов азота пленки синтезируемых нитридов могут быть сверхстехиометричными).

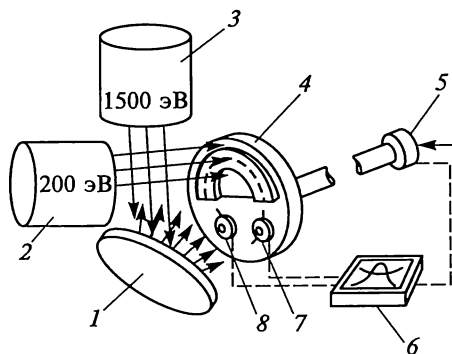
Традиционная CVD-технология связана с высокотемпературными газовыми реакциями типа



Эти реакции записаны в конечной форме, на самом деле они многостадийны и, кроме того, наличие практически всегда приме-

Рис. 4.12. Схема установки бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок [3]:

1 — мишень (Ti, Zr, Hf); 2 — источник ионов аргона, ксенона, неона или азота для подложки; 3 — источник тех же ионов для мишени; 4 — подложка; 5 — механизм вращения; 6 — фиксатор координат; 7 — счетчик плотности тока; 8 — счетчик скорости осаждения



сей кислорода также осложняет их протекание. В методах CVD температурный интервал осаждения составляет обычно 900—1100 °С и формирование наноструктур затруднительно. Специальные методы образования двухфазных композиций и применение плазмы для активирования химических реакций могут способствовать получению наноматериалов, как, например, в случае высокотвердых покрытий типа $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN}$ [40].

Применительно к некоторым металлам и сплавам (Ni, Cu, Ni—P, Ni—Mo, Ni—W и др.) для получения наноматериалов оказался весьма эффективным метод импульсного электроосаждения, когда реализуется высокая скорость зарождения кристаллитов и за счет адсорбционно-десорбционных ингибирующих процессов обеспечивается их низкая скорость роста. Канадская фирма «Ontario Hydro Technologies» освоила промышленный выпуск слоев толщиной 1—100 мкм и небольших по толщине (100 мкм—2 мм) изделий, получаемых импульсным электроосаждением для различных приложений. В табл. 3.11 приводились сведения о физико-механических свойствах никелевых наноструктурных лент, полученных импульсным электроосаждением.

Получает распространение метод газотермического напыления наноструктурных покрытий [34]. В качестве сырья используются различные оксидные ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ и др.) и карбидные (WC—Co , $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ni}$ и др.) композиционные нанопорошки. Схема установки для газотермического напыления твердосплавных порошков с использованием кислород-углеводородных газовых смесей показана на рис. 4.13. Перед напылением исходные порошки обрабатывают в высокоэнергетических измельчающих агрегатах, а затем для улучшения сыпучести подвергают агломерации (смешиванию с пластификатором и обкатке). В результате получают округлые частицы размером

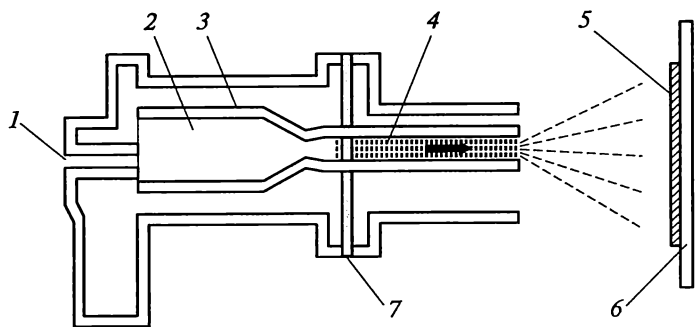


Рис. 4.13. Схема установки газотермического напыления:

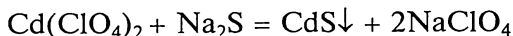
1 — ввод газовых смесей; 2 — смеситель; 3 — система охлаждения; 4 — плазменный ствол; 5 — покрытие; 6 — подложка; 7 — ввод порошка

10—50 мкм. Последняя операция обеспечивает достаточную скорость поступления агломерированных сфероидов в плазменную струю. Хотя температура последней достаточно высокая (примерно 3000 К и выше), но высокие скорости газового потока (около 2000 м/с) приводят к кратковременному пребыванию наноструктурных частиц в высокотемпературном интервале. Размер нанокристаллитов обычно увеличивается от 30—40 нм до 200 нм, но показатели твердости и износостойкости таких покрытий превосходят таковые для обычных покрытий в 1,3—2 раза.

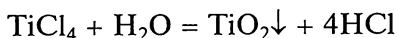
Ионно-плазменная обработка поверхности, включая имплантацию, используется применительно к самым различным материалам (металлам, сплавам, полупроводникам, полимерам и др.) для создания поверхностных сегрегаций и нанорельефа, что полезно для многих практических приложений (см. подразд. 4.3, 5.5).

4.3. Технология полупроводников

Для этого класса материалов характерно как получение наночастиц (типа CdS, CdSe, InP и др.), так и гетероструктур (сверхрешеток) на основе соединений $A^{III}B^V$ (типа AlGaAs—GaAs, InAs—GaAs и др.), а также пористого кремния. Полупроводниковые наночастицы синтезируются коллоидными методами, гидролизной обработкой, газофазными методами (включая лазерное испарение) и др. Например, наночастицы сульфида кадмия осаждаются из растворов сульфида натрия и хлората кадмия:



При этом рост частиц CdS регулируется за счет контролируемого прерывания реакции. Нанооксид титана образуется при гидролизе тетрахлорида титана:



Получение наночастиц высокой чистоты с гарантированными размерами и узким распределением по размерам (т.е. практически монодисперсных) требует строгого соблюдения условий реакции и предотвращения поверхностных загрязнений. Так, наночастицы селенида кадмия среднего размера ($4,5 \pm 0,3$) нм синтезируются растворением диметилкадмия ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) и порошков селена в трибутилфосфине; образующийся раствор инжектируется в нагретый до температуры 340—360 °С оксид триоктилфосфина [32]. Это поверхностно-активное вещество (сурфактант), с одной стороны, препятствует агломерации наночастиц, а с другой стороны — пассивирует их поверхность, защищая от окисления и т.д. Кристаллизация CdSe начинается при температуре 280—300 °С. Различные добавки в растворитель могут приводить к кристаллизации не только

округлых наночастиц, но и стержневидных нанокристаллов. Длительность нагрева составляет от нескольких минут до нескольких часов. Наночастицы осаждаются при добавлении метанола в охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь, которая затем подвергается центрифугированию и сушке в азоте. За один опыт в лабораторных условиях удается получить порцию наночастиц массой от сотни миллиграммов до нескольких граммов.

На рис. 4.14 показана типичная схема установки для выращивания гетероструктур (сверхрешеток) на основе соединений $A^{III}B^V$ методом молекулярно-лучевой (или пучковой) эпитаксии. Испаряемые из эффузионных ячеек соединения и легирующие примеси программированно конденсируются на специально подготовленной и обогреваемой подложке. Вакуумный шлюз позволяет менять подложки, сохраняя сверхвысокий вакуум. Вращением подложки обеспечивается однородность состава и структуры напыляемых слоев, индивидуальная толщина которых может составлять от нескольких нанометров до долей микрона.

В данном случае осуществляется ориентированная кристаллизация, т.е. процесс роста, при котором кристаллическая решетка напыляемой пленки закономерно ориентирована относительно кристалла — подложки. Такие пленки называют эпитаксиальными. Различают гомоэпитаксию (материалы пленок и подложки

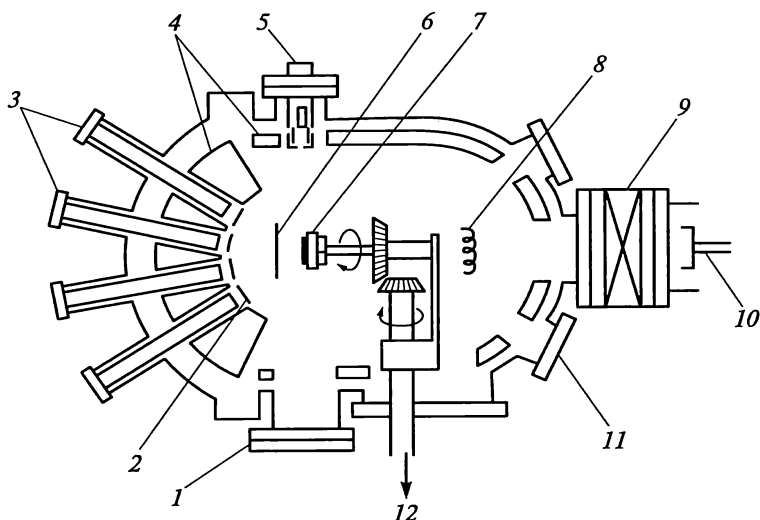


Рис. 4.14. Схема установки для молекулярно-лучевой эпитаксии (вид сверху):

1 — экран; 2, 3 — соответственно заслонки и фланцы эффузионных ячеек; 4 — экраны; 5 — дифрактометр; 6 — заслонка; 7 — подложка на вращающемся держателе; 8 — ионизационный индикатор; 9 — шлюзовой клапан; 10 — вакуумный шлюз для смены образцов; 11 — смотровое окно; 12 — двигатель для вращения подложки

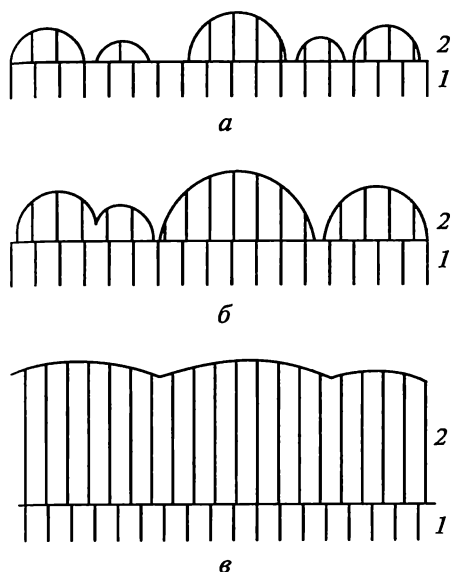


Рис. 4.15. Морфологические изменения при росте пленок по механизму Фольмера—Вебера (схема последовательных стадий *а—в* перехода от островковой к сплошной структуре):

1 — подложка; 2 — пленка

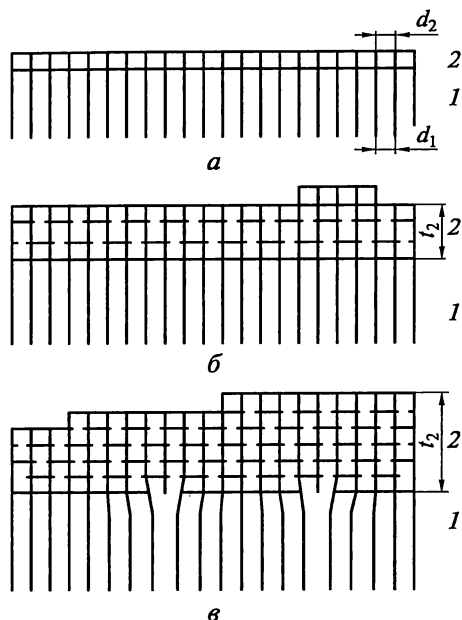


Рис. 4.16. Схема, иллюстрирующая рост пленки по механизму Франка—Ван дер Мерве:

а, б — межплоскостные расстояния для сопрягающихся плоскостей пленки и подложки равны, толщина пленки меньше критической; *в* — межплоскостные расстояния не равны, толщина пленки больше критической; показано образование дислокаций несоответствия; 1 — подложка; 2 — пленка

идентичны) и гетероэпитаксию, когда сочетаются разнородные вещества.

Рост пленок при конденсации из паровой фазы включает несколько элементарных процессов: адсорбцию, поверхностную диффузию, флуктуационное образование зародышей и их рост. Как отмечалось в подразд. 2.2, различают три механизма роста [14]. Механизм по Фольмеру—Веберу предполагает зарождение изолированных трехмерных островков, их рост и коалесценцию с образованием сплошной пленки (рис. 4.15). По механизму Франка—Ван дер Мерве рост пленки начинается с образования двухмерных зародышей и происходит за счет последовательного наращивания моноатомных слоев (рис. 4.16). Наконец, согласно механиз-

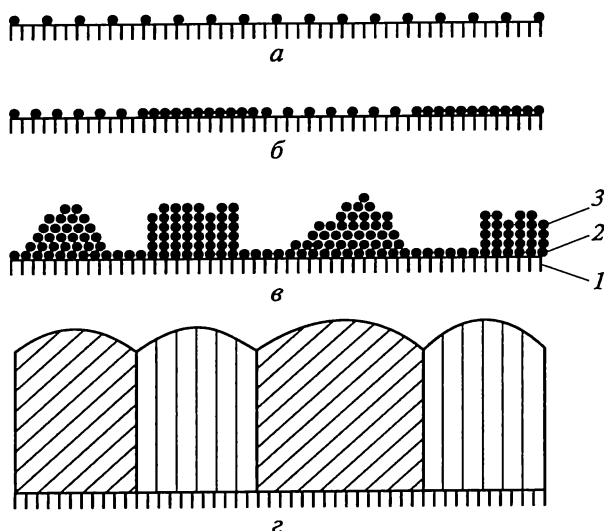


Рис. 4.17. Схема структурно-морфологических превращений пленок при механизме роста по Крастанову—Странскому:

a, б — образование слоев; *в* — образование островков; *г* — поликристаллическая пленка (*1* — подложка; *2* — монослойное покрытие; *3* — островки)

му Крастанова—Странского предполагается на начальной стадии двумерное образование зародыша, а затем возникновение трехмерных островков (рис. 4.17).

Реализация этих механизмов зависит от многих факторов — сопряжения периодов кристаллических решеток пленки и подложки, уровня диффузионных процессов и взаимной растворимости в этой паре, условий эксперимента и т. д. Для гетероэпитаксиальных систем, согласованных по периодам решетки, оценить в первом приближении предпочтительность того или иного механизма можно из термодинамических соображений. Слоевое зарождение пленки (т. е. осуществление второго механизма) происходит, если выполняется соотношение

$$\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12}, \quad (4.5)$$

где σ_1 — поверхностная энергия подложки; σ_2 — поверхностная энергия пленки; σ_{12} — межфазная энергия границы раздела. Если имеет место обратное соотношение

$$\sigma_1 < \sigma_2 + \sigma_{12}, \quad (4.6)$$

то предпочтительнее трехмерное (островковое) зародышеобразование (т. е. реализуется первый механизм).

Третий механизм роста может иметь место в системах, где выполняется соотношение (4.5), но имеется рассогласование по периодам решетки и возникает энергия упругой деформации, зависящая от толщины пленки. Таким образом, в начале процесса реализуется слоиное зарождение пленки, но для компенсации возрастающей упругой энергии в дальнейшем островковый рост оказывается более предпочтительным. В островках происходит релаксация упругих напряжений и снижение уровня упругой энергии.

Представления о механизмах кристаллизации пленок оказались важными при разработке гетероструктур с квантовыми точками. Последние (см. подразд. 3.2) представляют собой нульмерные квантово-размерные образования, в пределах которых движение носителей заряда ограничено в трех направлениях. На рис. 2.2 демонстрировались квантовые точки InGaAs на поверхности эпитаксиальных слоев арсенида галлия. Процесс формирования таких структур основан на кристаллизации по механизму Крастанова—Странского, когда в процессе роста пленки на подложке сначала происходит рост слоев, но по достижении критической толщины такая ситуация оказывается энергетически невыгодной и минимуму свободной энергии системы будет отвечать формирование на поверхности роста трехмерных островков — квантовых точек.

Кроме молекулярно-лучевой эпитаксии для формирования гетероструктур с квантовыми точками может быть использован метод CVD, а также ионная имплантация. Последняя продемонстрирована на примере систем на основе Si—Ge и других полупроводников [12]. В основе формирования таких структур лежит самоорганизация радиационных дефектов, образующихся при ионной имплантации. Так, внедрение ионов Ge^+ в кремниевую подложку приводит к образованию шероховатостей, а последующий отжиг сопровождается образованием упорядоченных германиевых кластеров, что фиксировалось с помощью атомно-силового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа и др.

4.4. Технология полимерных, пористых, трубчатых и биологических наноматериалов

Анализ множества вариантов синтеза наноматериалов типа полимер-неорганических и полимер-органических композитов, нанобиоматериалов, катализаторов, супрамолекулярных, нанопористых и трубчатых структур выходит за рамки нашего рассмотрения. Эти сведения подробно изложены в работах Б. Глика, Ж.-М. Лена, А. Д. Помогайло, Н. Зимана, В. В. Покропивного и др. [13, 16—18, 36]. Ограничимся лишь краткой их характеристикой.

Гибридные и супрамолекулярные материалы. Безусловный интерес представляют наноккомпозиты, получаемые на стадии полимеризации, когда в полимеризующихся матрицах генерируются одновременно металлические или оксидные наночастицы, образующиеся при разложении металлоорганических соединений, вводимых в полимерные прекурсоры (например, наноккомпозиты на основе метилметакрилата и металлических наночастиц).

В табл. 2.7 показаны сложные архитектуры наноккомпозитов на основе дендритных полимеров (дендримеров). Наночастицы меди и золота, полученные с помощью тщательно контролируемых процессов роста, при стабилизирующем влиянии матрицы могут иметь очень узкое распределение по размерам (например, для золота $(2,4 \pm 0,2)$ нм).

Многослойные полимер-неорганические наноккомпозиты изготавливают на основе так называемых пленок Ленгмюра—Блоджетт. На рис. 4.18 показана схема наслаивания слоев полимера поли(4-стиролсульфоната натрия) (ПСС) и наночастиц TiO_2 среднего размера 4 нм, получаемых гидролизом тетрахлорида титана. Число таких бислоев, определяющих различные оптические, проводящие, магнитные и другие свойства, может составлять несколько десятков.

На рис. 2.19 была продемонстрирована двумерная решетка, полученная из крестообразных молекулярных структур ДНК, соединенных «липкими» комплементарными концами. Специалисты по геной инженерии разработали не только методы расщепления и сшивания нитей ДНК, но и приемы «подвешивания» нанопроволочек к «липким концам». Слипание ДНК таким образом может приводить к соединению нанопроволочек (рис. 4.19). Участки ДНК в таких структурах обычно имеют длину 2—3 витков двойной спирали (примерно 7—10 нм). Такая алгоритмическая сборка представляется весьма перспективным направлением в создании новых наноматериалов, структура и свойства которых могут программироваться в одном, двух или трех измерениях. За-

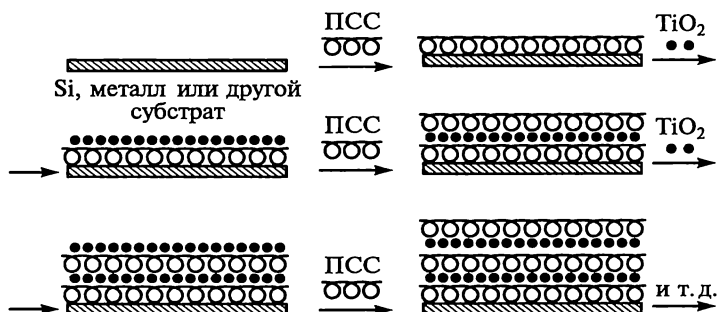


Рис. 4.18. Схема получения многослойных пленок $\text{TiO}_2/\text{ПСС}$ [18]

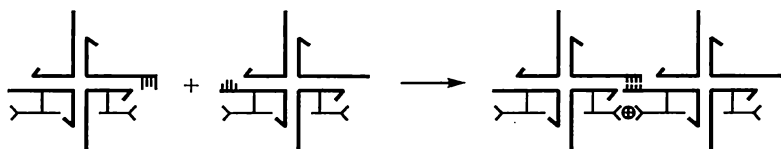


Рис. 4.19. Схема соединения нанопроволок с использованием ДНК [36]

кономерности ДНК-нанотехнологии исследуют весьма интенсивно, поскольку высокая степень «межмолекулярного распознавания» позволяет надеяться на создание путем самосборки разнообразных структур, функциональные свойства которых могут быть предсказаны.

Супрамолекулярный синтез предполагает сборку молекулярных компонентов, направляемую межмолекулярными нековалентными силами. Как отмечалось ранее при обсуждении рис. 2.18, супрамолекулярная самосборка представляет спонтанное соединение нескольких компонентов (рецепторов и субстратов), в результате чего на основе так называемого «молекулярного распознавания» происходит самопроизвольное образование новых структур (например, изолированных олигомерных сверхмолекул или крупных полимерных агрегатов). Такие органические соединения, как ротаксаны, в которых кольцевая молекула надета на ось с «заглушками» (рис. 4.20, а), и катенаны, в которых кольцевые молекулы продеты одна в другую (рис. 4.20, б), были получены на основе спонтанного нанизывания донорно-акцепторных партнеров, а также за счет вспомогательного образования водородных связей.

На основе металлоорганических строительных блоков путем самосборки могут быть также получены разнообразные неорганические архитектуры (например, цепи сурьмы и теллура, различные каркасы металлов, сплавов и соединений и т.д.). Объекты супрамолекулярной инженерии становятся все более разнообразными.

Нанопористые материалы (молекулярные сита). Это цеолитные и цеолитоподобные, а также углеродные и полимерные наноструктуры с пространственно-регулярной системой каналов и полостей, которые предназначены как для диффузионного разделения газовых смесей, так и для размещения и стабилизации наночастиц функционального назначения (подложки для катализа, эмиттеры, датчики и др.). Технологические приемы получения нанопористых материалов весьма разно-

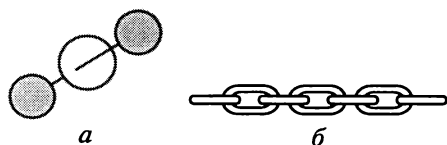


Рис. 4.20. Условное изображение ротаксанов (а) и катенанов (б)

образны: гидротермальный синтез, золь-гель-процессы, электрохимические методы, обработка хлором карбидных материалов и др. Различные сотовые структуры создаются комбинацией приемов стандартной литографии (нанесение рисунка будущей решетки), щелочного травления, анодного растворения, окисления—восстановления и т.д.

При обработке полимеров, диэлектриков и полупроводников высокоэнергетическими ионами образуются так называемые ионные треки нанометрового размера, которые могут быть использованы для создания нанопористых материалов, нанопористых мембран и т.д. [22].

Разработанный в США нанопористый материал МСМ-41 с каналами размером от 2 до 10 нм (см. рис. 2.20) получается из раствора (содержащего силикаты натрия и алюминия с поверхностно-активными добавками), обработанного в автоклаве (при температуре 150 °С в течение 48 ч) с последующей промывкой, сушкой и обработкой при температуре 540 °С в азотной и воздушной атмосфере [27]. Эта технология включает также создание жидкокристаллического темплата, формирующего гексагонально расположенные каналы, внутри которых находятся мицеллы (тетраалкиламмониевые соединения), удаляемые при нагреве; а силикат заполняет пространство вокруг каналов (рис. 4.21).

Применительно к нанокompозитным молекулярным ситам цеолитного типа различают, по крайней мере, два метода получения таких матричных структур: кристаллизация пористого материала из геля, где присутствуют наночастицы будущего композита, и синтез наночастиц *in situ* из прекурсоров, предварительно введенных в цеолиты.

Трубчатые материалы. При изучении осадков, образующихся при испарении графита в условиях дугового разряда, было обнаружено, что полосы атомных сеток графита (графенов) могут свертываться в бесшовные трубки (см. рис. 2.21, 2.22). Внутренний диаметр трубок колеблется от долей нанометра до нескольких нанометров, а их длина — в интервале 5—50 мкм.

На рис. 4.22 показана схема лабораторной установки для получения углеродных нанотрубок. Графитовый электрод 1 распыляет-

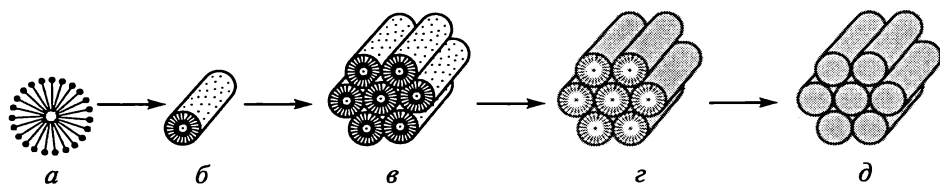
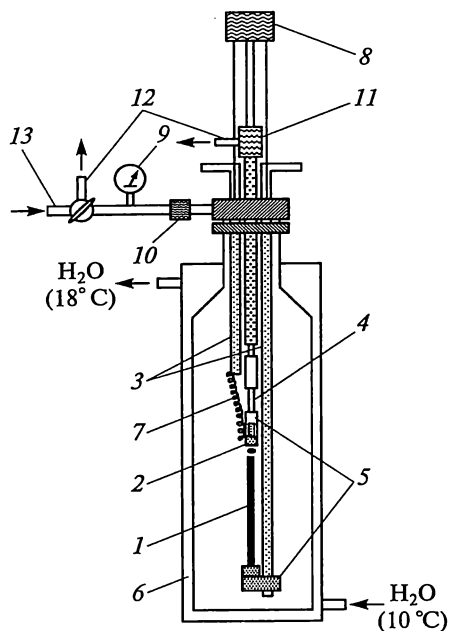


Рис. 4.21. Схема получения нанопористого материала МСМ-41 [27]:

а — поверхностно-активная мицелла ($(C_nH_{2n+1})_3N^+$); б — мицеллярный стержень; в — гексагональная сборка; г — гексагональная силикатная сборка; д — МСМ-41 после обжига

Рис. 4.22. Схема установки для получения фуллеренов и углеродных нанотрубок [39]:

1 — графитовый анод; 2 — графитовый катод; 3 — токовводы; 4 — изолятор; 5 — держатели; 6 — охлаждаемый реактор; 7 — медный жгут; 8 — электродвигатель; 9 — вакуумметр; 10 — фильтр; 11—13 — вакуумные и газовые подводы



ся в гелиевой плазме дугового разряда; продукты распыления в виде трубок, фуллеренов, копоти и т. п. осаждаются на поверхности катода 2, а также на боковых стенках охлаждаемого реактора. Наибольший выход трубок наблюдается при давлении гелия около 500—600 кПа; параметры дугового режима, геометрические размеры электродов, длительность процесса, размеры реакционного пространства также оказывают значительное влияние. После синтеза концы трубок обычно закрыты своеобразными «шапочками» (полусферическими или коническими). Важным элементом технологии нанотрубок является их очистка и раскрытие концов, что выполняется различными методами (окисление, обработка кислотами, обработка ультразвуком и т. д.).

Для получения нанотрубок используют также лазерное распыление графита и пиролиз углеводородов с участием катализаторов (металлы группы железа и др.). Последний метод считается одним из самых перспективных в плане повышения производительности и расширения структурного разнообразия трубок.

Заполнение внутренних полостей нанотрубок различными металлами и соединениями может осуществляться либо в процессе синтеза, либо после очистки. В первом случае добавки могут вводиться в графитовый электрод; второй метод более универсален и может реализовываться многими приемами («направленное» заполнение из расплавов, растворов, из газовой фазы и др.).

По поводу механизма образования одно- и многослойных нанотрубок, а также луковичных структур пока нет единого мнения; предлагаются различные модели и высказываются различные соображения (наличие в реакционной зоне «осей симметрии»; роль зародышей, подложек и катализаторов; спиральный рост и др.).

Вскоре после открытия углеродных нанотрубок было обнаружено, что свойством сворачивания обладает не только графит, но и многие другие соединения — нитриды и карбиды бора, халькогениды, оксиды, галогениды и различные тройные соединения. В последнее время были получены и металлические трубки (Au). Теоретически предсказывается возможность получения нанотрубок на основе C_3N_4 , TiB_2 , MgB_2 , P, Si, Ge и полупроводников типа A_3B_5 . Самоформирующиеся трехмерные наноструктуры типа нанотрубок на основе полупроводников и других веществ могут быть получены в результате самосворачивания тонких слоев в трубки-свитки [19]. В данном случае используется различие в остаточных напряжениях, возникающих в эпитаксиальном слое (растягивающие напряжения) и в подложке (сжимающие напряжения), что экспериментально показано на примере InGaAs/GaAs, SiGe/Si и др.

Приведенная на рис. 4.22 установка имеет производительность несколько граммов нанотрубок за 1 ч. Однако это направление развивается весьма стремительно и ожидается разработка более производительных установок, как это имеет место в случае фуллеренов. Так, имеются сообщения, что японская фирма «Frontier Carbon Corporation» в 2003 г. освоила производство фуллеренов C_{60} , C_{70} и их смесей примерно 40 т в год (в 2005 г. планируется выпуск 300 т, а в 2007 г. — 1500 т) с использованием непрерывного процесса в реакторах горения углеводородных смесей.

Полимерные материалы. С помощью нанопечатной литографии (рис. 4.23) удастся изготавливать полимерные шаблоны (темплаты) с отверстиями диаметром 10 нм и глубиной 60 нм. Отверстия

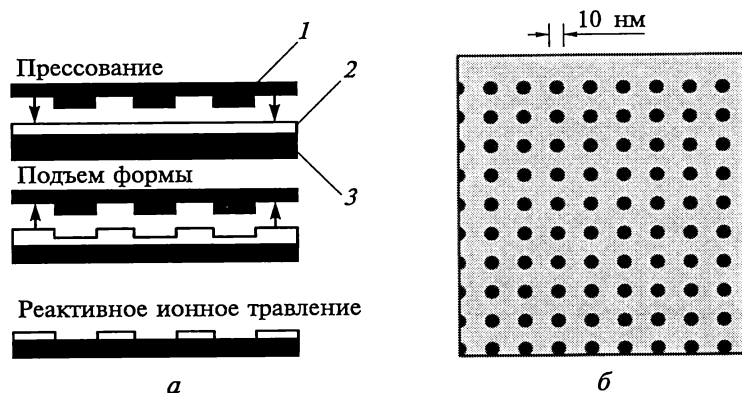
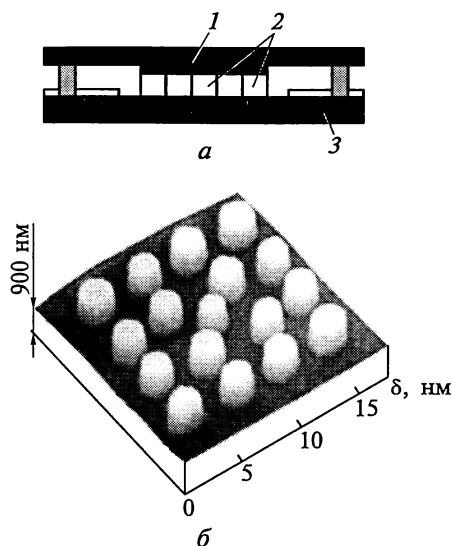


Рис. 4.23. Схема процесса нанопечатной литографии [7]:

а — 1 — штамп; 2 — полимерная основа; 3 — подложка; *б* — изображение полиметилметакрилатового шаблона с решеткой отверстий, полученное сканирующим электронным микроскопом

Рис. 4.24. Схема литографически-индуцированной самосборки наноструктур [7]:

a — 1 — маска; 2 — полимерные столбы; 3 — кремниевая подложка;
б — изображение матрицы столбов полиметилметакрилата, полученное атомно-силовым микроскопом



образуют квадратную решетку с шагом 40 нм и предназначены для размещения нанообъектов типа углеродных нанотрубок, катализаторов и т. д. Такие шаблоны создаются путем деформации специальными штампами с последующим реактивным ионным вытравливанием полимерных остатков из отверстий.

Описаны также приемы литографически индуцированной самосборки наноструктур. В этом случае решетка формируется за счет образующейся матрицы столбов, растущих из полимерного расплава, находящегося на кремниевой подложке (рис. 4.24). Отмечается, что этот процесс может быть применен и к другим материалам (полупроводникам, металлам и биоматериалам), что важно для создания запатентованных устройств различных типов.

Материалы, полученные методом «самосборки». Важную роль в изготовлении микрочипов для медицинской диагностики (см. рис. 5.10) играет управляемая сборка ДНК-структур. Различные типы ДНК закрепляются на твердых подложках (кремний, стекло, полимеры). Такие ДНК-матрицы могут включать от 10^2 до 10^5 сайтов, в каждом из которых содержится от 10^6 до 10^9 аминокислот. Контакт матрицы ДНК с раствором исследуемого образца, содержащим неизвестные последовательности ДНК, позволяет путем комплементарности проводить диагностику. Отмечается также, что гибридизация ДНК приводит к возникновению электрических полей, которые в свою очередь полезны для самосборки и образования трехмерных структур ДНК.

Примером интеграции двух методов сборки «сверху — вниз» и «снизу — вверх» может быть прием сборки, осуществляемый в условиях механической деформации (рис. 4.25). В данном случае создание наногетероструктуры AlGaAs/GaAs — это комбинация литографически формируемых поверхностей (физический процесс «сверху — вниз»), а также слоев и частиц, создаваемых химическим методом «снизу — вверх» (осаждение, регулируемое составом и деформацией). Деформационные напряжения способствуют

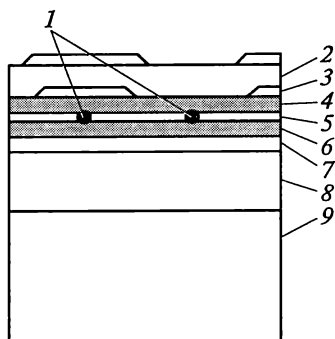


Рис. 4.25. Схема деформационно-индуцированной самосборки [7]:

1 — частицы; 2 — кремниевая подложка; 3 — включения InGaAs; 4–6 — литографически осажденный слой AlGaAs, GaAs и AlGaAs соответственно; 7, 8 — слой AlGaAs и GaAs соответственно; 9 — подложка GaAs

протеканию осаждения по механизму Крастанова — Странского с образованием квантовых точек (см. рис. 2.2).

Эти и многие другие методы формирования наноструктурных устройств и систем представляют большой интерес для дальнейшего прогресса нанoeлектроники, информационных технологий и других областей. По мере уменьшения масштаба технологические операции (изготовление шаблонов, монтаж, травление и др.) становятся все сложнее и, безусловно, в этой связи привлекательна самосборка, описанная для супрамолекулярных материалов (см. гл. 2) и для ДНК-структур, т. е. преимущественно для так называемых мягких (*soft*) наноматериалов [30]. Крайне ограничены и не систематизированы сведения для других нанообъектов. Самосборка, в принципе, может рассматриваться как прототип бионаправленного синтеза. Из общих соображений понятно, что самосборка может регулироваться как термодинамикой, так и кинетикой процессов. Многообразие явлений, имеющих место при самосборке, затрудняет понимание, в каких случаях она способна заменить искусственные методы сборки, не говоря о возможностях предсказания и оценки надежности и стабильности. В настоящее время отсутствует общий подход, а зачастую и четкое понимание принципов организации и функционирования самосборочных структур.

Следует упомянуть еще об одном важном направлении нанотехнологии — изготовление одежды и медико-биологических тканей из нановолокон. Эти волокна диаметром менее 100 нм на основе фосфорно-азотных и других органических соединений, обладая высокой биосовместимостью и биodeградируемостью, а также соответствующими механическими свойствами, термической стабильностью и подходящими электрическими свойствами, являются основой для изготовления различных элементов «активной» одежды, а также биологических и медицинских материалов типа бинтов, накладок, фильтров, тканей, сенсорных вкладышей и т. п. [35, 42]. Полимерные нановолокна получают по многостадийным режимам полимеризации с использованием вспомога-

ных структур (*scaffold tissue engineering*), которые должны беспрепятственно удаляться после технологических операций.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте классификацию консолидированных наноматериалов по методам изготовления и типам структуры.
2. Перечислите основные методы получения ультрадисперсных порошков.
3. Дайте вывод формулы для расчета числа атомов (молекул) в критическом зародыше.
4. Охарактеризуйте основные схемы получения ультрадисперсных порошков и наноматериалов конденсационными методами.
5. Перечислите достоинства и недостатки высокоэнергетического измельчения, механохимического и плазмохимического синтеза.
6. В чем состоят основные особенности методов консолидации наноматериалов?
7. Охарактеризуйте получение наноматериалов методами интенсивной пластической деформации и контролируемой кристаллизации из аморфного состояния.
8. В чем достоинства и недостатки технологии пленок и покрытий как метода изготовления наноматериалов?
9. Охарактеризуйте основные методы получения нанополупроводников.
10. Каковы механизмы роста пленок из пара?
11. Как формируются гетероструктуры с квантовыми точками?
12. В чем особенности получения гибридных, пористых и супрамолекулярных наноматериалов?
13. Охарактеризуйте методы получения углеродных наноструктур.
14. Охарактеризуйте методы самосборки наноструктур.

Основная литература

1. Андриевский Р. А. Порошковое материаловедение. — М.: Металлургия, 1991. — 205 с.
2. Андриевский Р. А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — № 5. — С. 431—448.
3. Андриевский Р. А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения // Успехи химии. — 1997. — Т. 66. — № 1. — С. 57—77.
4. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
5. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит, 2000. — 224 с.
6. Золотухин И. В., Калинин Ю. В., Стогней О. В. Новые направления физического материаловедения. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. — 360 с.
7. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса / Пер. с англ. под ред. Р. А. Андриевского. — М.: Мир, 2002. — 292 с.

Дополнительная литература

8. Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых наноструктур // Физика и техника полупроводников. — 1998. — Т. 32. — № 1. — С. 3—18.
9. Астахов М. В. Физико-химические свойства индивидуальных частиц и их ансамблей // Известия вузов. Материалы электронной техники. — 2002. — № 2. — С. 15—20.
10. Возможности прокатки как способа получения многослойных композитов с нанометрической толщиной слоев / М. И. Карпов, В. И. Внуков, К. Г. Волков и др. // Материаловедение. — 2004. — № 1. — С. 48—53.
11. Ген М. Я., Миллер А. В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1983. — № 2. — С. 150—154.
12. Герасименко Н. Н. Наноразмерные структуры в имплантированных полупроводниках // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46. — № 5. — С. 30—41.
13. Глик Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология: Принципы и применение / Пер. с англ. под ред. Н. К. Янковского. — М.: Мир, 2002. — 589 с.
14. Иевлев В. М., Бугаков А. В., Трофимов В. И. Рост и субструктура конденсированных пленок. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. — 386 с.
15. Котов Ю. А. Нанопорошки, получаемые с использованием импульсных методов нагрева мишеней // Перспективные материалы. — 2003. — № 4. — С. 79—81.
16. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы / Пер. с англ. под ред. В. В. Власова, А. А. Вернека. — Новосибирск: Наука, 1998. — 334 с.
17. Покропивный В. В. Двухмерные нанокompозиты: фотонные кристаллы и наномембраны (обзор) // Порошковая металлургия. — 2002. — № 5/6. — С. 45—54; № 7/8. — С. 39—53.
18. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
19. Принц В. Я. Трехмерные самоформирующиеся наноструктуры на основе свободных напряженных гетеропленок // Известия вузов. Физика. — 2003. — Т. 46. — № 4. — С. 35—43.
20. Разработка нового класса высокопрочных, электропроводящих обмоточных материалов с нанометрическим уровнем дисперсности структуры / А. К. Шиков, В. И. Панцырный, А. Е. Воробьева и др. // Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем: Сборник научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции / Под ред. В. Ф. Петрунина. — М.: МИФИ, 2003. — С. 415—421.
21. Раков Э. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — № 10. — С. 934—973.
22. Реутов В. Ф., Дмитриев С. Н. Ионно-трековая нанотехнология // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46. — № 5. — С. 74—80.
23. Скороход В. В., Уварова И. В., Рагуля А. В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. — Київ: Академперіодика, 2001. — 180 с.
24. Троицкий В. Н. Получение ультрадисперсных порошков в плазме СВЧ-разряда // СВЧ-генераторы плазмы: физика, техника, применение /

В. М. Батенин, И. И. Климовский, Г. В. Лысов и др. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — С. 175—221.

25. *Урбанович В. С., Андриевский Р. А.* Получение наноструктурных материалов спеканием при высоких давлениях // Наноструктурные материалы: Получение и свойства / Отв. ред. П. А. Витязь. — Минск: Национальная академия наук Беларуси, 2000. — С. 33—37.

26. *Хасанов О. Л.* Ультразвуковое прессование керамических ультратонкодисперсных порошков // Известия вузов. Физика. — 2000. — № 5. — С. 121—127.

27. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth et al. // Journal of American Chemical Society. — 1992. — V. 114. — N 27. — P. 10834—10845.

28. *Champion Y., Guerin-Mailly S., Bonnetien J.-L.* Fabrication of bulk nanostructured materials from metallic nanopowders: structure and mechanical behaviour // Scripta Materialia. — 2001. — V. 44. — N 8/9. — P. 1609—1613.

29. *Glezer A. M.* Melt quenched nanocrystals // Nanostructured Materials: Science and Technology / Eds G.-M. Chow, N. I. Noskova. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. — P. 163—182.

30. *Hamley W.* Nanotechnology with soft materials // Angewandte Chemie. International Edition. — 2003. — V. 42. — N 15. — P. 1692—1712.

31. *Kawamura Y., Mano H., Inoue A.* Nanocrystalline aluminium bulk alloys with a high strength of 1420 MPa produced by the consolidation of amorphous powders // Scripta Materialia. — 2001. — V. 44. — N 8/9. — P. 1599—1604.

32. *Manna L., Scher E., Alivisatos A. P.* Synthesis of CdSe nanocrystals // Journal American Chemical Society. — 2000. — V. 121. — N 51. — P. 12700—12706.

33. Manufacturing nanocomposite parts: present status and future challenges / S. Seal, S. C. Kuiry, P. Georgieva et al. // Materials Research Society Bulletin. — 2004. — V. 29. — N 1. — P. 16—21.

34. Microstructure development of Al_2O_3 —13wt % TiO_2 plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders / D. Goberman, Y. H. Sohn, L. Shaw et al. // Acta Materialia. — 2002. — V. 50. — P. 1141—1151.

35. *Park S., Jayaraman S.* Smart textile: wearable electronic systems // Materials Research Society Bulletin. — 2003. — V. 28. — N 8. — P. 585—591.

36. *Seeman N.* DNA nanotechnology // Materials Today. — 2003. — N 1. — P. 24—29.

37. *Shindo D., Hiraga K.* High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science. — Tokyo: Springer, 1998. — 190 p.

38. *Suslick K. S., Price G. J.* Applications of ultrasound to materials chemistry // Annual Review Materials Science. — 1999. — V. 29. — P. 295—326.

39. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co—Ni and YNi_3 catalysts / B. P. Tarasov, V. E. Muradyan, Y. M. Shulga et al. // Carbon. — 2003. — V. 41. — P. 1357—1364.

40. *Veprek S.* The search for novel, superhard materials // Journal of Vacuum Science Technology A. — 1999. — V. 17. — N 5. — P. 2401—2420.

41. *Verweij H.* Nanocrystalline and nanoporous ceramics // Advanced Materials. — 1998. — V. 10. — N 17. — P. 1483—1486.

42. *Wang M.* Developing bioactive composite materials for tissue replacement // Biomaterials. — 2003. — V. 24. — P. 2133—2151.

ГЛАВА 5

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

5.1. Общая характеристика

По данным [24] в 2002 г. всемирный рынок продуктов нанотехнологии оценивался в 300 млрд долл. США; при этом преобладающую роль играла электроника — 184 млрд долл. Эти показатели отражают широкий спектр применения нанотехнологической продукции и, в частности, наноматериалов. Области применения постоянно расширяются, инициируя вовлечение в эту сферу все новых партнеров — производственные компании, малые предприятия, университеты и исследовательские институты.

Далее будут рассмотрены основные реальные и потенциальные области применения наноматериалов в машиностроении, химической промышленности, электротехнике, энергетике, электронике, информационных и компьютерных технологиях, биологии и медицине, в области охраны окружающей среды, а также в некоторых других областях. Такой анализ опирается преимущественно на американский опыт, но содержит информацию об европейских, японских и отечественных разработках.

Следует принять во внимание условность приведенного выше деления сфер применения; одни и те же материалы могут применяться в разных отраслях, особенно это относится к нанопорошкам, производство которых и получение изделий из которых осуществляется, как правило, разными фирмами. Преобладающим типом нанопорошков являются оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 и др.), используемые в разных областях. Прирост производства нанопорошков в США в 2002 г. составлял 7 % [28].

Различные отрасли промышленности и сферы человеческой деятельности являются потребителями наноматериалов. Например, такой потребитель, как автомобилестроение выдвигает перед нанотехнологией следующие задачи: совершенствование фильтров для очистки отходящих газов; разработка эффективных методов хранения и использования водорода, а также создание высокоэффективных систем преобразования энергии; совершенствование электронного и компьютерного оборудования; создание безызносных пар трения, синтез высокопрочных полимерных композитов и др. [41]. Все это должно обеспечить создание высокоэкономич-

ных и экологически чистых транспортных средств с высокой комфортабельностью и безопасностью. Американские специалисты считают, что достижения нанотехнологии коренным образом преобразуют вооруженные силы, включая технику, вооружение, системы связи и управления, а также солдатскую одежду и медицинское обслуживание [38].

5.2. Конструкционные, инструментальные и триботехнические материалы

Конструкционные машиностроительные наноматериалы общего назначения пока еще не получили широкого распространения. Применительно к порошковым консолидированным наноматериалам это связано как с ограниченностью размеров и формы порошковых изделий, так и, главным образом, с трудностью сохранения наноструктуры при их спекании. Низкая текучесть и прессуемость, легкая окисляемость и загрязняемость, агломерируемость — все это тоже создает трудности при применении порошковых наноматериалов. Такие недостатки многих порошковых и других наноматериалов, как низкие пластические характеристики и остаточная пористость до сих пор не преодолены.

Тем не менее можно отметить ряд положительных моментов. В подразд. 4.2 описывались высокопрочные ($\sigma_{\text{в}} = 1,4$ ГПа) алюминиевые сплавы ($\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$), которые были получены из распыленных аморфных порошков путем горячего ($T \approx 400^\circ\text{C}$) прессования при давлении 1,2 ГПа. В структуре этих сплавов наблюдались кристаллические наночастицы размером 30—100 нм, а относительное удлинение составляло около 1 %. Циркониевые сплавы с добавками Al, Ni, Ag, Cu, полученные контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, также продемонстрировали высокие механические свойства при испытании на растяжение и на сжатие с удовлетворительными пластическими характеристиками (рис. 5.1).

Кроме того, на примере спеченных медных ультрадисперсных порошков, обработанных методом гидростатической экструзии, также была продемонстрирована возможность получения образцов с высокой прочностью и достаточной пластичностью.

В гл. 3 (см. табл. 3.11) приводились данные о механических свойствах наноструктурной никелевой ленты, полученной методом импульсного электроосаждения. Эта лента благодаря высоким параметрам прочности, пластичности, усталостным и антикоррозионным характеристикам широко применяется для плакирования поверхностей парогенераторной аппаратуры атомных станций и различных изделий добывающих и военных отраслей [42].

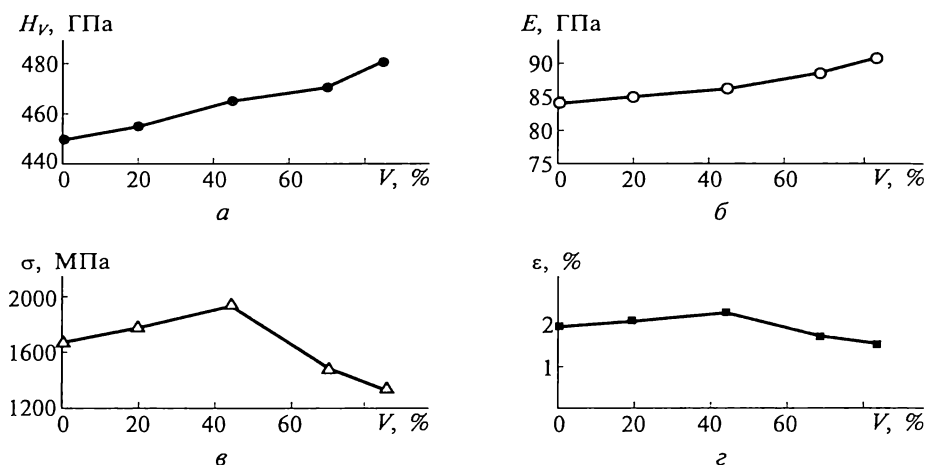


Рис. 5.1. Влияние объемного содержания V икосаэдрической нанопазы на твердость H_V (а), модуль нормальной упругости E (б), разрушающее напряжение σ (в) и относительное удлинение ϵ (г) циркониевых сплавов $Zr_{65}Al_{6.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Ag_5$, закристаллизованных при температуре 460 °С при различном времени выдержки [40]

Несомненно, технология равноканального углового прессования (см. рис. 4.8, б; 4.9), широко развиваемая в России (Р.З. Валиев, С.В. Добаткин и сотр.) [10] и в других странах, перспективна для получения высокопрочных и пластичных металлов, сплавов и интерметаллидов (см. рис. 3.25), которые могут найти применение не только как конструкционные материалы в машиностроении, но и в качестве функциональных компонентов, например, в медицине (см. далее).

В целом можно отметить, что характеристики прочности и твердости металлических наноматериалов выше таковых для обычных материалов примерно в 4—6 раз [1, 2] (см. табл. 3.9—3.11), но параметры пластичности ниже, и зачастую металлические наноматериалы ведут себя как хрупкие материалы. В связи с этим важную роль при их применении играет конструктивное оформление, которое должно обеспечивать эксплуатацию изделий преимущественно в условиях сжатия (а не растяжения), что будет затруднять распространение хрупких трещин и повышать допустимый уровень разрушающих напряжений в несколько раз. Таким образом, предпосылки для применения металлических наноматериалов в качестве конструкционных изделий имеются.

Керметные нанокомпозиты на основе Al_2O_3 с добавками Fe и FeCr (размер кристаллитов 40—60 нм) могут быть изготовлены механохимическим синтезом с последующим горячим изостатическим

ким прессованием. Эти материалы, обладая твердостью 10—15 ГПа и трещиностойкостью $7—9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, могут рассматриваться как перспективные для изготовления низко- и высокотемпературных узлов трения [34]. Многофазные оксидные и безоксидные наноккомпозиты рассматриваются также как перспективные жаропрочные материалы. Как отмечалось в гл. 3, эвтектические композиты типа $\text{Al}_2\text{O}_3—(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})—\text{ZrO}_2$ с размером зерен менее 100 нм характеризуются высокой стабильностью механических свойств: при $20^\circ\text{C}—\sigma_{\text{в}} = 1,2 \text{ ГПа}$, при $1200^\circ\text{C}—\sigma_{\text{в}} = 1 \text{ ГПа}$. Высокая температурная прочность наноккомпозитов на основе SiC с различными добавками [37] позволяет использовать их для создания газотурбинной техники.

Продолжаются исследования других объемных (*bulk*) наноматериалов для выявления областей их применения при изготовлении конструкционных изделий (например, материалов, полученных обработкой давлением наноструктурных металлических и керамических заготовок в режиме сверхпластичности).

Условия эксплуатации изделий из наноматериалов в инструментальной промышленности, а также в разнообразных областях общего и специального машиностроения предполагают в большинстве случаев (за исключением ударных и знакопеременных нагрузок) схему сжимающих напряжений, т.е. снижение пластических характеристик здесь не так катастрофично. Ранее в табл. 3.9 были приведены данные, иллюстрирующие значительное повышение твердости для компактов и пленок с нанокристаллической структурой. В общем случае повышение твердости влечет за собой увеличение износостойкости режущего инструмента и узлов трения в антифрикционных и фрикционных изделиях. Высокими эксплуатационными свойствами обладает разработанный в Институте проблем материаловедения Академии наук УССР в 1970—1980-х гг. нанокристаллический материал гексанит на основе нитрида бора ($K_{\text{IC}} = 15—18 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$), получаемый методом высоких давлений при высоких температурах и используемый для высокочистой обработки резанием. Достижения и перспективы в области разработки новых сверхтвердых наноструктурных материалов на основе тугоплавких соединений рассматриваются в обзоре [9].

Проводятся исследования в области инструментальных наноматериалов (твердые сплавы, быстрорежущие стали, чистовой инструмент из нанокристаллов алмаза, новые сверхтвердые материалы и др.). Добавки нанопорошков карбида вольфрама (5—8 %) к стандартным твердым сплавам повышают однородность структуры и снижают разброс значений прочности [8]. Широко разрекламированная в начале 1990-х гг. американская технология твердых сплавов с нанокристаллической структурой, обеспечивающая повышение эксплуатационных свойств в четыре раза (при всего лишь двукратном увеличении стоимости), до сих пор, насколько изве-

стно, не получила широкого промышленного распространения. Это связано с тем, что при промышленных режимах жидкофазного спекания не всегда удается сохранить исходную наноструктуру твердых сплавов. Тем не менее опытные партии наноструктурных твердых сплавов под торговыми марками Nanalloy и InfralloyTM изготавливают на пилотных установках.

Следует отметить, что первоначально в американском машиностроении наноструктурные твердые сплавы предполагалось использовать для изготовления сверл в автоматических линиях автомобильной промышленности, что обеспечивало бы сокращение простоев конвейеров при переналадках.

В связи с высокими показателями твердости ($H_V = 22—24$ ГПа) и трещиностойкости (~ 10 МПа \cdot м^{1/2}) нанокристаллические твердые сплавы считаются также перспективными для изготовления бурового инструмента, предназначенного для глубоководной морской нефтеразведки.

Образцы сверхтвердых фуллеритов (консолидированных фуллеренов C_{60}) были получены компактированием при высоких давлениях (9—13 ГПа) в интервале температур 200—1600 °С [6]. Оптимальные значения твердости этих образцов составляют 100 ГПа (в отдельных случаях до 300 ГПа), а модуль объемной упругости превышал таковой для алмаза и составлял более 500 ГПа. Эти материалы с уникальными механическими свойствами уже нашли применение для изготовления инденторов в устройствах для измерения твердости и трибологических характеристик твердых материалов, включая наноструктурные пленки.

Наноструктурные карбидные, нитридные и боридные пленки (TiC, TiN, TiB₂, Ti(C, N), (Ti, Al)N и др.) уже давно используются во многих странах в промышленном масштабе в качестве износостойких покрытий на металлообрабатывающем инструменте, что повышает рабочий ресурс последнего в несколько раз. Роль однослойного покрытия из карбонитрида титана и многослойного нитридного покрытия (Ti, Al, Y)N/VN демонстрируют следующие данные (обрабатываемый материал — легированная сталь твердостью 38 HRC; скорость резания 385 м/мин; подача 0,2 мм за 1 оборот): рабочий ресурс резца без покрытия — 7 мин; резца, покрытого Ti(C, N), — 53 мин; резца, покрытого (Ti, Al, Y)N/VN, — 141 мин.

Эффективность покрытий вполне очевидна. Многослойные нитридные покрытия, технология которых требует использования специализированного оборудования (многокатодных установок магнетронного напыления), экономически целесообразны особенно для механической обработки особо твердых материалов. Технология этих покрытий была реализована благодаря крупному общеевропейскому проекту [32]. В странах Западной Европы доля многослойных покрытий в общем количестве покрытий на инструменты составляет около 10—15 %. Многослойные покрытия

CrN/NbN, помимо высокой износостойкости обладают также коррозионной стойкостью, что делает их перспективными для использования в условиях различных агрессивных сред (например, в текстильной промышленности при производстве полиэфирных волокон).

Однослойные пленки TiN и Ti(C, N) толщиной 1,5—3,5 мкм благодаря высокой коррозионной и эрозионной стойкости, а также высокому сопротивлению термической усталости оказались перспективными для покрытия форм, используемых в литейном производстве алюминиевых сплавов [25].

Как отмечалось в гл. 4, в промышленности стали использовать нанопорошки (Al_2O_3 — TiO_2 , WC—Co, Cr_3C_2 —Ni и др.) для получения износостойких покрытий и восстановления изношенных изделий методом газотермического напыления. Этот метод весьма производителен; твердость и износостойкость повышаются в 1,3—2 раза. Агломерированные нанопорошки для газотермического напыления изготавливают в промышленных масштабах на ряде фирм США.

В промышленности уже давно эффективно используются полировальные пасты и противоизносные препараты на основе наночастиц. Последние (например, на основе бронзы) вводят в зоны трения машин и различных механизмов, что значительно повышает ресурс их работы и улучшает многие технико-экономические показатели (например, снижается в 3—6 раз содержание СО в выхлопных газах). На поверхности пар трения в процессе эксплуатации формируется противоизносный слой, образующийся при взаимодействии продуктов износа и вводимых в смазку наночастиц. Препараты типа РиМЕТ в промышленном масштабе производятся в России научно-производственным предприятием «Высокодисперсные металлические порошки» (Екатеринбург).

Для аэрокосмических технологий разработаны новые пленочные антифрикционные композиционные наноматериалы на основе TiN/MoS₂, TiB₂/MoS₂, WC/аморфный углерод/WS₂ [46]. Эти объекты, получаемые магнетронным распылением или лазерным испарением, характеризуются, с одной стороны, значительной твердостью (около 10—20 ГПа), что обеспечивает высокую износостойкость, а с другой стороны, низким коэффициентом трения (менее 0,1), что обусловлено наличием в структуре так называемых твердых смазок (халькогенидов переходных металлов VI группы Периодической системы). Размер фазовых включений составляет менее 5—10 нм. Эти материалы могут стабильно использоваться при трении в различных средах (в вакууме, влажном воздухе, азоте и т. д.) в широком интервале температур.

Добавки частиц и волокон в полимерные матрицы — хорошо известный прием повышения физико-механических свойств полимеров, а также их огнестойкости. Замена многих металлических

Характеристики политетрафторэтилена с добавками технического углерода и нанокристаллического алмаза [18]

Добавка	Модуль упругости при сжатии, МПа	Коэффициент трения	Относительная износостойкость
Отсутствует	4,2	0,21	1
Технический углерод (20 %)	11,5	0,32	25
Нанокристаллический алмаз (5 %)	4,5	0,21	70

материалов на полимеры, армированные наночастицами, приводит в автомобилестроении к уменьшению массы автомобиля, снижению потребления бензина и вредных выбросов. В США разработана специальная программа, предусматривающая создание легких и экономичных полимерных нанокompозитных материалов для автомобилестроения, строительства и других отраслей.

Добавки сажи к резинотехническим и другим пластмассовым изделиям уже давно широко применяются. Однако эта технология по экологическим требованиям далека от совершенства, и в настоящее время проводятся исследования с использованием других добавок (наночастиц Al_2O_3 , SiO_2 и т.д.).

Интенсивно изучаются физико-механические свойства нанокompозитов, содержащих добавки нанокристаллов алмаза и углеродных нанотрубок. Полученные данные свидетельствуют о возможности повышения прочности и особенно износостойкости. В табл. 5.1 приведены сравнительные данные по свойствам политетрафторэтилена с добавками технического углерода и нанокристаллического алмаза. Преимущества алмаза очевидны; упрочнение за счет добавок углеродных нанотрубок может быть еще более значительным.

5.3. Пористые материалы и материалы со специальными физико-химическими свойствами

Катализаторы, краски, пористые среды, включая фильтры, химические источники энергии и сенсоры — это одни из наиболее характерных приложений наноматериалов в химической и других отраслях промышленности. Пористые наноструктуры используются для диффузионного разделения газовых смесей (например, изотопов и других сложных газов, отличающихся молекулярной массой). Размер пор («окон») в обычных цеолитах изме-

няется в интервале 0,4—1,5 нм и зависит от числа атомов кислорода в циклических структурах, образующих цеолит. Например, цеолиты с кислородным числом 10 (диаметр окна 0,63 нм) могут использоваться для разделения *n*-гексана и циклогексана, молекулярно-кинетические диаметры которых составляют соответственно 0,51 и 0,69 нм. Следует иметь в виду, что поверхность многих пористых наноструктур сама по себе обладает каталитическими свойствами. В этом плане с точки зрения донорно-акцепторных взаимодействий пористые носители классифицируют на кислые (типа HZSM-5, HY, HL), нейтральные (силикагель) и основные (оксиды Mg, Al, Ti и щелочные цеолиты). Высокая селективность в различных процессах разделения возрастает за счет каталитических явлений, что, например, используется при изомеризации органических соединений типа ксилолов.

Разработанные в США алюмосиликатные цеолиты (MCM-41), размер цилиндрических пор в которых составляет 2—10 нм (см. рис. 2.20), широко используют при каталитической переработке нефти и нефтепродуктов. Экономический эффект от этого в ближайшие 10—15 лет оценивается в 100 млрд долл. США [5].

Задача ускорения и достижения высокой селективности химических реакций стимулирует разработку новых катализаторов и исследования в области нанобъектов. Перспективность катализаторов, полученных с учетом достижений нанотехнологии, может быть продемонстрирована многими примерами.

Дополнительно к сведениям, приведенным в гл. 3, отметим, что высокая селективность и активность наночастиц палладия в полимерных матрицах и на поверхности Al_2O_3 были обнаружены в реакциях тонкого органического синтеза при получении витаминов А, С, Е, К, а также душистых веществ; оксиды меди и соединения металлов группы железа в цеолитовых матрицах оказались весьма эффективными при окислении монооксида углерода и метанола [6].

Создание высокопористых носителей на основе ДНК рассматривается как перспективное направление для разработки новых фильтрационных, каталитических и вообще композиционных систем.

Значительное внимание уделяется также изучению каталитических, сорбирующих и фильтрующих свойств углеродных нанотрубок. Отмечены, например, их высокие сорбирующие характеристики применительно к очистке отходящих газов от трудноразрушаемых канцерогенных диоксинов [17].

Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO_2 нашли применение в приборах для очистки воздуха от органических загрязнений бытового и промышленного происхождения в различных помещениях: квартирах, цехах, детских садах, больницах, бытовках, офисах и т.д. Принцип работы приборов основан на фотокаталитическом окислении органических примесей на

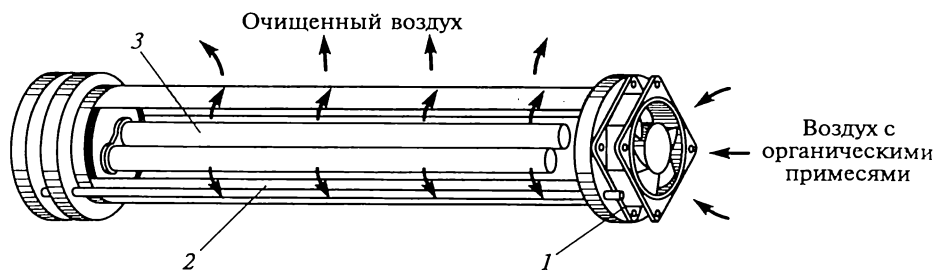


Рис. 5.2. Схема фотокаталитического очистителя воздуха:

1 — вентилятор; 2 — фотокаталитический элемент с покрытием из нанокристаллического TiO_2 ; 3 — ультрафиолетовая лампа

поверхности нанокристаллического TiO_2 под воздействием ультрафиолетового излучения (рис. 5.2; см. также подразд. 3.9).

Результаты испытаний по очистке воздуха от различных химических соединений представлены в табл. 5.2.

Эти данные свидетельствуют об эффективности фотокаталитического окисления, после которого очищенный воздух содержит небольшие количества вредных соединений (гораздо меньшие, чем допускается по нормам), а также продукты окисления — диоксид углерода и пары воды. Такие приборы разработаны под руководством В. Н. Троицкого и выпускаются фирмой ЗАО «Наноматериалы» (Черноголовка, Московская область).

Пленки и высокопористые слои из TiO_2 и CdSe считают перспективными для солнечных батарей и светодиодов.

Ультрадисперсные порошки используют для изготовления многослойных фильтров тонкой очистки. В научно-производственном центре «Ультрам» (Москва) под руководством В. Н. Лаповка и Л. И. Трусова разработана широкая гамма пластинчатых и трубчатых фильтрующих элементов из пористой нержавеющей стали со слоем из ультрадисперсного порошка на основе TiN или TiO_2 [1]. Тонкость фильтрации для газовых сред таких фильтров может достигать до 10 нм (при перепаде давления 0,1 бар) и для жидких сред — до 10—100 нм (при перепаде давления 2—5 бар). Фильтры прошли эксплуатационную проверку и запатентованы в России, США и странах ЕЭС. Разделение водно-масляных эмульсий, очистка сточных вод и жидких радиоактивных отходов, фильтрация продуктов распада клеток, осветление фруктовых соков — вот далеко неполный перечень областей применения фильтров тонкой очистки.

Гидриды как аккумуляторы водорода уже давно привлекли внимание, и в настоящее время известно много технических приложений для таких систем, как $\text{FeTi}-\text{H}_2$, LaNi_5-H_2 и др. [31]. Од-

Изменение концентрации примесей в воздухе после фотоокислительной очистки (замкнутый объем 190 л, $t = 2$ ч)

Соединение	Концентрация, мг/м ³		
	начальная	конечная	предельно допустимая
Ацетон	270	15	200
Гексан	600	85	—
Бензол	25	0,5	5
Хлороформ	600	15	—
Монооксид углерода	50	0,1	20
Толуол	500	15	50
Пиридин	5	0,01	5
Формальдегид	5	0,01	0,5
Дихлорэтан	50	0,5	10
Ксилол	300	15	50

нако использование в этом плане гидрида магния MgH_2 , содержащего 7,65 мас. % H_2 , осложняется неудовлетворительными кинетическими характеристиками процесса, что связано с наличием оксидных пленок на поверхности частиц. Ситуацию смягчают добавки Mg_2Ni , но наиболее радикальным является применение интенсивного измельчения (механохимической обработки) с получением наноконпозиций типа $Mg (MgH_2) - FeTi$, $Mg (MgH_2) - LaNi_5$, $Mg (MgH_2) - TiO_2$, $Mg (MgH_2) - (V, Nb)$ и др. Наличие на поверхности магниевых частиц этих и других соединений, возникающих в процессе механохимической обработки и оказывающих каталитическое влияние, а также создание нанокристаллической структуры — все это значительно улучшает характеристики гидрирования — дегидрирования и водородной емкости гидрида магния. На рис. 5.3 показаны кривые адсорбции и десорбции водорода из порошков MgH_2 до и после измельчения в течение 20 ч (удельная поверхность при этом увеличивается от 1,2 до 12,1 м²/г), а также поведение размолотых смесей $MgH_2 + V$ (5 ат.%) (средний размер частиц ванадия около 60 нм) [23]. Очевидно существенное изменение параметров сорбции и десорбции для размолотого MgH_2 и влияние добавок ванадия. Значительная активация сорбционных

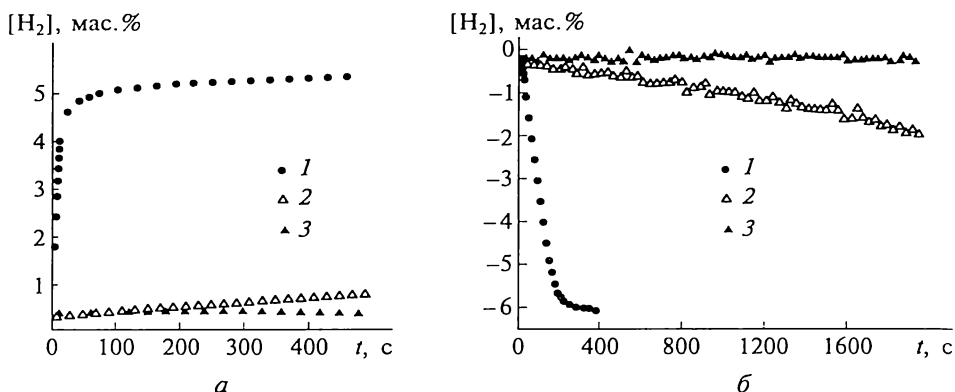


Рис. 5.3. Кинетика сорбции (а) и десорбции (б) водорода из MgH_2 , крупнокристаллического (1) и измельченного (2), а также из измельченной смеси $\text{MgH}_2 + \text{V}$ (5 ат. %) при температуре 150 (а), 300 (б) °C и давлении 1 (а), 0,015 (б) МПа [23]

свойств гидрида магния наблюдается также при введении добавок графита при измельчении.

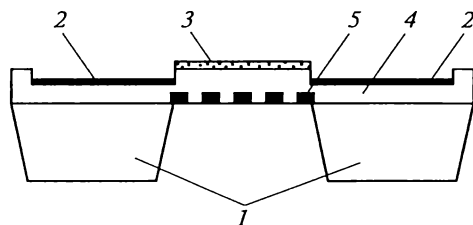
Небольшие добавки наночастиц Ti к NaAlH_4 , вводимые при совместном измельчении, повышают скорость сорбции водорода примерно в 40 раз и обеспечивают содержание водорода 4,6 мас. % [43].

Заманчивы также перспективы использования фуллеренов и углеродных нанотрубок для водородсорбирующих целей [19, 31]. Теоретически без разрушения фуллереновой основы можно ожидать получение молекулы $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$, содержащей 7,7 мас. % H_2 . Но синтезировать такой гидрофуллерен пока не удалось; экспериментальная информация о сорбционных характеристиках углеродных наноструктур весьма противоречива и накопление опытных данных продолжается.

Механохимическая обработка используется для улучшения проводящих свойств в аккумуляторах других типов, в частности для катодных материалов литий-ионных и никель-гидридных батарей, что способствует их удешевлению и расширению использования [35]. Американская фирма «Nanopowder Enterprises Incorporated» выпускает нанопорошки соединений лития и олова ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMnO_2 , LiVO_x , SnO_2) для электродов литиевых аккумуляторов, использующихся в автомобильной, космической и военной технике. Такие важные характеристики батарей, как емкость, срок службы, скорость зарядки/разрядки и другие, значительно улучшаются при использовании наноматериалов. Ведутся работы по исследованию возможности использования углеродных нанотрубок в литиевых батареях. Высокие разрядные характеристики ожи-

Рис. 5.4. Схема сенсорного устройства на основе пленки SnO_2 толщиной 0,8 мкм:

1 — кремниевые подложки; 2 — электроды; 3 — сенсорная пленка; 4 — изолятор; 5 — нагреватель



даются за счет повышения концентрации лития в нанотрубках по сравнению с таковой для обычных графитовых электродов.

Для наноструктурных объектов характерны необычные оптические свойства, что используется в декоративных целях. Поверхность куполов московского храма Христа Спасителя состоит из титановых пластин, покрытых нитридом титана. В зависимости от отклонений от стехиометрии и наличия примесей углерода и кислорода цвет пленок TiN_x может изменяться от серого до синего, что используют при нанесении покрытий на посуду.

Ультрадисперсные порошки Zn , Al , TiO_2 , ZnO и другие уже давно применяются в лакокрасочной промышленности, для антикоррозионной защиты, в косметике. Относительно новая область — создание эффективных чернил для принтеров. Перспективными оказались тонкие порошки на основе ZrO_2 [45].

В связи с проблемами мониторинга окружающей среды особый интерес представляют газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов (SnO_2 , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , In_2O_3 и др.). Ранее на рис. 3.37 демонстрировалась температурная зависимость чувствительности SnO_2 различной зернистости к примесям водорода.

На рис. 5.4 показана схема аналитического устройства с подогреваемым сенсорным слоем; отмечена возможность селективного определения CO , CH_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а также CO , CH_4 и H_2 при изменении влажности. В ряде стран (например, в Италии) уже имеется положительный опыт применения нанокристаллических сенсоров для контроля состава атмосферы в районе бензоколонок, однако проблемы снижения стоимости и длительности стабильной работы все еще не решены. Тем не менее многие положительные качества наносенсоров, такие как высокая чувствительность, селективность, быстрота отклика, возможность изменения их физико-химических и физико-механических свойств, определяют перспективы их широкого применения.

5.4. Материалы со специальными физическими свойствами

Это весьма многочисленная группа материалов, предназначенных для изготовления магнитомягких и магнитотвердых изделий; проводников, полупроводников и диэлектриков; различных ком-

понентов лазерной, приборной, измерительной, вычислительной и атомной техники.

Магнитные материалы. На рис. 3.19—3.21 приведены данные, иллюстрирующие влияние размера кристаллитов на магнитные свойства материалов различных типов. В последние годы благодаря изучению свойств наноматериалов, полученных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, японскими учеными был открыт новый класс магнитомягких материалов с высоким уровнем статических и динамических магнитных свойств по сравнению с аналогичными по назначению кристаллическими и аморфными сплавами. Это сплавы на основе Fe—Si—B с небольшими добавками Nb, Cu, Zr и некоторых других переходных металлов (например, Finemet; в Германии сплавы этого типа называются «Витроперм»). После закалки из расплава эти сплавы аморфны, а оптимальные параметры достигаются после частичной кристаллизации при температуре 530—550 °С, когда выделяется упорядоченная нанокристаллическая фаза Fe—Si (18—20) % с размером частиц около 10 нм. Объемная доля наночастиц в аморфной матрице составляет 60—80 %. Сплавы обладают низкой коэрцитивной силой (5—10 А/м) и высокой начальной магнитной проницаемостью при обычных и высоких частотах при малых потерях (200 кВт/м³) на перемагничивание, что обеспечивает их широкое применение в электротехнике и электронике в качестве трансформаторных сердечников, магнитных усилителей и импульсных источников питания, а также в технике магнитной записи и воспроизведения и т.д., обеспечивая значительную миниатюризацию этих устройств и стабильную работу в широком диапазоне частот и температур. Мировой выпуск сплавов оценивается на уровне 1000 т в год [39].

Для головок высокоплотной магнитной записи перспективно использование нанокристаллических железных пленок с добавками тугоплавких соединений (ZrN, AlN и др.). Пленки получают магнетронным распылением мишеней из сплавов Fe в азотной плазме [20]. Благодаря наноструктуре индукция насыщения у таких сплавов высока (1,6—1,8 Т), а коэрцитивная сила мала (4—6 А/м); наличие в структуре тугоплавких наночастиц обеспечивает достаточную термическую стабильность и высокую износостойкость.

Широкое распространение получают и нанокристаллические магнитотвердые материалы на основе Fe—Nd—B и Fe—Sm—N, получаемые преимущественно методами механохимического синтеза. Высокие значения коэрцитивной силы (2000 кА/м) и магнитной энергии ($(BH)_{\max} = 175$ кДж/м³) (см. рис. 3.20) обеспечивают их эффективное применение для изготовления постоянных магнитов небольших размеров, что важно в целях миниатюризации во многих областях техники.

Устройства для записи информации (головки, носители, диски и т.д.) — важная область применения магнитных наноматериалов. Легкость воспроизведения, устойчивость при хранении, высокая плотность записи, невысокая стоимость — вот лишь некоторые из предъявляемых требований к этим системам. Гигантский магниторезистивный эффект (см. рис. 3.21), проявляющийся в многослойных магнитно/немагнитных пленках типа Fe/Cr, Co/Cu и т.д., оказался очень полезным для эффективной записи информации. Этот эффект используется при регистрации очень слабых магнитных полей в считывающих головках дисководов магнитных дисков, что позволило значительно повысить плотность записи информации и увеличить скорость считывания. В течение 10 лет после открытия этого эффекта фирма IBM довела в 1998 г. выпуск жестких магнитных дисков ЭВМ с головками, основанными на этом явлении, до 34 млрд долл. (в стоимостном выражении), практически вытеснив старые технологии. Плотность хранения информации ежегодно удваивается.

Сверхрешетки типа Nb/Fe, Nb/Gd, т.е. многослойные пленки, состоящие из ферромагнитных и сверхпроводящих слоев, также рассматриваются как перспективные для ряда областей электроники и измерительной техники. Магнитокалорический эффект считается перспективным для создания новых рефрижераторных систем.

Магнитные частицы в полимерах и пленках также исследуются с точки зрения создания эффективных нанокмпозитов для записи и хранения информации.

Суперпарамагнитное поведение наночастиц ограничивает применение нанокристаллических материалов для записи информации — тепловые колебания оказывают размагничивающее влияние на вектор намагниченности малых кристаллитов.

Повышенной температурной стабильностью обладают многослойные антиферромагнитносвязанные структуры типа Co—Pt—Cr—V/Ru/Co—Pt—Cr—V (толщина промежуточного слоя Ru — три атомных слоя; размер кристаллитов в основных слоях 8,5 нм) с плотностью записи 5,4 Гбит/см². В Японии предложено использовать дополнительный подслой из сплава Co—Ru—Co и сообщается, что плотность записи может быть повышена до 50 Гбит/см².

Магнитные свойства ультрадисперсных порошков используются в ферромагнитных жидкостях, применяемых в качестве вакуумных уплотнений, глушителей колебаний и в других областях. Магнитные свойства некоторых бактерий помогают выявлять особенности поведения биологических систем.

Проводящие материалы и изоляторы. Сочетание высокой электропроводности и прочности необходимо при создании материалов для крупных магнитных систем с большой напряженностью магнитного поля. Перспективными в этом плане считаются про-

волоочные наноккомпозиты типа Cu—Nb, технология изготовления которых заключается в совместном холодном волочении медных и ниобиевых прутков [8]. В конечной структуре композита Cu—Nb (18 мас. %) средний поперечный размер ниобиевых волокон составляет около 100 нм; прочность на растяжение достигает 1,25 МПа, а электропроводность составляет около 70 % от электропроводности чистой меди. По достигнутым параметрам разработанные наноккомпозиционные провода были признаны одними из лучших в мире; они изготавливаются в опытно-промышленном объеме во ВНИИ неорганических материалов им. А.А. Бочвара (Москва).

Большие перспективы ожидаются при применении высокоэнергетического измельчения и вообще механохимического синтеза при изготовлении электроконтактных порошковых материалов, широко применяющихся в узлах коммутации электрического тока высоко- и низковольтного назначения (различные реле, выключатели, пускатели, контакторы и т.п.). Требования, предъявляемые к этим материалам, весьма разнообразны и противоречивы: малое удельное и контактное сопротивление, незначительная эрозия, механическая прочность и химическая инертность, высокая теплопроводность и т.д., что может быть достигнуто лишь при композиционном строении, т.е. при сочетании высокоэлектропроводных металлов (Cu, Ag) и тугоплавких трудноиспаряемых компонентов (W, Mo, CdO). Гетерогенизация структуры до нановключений с возможностью повышения концентрации проводящих компонентов могла бы привести к созданию новых высокоэффективных контактных материалов. Изучение механохимического синтеза в системе W—Ag показало, что размер вольфрамовых частиц после 15-часового измельчения и взрывного прессования смесей составлял 7—9 нм, а твердость была выше твердости исходных компонентов [30].

Проводящие наноструктурные пленки TiN, TiB₂ и т.п. используются в качестве барьерных слоев для предотвращения высокотемпературного диффузионного взаимопроникновения металлических компонентов в различных узлах электронной техники.

Введение металлических наночастиц для изменения электропроводности и прочности широко применяется в полимерном материаловедении. Спектр использования этих материалов весьма широк — нагреватели, уплотнители, измерительная техника, антистатические изделия, в том числе для медицинских целей, кабели, экраны от электромагнитного излучения и др. Варьирование размера частиц позволяет существенно менять порог перколяции, т.е. концентрацию проводящего компонента, при которой наступает резкое повышение электропроводности. Существенное увеличение электропроводности полимерных материалов отмечается при добавлении углеродных нанотрубок.

Проблема проводимости в нанобъектах широко изучается и в связи с исследованиями в области коммутирующих систем в нанoeлектронике. Нанопроволоки из металлов и полупроводников считаются перспективными для таких наноразмерных устройств, как транзисторы, диоды логические входы и др. На рис. 4.19 демонстрировалась возможная сборка (соединение) нанопроволочек с помощью «липких концов» ДНК. Миниатюрность электронных наноустройств и малое энергопотребление — вот стимулы для поиска эффективных нанопроводников, включая и сверхпроводящие объекты. Сверхпроводимость углеродных нанотрубок была обнаружена в ряде исследований.

Значительное внимание уделяется разработке так называемых термобарьерных материалов, что связано с проблемой повышения эффективности работы газотурбинных двигателей, существенно зависящей от рабочей температуры лопаток из жаропрочных никелевых сплавов; последняя лишь ненамного меньше температуры плавления и прогресс в повышении рабочей температуры незначителен. В связи с этим важное значение приобретают разработки, направленные на создание малотеплопроводных покрытий, наличие которых на поверхности металлических лопаток может способствовать повышению рабочей температуры газа в турбинах. Нанокристаллические покрытия на основе оксида циркония считаются весьма перспективными для этой цели. На рис. 3.18 было показано влияние размера кристаллитов на теплопроводность системы $ZrO_2 + Y_2O_3$ (8—15 %). Разработка термически стабильного низкотеплопроводного покрытия, рассчитанного на длительный срок работы газотурбинных двигателей, повысит их технико-экономические показатели.

Термоэлектрические наноматериалы, особенно слоистого типа (например, сверхрешетки на основе квантовых точек $PbSeTe$, квантовых проволок $SiGe$ и квантовых стенок $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$ и др.), благодаря высоким параметрам добротности (см. подразд. 3.5) считаются перспективными как для систем прямого преобразования солнечной энергии в электрическую, так и для криотехники.

Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (сегнетоэлектрики на основе $Pb(Ti, Zr)O_3$) находят широкое применение в качестве многослойных конденсаторов, термисторов, варисторов, элементов памяти ЭВМ, чувствительных датчиков и др. Использование нанотехнологии для керамики этого типа позволяет оптимизировать физико-механические свойства (см. рис. 3.16) и разработать миниатюрные изделия, что важно для многих приложений.

Основными базовыми элементами интегральных схем, включая большие и сверхбольшие схемы, являются структуры металл—диэлектрик—полупроводник. В качестве перспективных материалов для диэлектрического слоя, толщина которого составляет около

1 нм, кроме традиционного оксида кремния SiO_2 , рассматриваются ультратонкие монокристаллические или аморфные пленки Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 и т.п. с высокой диэлектрической проницаемостью.

Полупроводники [5, 6]. Как отмечалось в гл. 3, переход к наноструктурам в случае полупроводников сопровождается сдвигом спектров люминесценции в коротковолновую область, увеличением ширины запрещенной зоны и другими явлениями, что находит интересные и важные технические приложения. Монокристаллические наночастицы CdSe в полимерных матрицах рассматриваются как возможные светодиоды и оптические переключатели для лазерных систем, а также сенсоры в биологических объектах.

Применение гетероструктур с квантовыми ямами и сверхрешетками типа AlGaAs/GaAs в полупроводниковых лазерах позволило значительно снизить пороговые токи, использовать более короткие волны излучения и улучшить другие эксплуатационные характеристики в быстродействующих оптиковолоконных системах передачи информации. Переход к гетероструктурам с квантовыми проволоками и точками приводит к еще более значительным результатам (дальнейшее уменьшение порогового тока, повышение температурной стабильности и др.), важным для лазеров, оптических модуляторов, детекторов и эмиттеров, работающих в дальней инфракрасной области. Полупроводниковые наноструктуры весьма перспективны для систем преобразования солнечной энергии. Таким образом, прогресс в области создания гетероструктур с квантовыми точками позволит качественно улучшить служебные характеристики многих устройств современной и будущей техники.

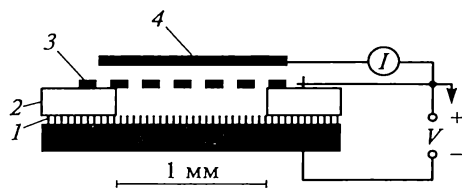
Эмиттеры, транзисторы, выключатели. Среди многочисленных потенциальных областей применения углеродных нанотрубок использование последних в электронной технике считается одним из самых перспективных. В связи с размерными особенностями (большое отношение длины к диаметру и малые размеры), возможностью изменения проводимости в широких пределах и химической устойчивостью углеродные нанотрубки рассматриваются как принципиально новый материал для электронных приборов нового поколения, в том числе и ультраминиатюрных [3, 13, 17].

На рис. 5.5 показана схема полевого эмиттера из нанотрубок. Напряженность электрического поля в районе головки нанотрубки намного выше общей средней напряженности, благодаря чему возникающий ток эмиссии очень высок (его плотность доходит до $0,1 \text{ мА/см}^2$), а прикладываемое напряжение питания невелико.

Высокие эмиссионные свойства углеродных нанотрубок — основа для разработки электронных приборов с холодными катодами (электронные дисплеи, источники рентгеновского излучения, катодолюминесцентные источники света и др.), отличающихся

Рис. 5.5. Схема полевого эмиттера на основе углеродных нанотрубок [17]:

1 — пленка, состоящая из трубок, расположенных перпендикулярно подложке; 2 — изоляция; 3 — сетка; 4 — анод



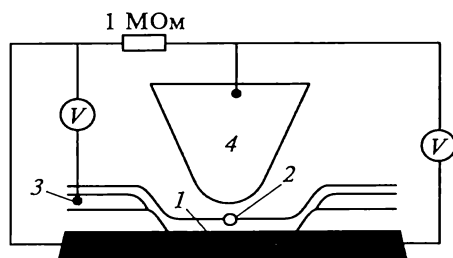
от обычных аналогов пониженными значениями напряжения питания и потребляемой мощности, а также миниатюрностью и малой массой.

Известно много примеров создания экспериментальных диодов и транзисторов, т. е. двух- и трехэлектродных элементов на основе углеродных нанотрубок и других нанообъектов. Схема одноэлектронного молекулярного транзистора показана на рис. 5.6. Кластерные частицы на основе Pd и Pt с лигандными оболочками (соединения типа $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$, расположенные в монослойных пленках стеариновой кислоты (пленки Ленгмюра — Блоджетт) на поверхности графита, формируют упорядоченную двухмерную решетку. Изучение вольт-амперных характеристик реально подтвердило возможность построения одноэлектронных схем нанoeлектроники. Оценки показывают, что плотность элементов в таких структурах может быть более 10^{13} на 1 см^2 , а быстродействие — свыше 10^{12} операций в течение 1 с.

Приведенные выше примеры демонстрируют роль наноматериалов в прогрессе электроники, которая постепенно от микро-размеров переходит к наноразмерам. Согласно эмпирическому закону Мура размеры электронных устройств уменьшаются со временем экспоненциально (уменьшение в два раза примерно за 1,5—2 года). Высказывался определенный пессимизм в осуществимости этих прогнозов, поскольку традиционные технологии уже не обеспечивали таких темпов развития электроники. Однако последние достижения в нанопечатной литографии и других методах сборки наноструктур (см. подразд. 4.4) внушают надежды на успехи нанoeлектроники. В этой связи все большее внима-

Рис. 5.6. Схема молекулярного одноэлектронного транзистора [12]:

1 — пленка Ленгмюра—Блоджетт; 2 — кластер; 3 — управляющий электрод; 4 — игла сканирующего туннельного микроскопа



ние уделяется также методам молекулярной электроники, оперирующей с молекулами и супрамолекулярными материалами [3, 4]. Если удастся собирать электронные схемы из отдельных молекул, соединенных проводами из углеродных нанотрубок, то вполне возможно создание устройств памяти с плотностью записи в миллион раз (!) выше, чем у современных устройств [5]. При этом ожидается снижение потребляемой мощности в миллиарды раз (!).

Интересен пример молекулярного переключателя, содержащего молекулы ротаксана (см. рис. 4.20, *a*). Эти молекулы под влиянием внешних воздействий (например, света, магнитных, электрических и температурных полей) могут обратимо менять свое положение относительно друг друга.

В ротаксанах кольцевая молекула надета на ось, на концах которой расположены заглушки. Индуцируемые обратимые переходы в этом соединении, с одной стороны, могут обеспечивать включение и выключение передачи информационных сигналов, а с другой стороны, это аналог двухбитового информационного носителя.

Молекулярные переключатели на основе ротаксанов во включенном виде (обычно это химически восстановленное состояние) обладают проводимостью за счет туннелирования электронов между незанятыми орбиталями. В окисленном состоянии, которое возникает при повышении подаваемого напряжения, появляется барьер и туннелирование становится невозможным (переключатель размыкается). Различие в проводимости этих двух состояний составляет 10^3 , что гораздо ниже, чем в случае обычных полупроводниковых транзисторов, для которых это различие составляет примерно 10^6 . Поиски других молекул для аналогичных устройств продолжаются.

Ядерные материалы. Пористый бериллий считается перспективным для изготовления тритийвоспроизводящего blankets термоядерных реакторов.

Изделия из бериллия пористостью 20 — 30 % играют роль отражателя и размножителя нейтронов. Для повышения прочности таких изделий и формирования микроячеистой структуры с полностью открытыми порами к обычному крупнокристаллическому порошку бериллия добавляется BeH_2 , разложение которого за счет образования наночастиц бериллия способствует укреплению контактов между частицами, а выделение водорода — образованию открытых пор [8].

Благодаря обилию поверхностей раздела как путей для выхода продуктов облучения нанокристаллическая структура может оказаться полезной и при создании малораспухаемых оболочечных и топливных материалов для тепловыделяющих элементов высокопоточных быстрых и тепловых атомных реакторов.

5.5. Медицинские и биологические материалы

Задача увеличения продолжительности и качества жизни мотивирует интенсивные разработки в области биоматериалов вообще и нанобиоматериалов в частности [11, 36]. Основные области применения наноматериалов в медицине, биологии и сельском хозяйстве весьма разнообразны:

- хирургический и стоматологический инструментарий;

- диагностика, наномоторы и наносенсоры;

- фармакология, лекарственные препараты и методы их доставки;

- искусственные органы и ткани;

- стимулирующие добавки, удобрения и т. д.;

- защита от биологического и радиологического оружия.

Рассмотрим наиболее характерные примеры. Как биологически полностью совместимый с живыми тканями титан перспективен в травматологии и стоматологии для изготовления протезов тазобедренных, коленных, челюстных и других суставов, пластин и спиц для костного сращения, винтов для фиксации позвоночника и т. п. Однако нелегированный титан обладает невысокими механическими свойствами. Методы интенсивной пластической деформации (в частности, равноканальное угловое прессование, см. гл. 4), позволяют существенно измельчить материал, вплоть до получения зерен размером 100—200 нм, что значительно (в 2—3 раза) повышает механические свойства. Физико-

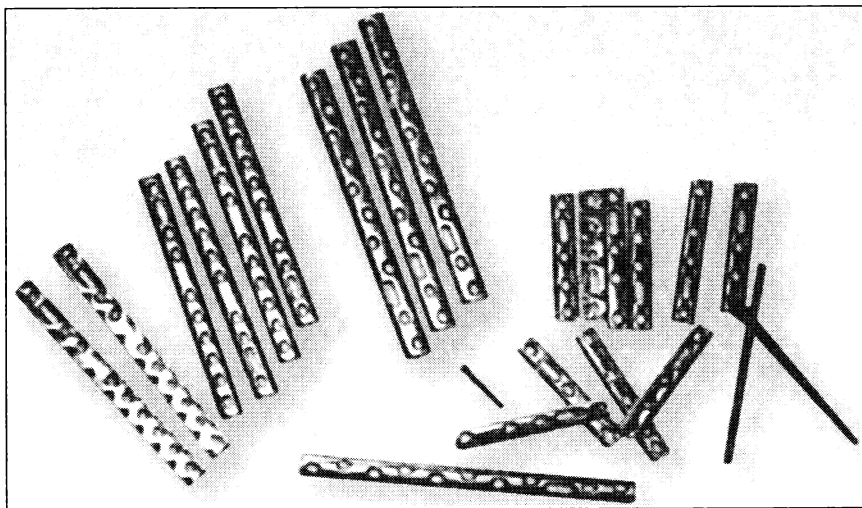


Рис. 5.7. Титановые пластины — имплантаты для костного остеосинтеза [10]

механические характеристики наноструктурного титана находятся на уровне таковых для его лучших сплавов (например, типа Ti—V—Al), однако последние значительно уступают нелегированному титану по биологической совместимости. На рис. 5.7 показаны имплантаты из наноструктурного титана.

В современной хирургии, травматологии и стоматологии находят применение материалы с памятью формы (главным образом никелид титана TiNi). Эффект памяти формы проявляется в обратимом при определенных условиях изменении формы, что используется в ряде областей техники. Рабочие органы эндоскопов, фиксаторы и скобы для суставов, экстракторы для извлечения камней из мочеточников — вот некоторые из медицинских приложений эффекта памяти формы. Восстановление заданной формы этих инструментов осуществляется за счет температуры человеческого организма или при нагреве электрическим током. На рис. 5.8 показано действие экстрактора для извлечения камней. Методы интенсивной пластической деформации, приводя к аморфизации структуры TiNi и нанокристаллизации при последующем отжиге, обеспечивают образование нанокристаллической структуры и повышение механических свойств в 1,5—2,5 раза, а также долговечность эксплуатации [16].

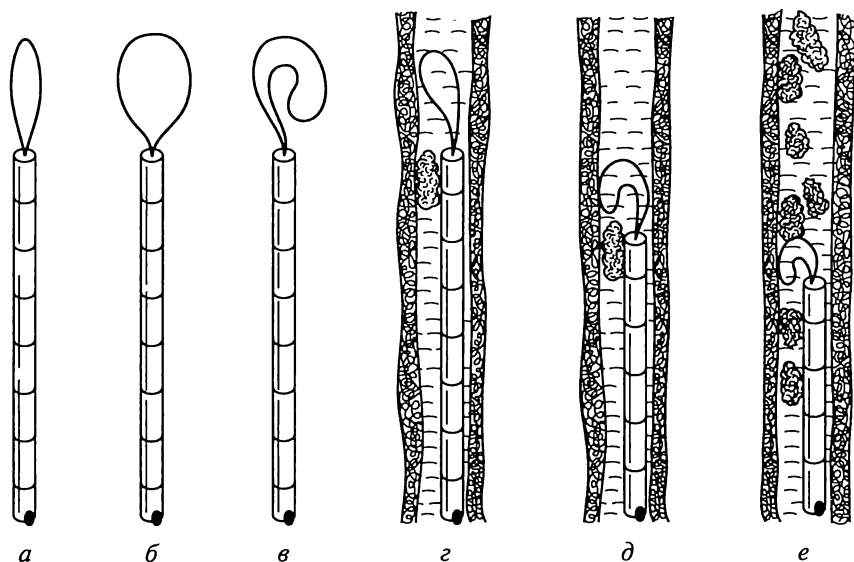


Рис. 5.8. Экстрактор в виде петли [15]:

а, б — исходное состояние; в — рабочее состояние; г — петля подведена выше камня; д, е — захват одного и двух камней соответственно

Еще один из биосовместимых и биоактивных материалов — это гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Он используется как индивидуально, так и в составе полимерных, стеклянных, углеродных и других композитов для изготовления искусственных имплантатов, наполнителей костных дефектов, создания покрытий на металлических имплантатах, для пломбирования зубов и т.д. Одна из основных проблем для материалов этого типа — повышение механической прочности и трещиностойкости. По этим показателям гидроксиапатитовые изделия значительно уступают человеческой костной ткани, которая тоже примерно на 70 % состоит из гидроксиапатита (остальное — это белковые волокна (20 %) и вода). Использование ультрадисперсных порошков при получении гидроксиапатита позволяет повысить прочность и снизить температуру спекания (что важно, поскольку при высоких температурах это соединение разлагается), но в целом проблема реализации наноструктуры с высокими механическими свойствами применительно к $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ остается пока нерешенной. Следует отметить, что практически все или во всяком случае многие из природных биоматериалов (например, костные ткани, материалы зубов, кожи и т.п.) по своим физико-химическим и физико-механическим свойствам, не говоря уже о биологических характеристиках, пока значительно превосходят их искусственные аналоги и в этом отношении наноструктурные подходы являются особенно ценными.

Развиваются работы по допированию поверхностей титановых и других имплантатов кальциевыми ионами (пленки тугоплавких соединений на основе TiN с добавками фосфатов и оксидов кальция), что позволяет не только повысить биосовместимость, но и увеличить износостойкость и ресурс использования [26, 44].

Модифицирование поверхностей полимеров типа полиэтилен-терефталата и политетрафторэтилена за счет ионно-плазменной обработки с формированием наноструктурного рельефа приводит к значительному повышению антимикробной активности, что перспективно для создания биологически активных систем и их использования в биологии, медицине и пищевой промышленности [14].

Известно, что медицинская ценность многих лекарственных препаратов может быть повышена при уменьшении размеров частиц до нанометров. Такие частицы проходят через капилляры, и лекарства на их основе могут вводиться внутривенно. В то же время переносчики генов — это тоже наночастицы с участием ДНК, и ДНК-технология рассматривается как перспективный метод переноса лекарств и генов. Таким образом, нанотехнологические подходы очень важны в современной фармакологии, которая активно развивает концепцию «волшебной пули», т.е. быстрой и направленной доставки лекарственных препаратов в нуж-

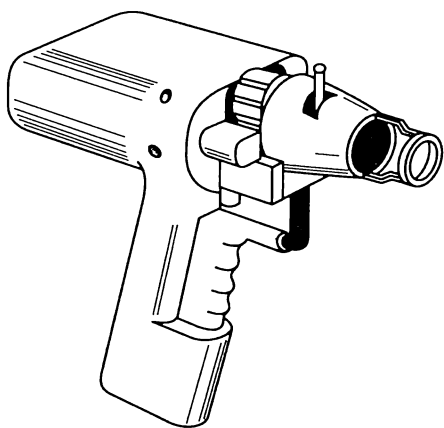


Рис. 5.9. «Генное ружье», предназначенное для доставки генетического материала в намеченные клетки растений и животных [5]

ные органы или ткани. Уменьшение размеров используемых наночастиц и разработка новых «направляющих» лигандов, содержащих лекарственные препараты, — эти и другие приемы используются исследователями для оптимизации принципов «волшебной пули». Разработано специальное устройство (так называемое «генное ружье»; рис. 5.9), с помощью которого наночастицы золота, покрытые ДНК, ускоряются сверхзвуковым потоком гелия и используются для ввода генетического материала в намеченные клетки растений и животных. Флуоресцентные биологические метки на основе полупроводниковых нанокристал-

лов (типа CdSe) считаются перспективными для маркировки и наблюдения за поведением вводимых в организм препаратов [5, 27].

Имеется несколько кратких сообщений о том, что различные дисперсные системы в виде ультрадисперсных порошков перспективны также для защиты от биологического и радиологического оружия, но подробные сведения по этому вопросу отсутствуют. Тем не менее информация о биологических свойствах наночастиц расширяется (например, антимикробные свойства наночастиц серебра, алмаза, а также фуллеренов и других нанообъектов; влияние ультрадисперсных порошков железа и других металлов на урожайность зерновых и зерново-бобовых культур, а также на заживление язв и регенерацию тканей и др.).

В США в ближайшие годы ожидается коммерческое производство металлооксидных наночастиц (для обеззараживания боевых отравляющих веществ, для защиты армии и населения при нападении террористов), а также высокопористых наноконпозитов в виде таблеток или гранул для очистки и дезинфекции воздуха (например, в самолетах, казармах, офисах и т. п.) [5].

Следует, однако, иметь в виду и токсическое действие наночастиц на живые организмы. Известно отрицательное влияние частиц кремниевых соединений и бериллия на здоровье человека, но, в принципе, и другие вещества в виде ультрадисперсных порошков, включая углеродные нанотрубки, могут быть потенциально опасными и требуют осторожного обращения [29].

Как отмечалось в гл. 4, широкое распространение получает изготовление полимерных нановолокон диаметром менее 100 нм. Эти

волокна используют для изготовления «активной» одежды, способствующей самозаживлению ран и диагностике состояния (с восприятием команд извне!) [22, 36]. Следует упомянуть еще и о биоактивных фильтрах на основе нановолокон. Американские фирмы «Argonide» и «NanoCeramTM» с участием российских специалистов наладили выпуск волокна диаметром 2 нм и длиной 10—100 нм (удельная поверхность 300—600 м²/г) из бемита (AlOOH). Эти волокна, агрегированные в «комки» размером около 1 мкм, могут быть соответственно либо кристаллическими (агрегаты типа «перекати-поле»), либо аморфными (агрегаты, напоминающие комки снега). Благодаря наличию большого числа гидроксильных групп агрегаты волокон в водных растворах заряжаются положительно и активно сорбируют отрицательно заряженные бактерии, вирусы, неорганические и органические наночастицы, обеспечивая эффективную очистку воды, а также стерилизацию медицинских сывороток и биологических сред.

Большое распространение получили биочипы с ДНК-зондами и с белковыми зондами, которые позволяют проводить диагностику болезней на молекулярном уровне, вырабатывая одновременно и методы лечения с минимальными побочными эффектами. Изготовление этих чипов предусматривает нанесение содержащих флуоресцентные или иные метки молекул ДНК (или белков) на специальную подложку. На микрочипы наносятся зонды и гены, содержащиеся в возбудителях анализируемых болезней (например, сибирской язвы, оспы или других опасных болезней, которые могут быть в арсеналах биотеррористов).

Быстрое фиксирование генетической информации обеспечивается технологией, сходной с литографическими методами формирования рисунка в интегральных схемах. Связывание ДНК (или белков) на микрочипе с аналогичными компонентами исследуемого объекта распознается сканером и обрабатывается компьютером (рис. 5.10). Использование биочипов неопределимо также в выявлении предрасположенности к тем или иным болезням, а также для наблюдения за развитием последних и во многих других случаях современной медицинской и судебно-медицинской диагностики. Создание искусственных биологических тканей тоже тесно связано с ДНК-технологией и биочипами.

В США коммерческим производством биочипов занимается несколько фирм. В России ведущие исследования и разработки в области биочипов (а также их изготовление) проводят в Институте молекулярной биологии РАН.

Наконец, нанoeлектромеханические устройства и наносенсоры на основе ДНК — это весьма перспективные сверхминиатюрные молекулярные двигатели и диагностические приборы для человеческого организма, которые могли бы обеспечить высокий уровень поддержания здорового образа жизни и необходимых мер

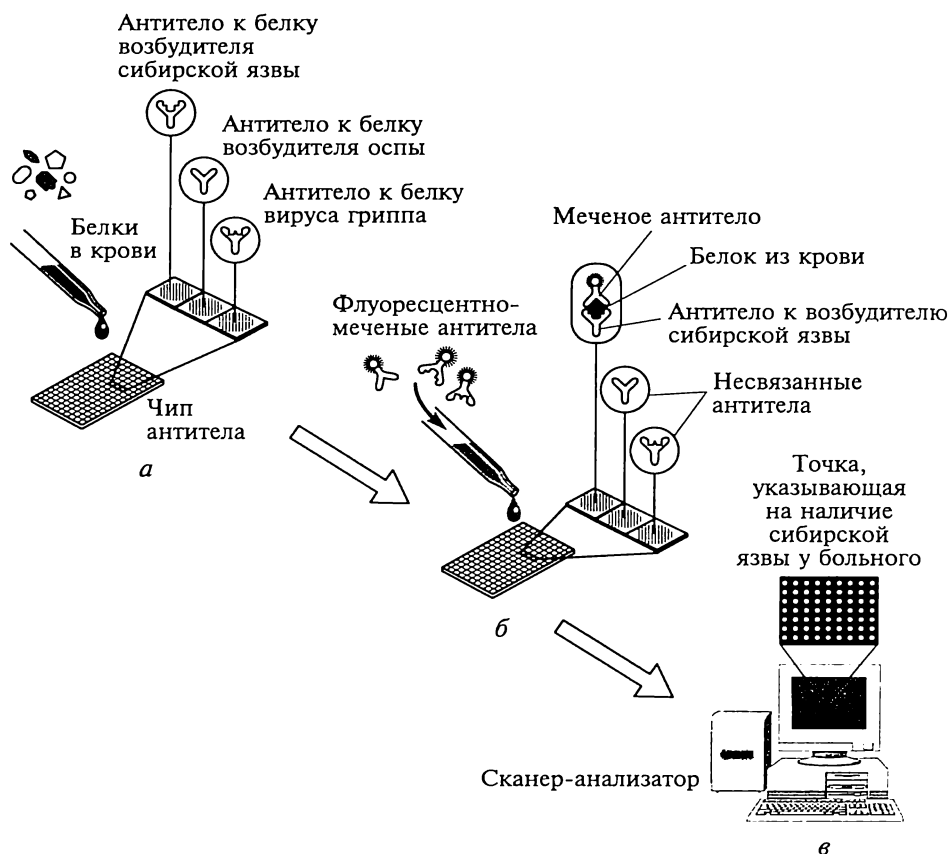


Рис. 5.10. Схема анализа с помощью биочипа [21]:

а — анализ белков в крови; *б* — анализ антител с флуоресцентной меткой; *в* — компьютерный анализ

лечения. Исследования в этом направлении ведутся активно, хотя до широкого внедрения в медицинскую практику еще далеко.

5.6. Микро- и нанoeлектромеханические системы

Одно из важных достоинств наноматериалов заключается в том, что благодаря их особым физико-химическим и физико-механическим свойствам возникает много возможностей для создания новых миниатюрных и сверхминиатюрных систем. В гл. 1 отмечалось, что возможность целенаправленного манипулирования отдельными атомами и молекулами была предсказана Р.Фейнма-

ном и Э.Дрекслером. На примере молекулярных машин Э.Дрекслер описал работу нанороботов, осуществляющих компьютерную сборку, разборку и создание как индивидуальных нанокomпонентов, так и на их основе нано- и макросистем.

Туннельные сканирующие микроскопы, позволяющие осуществлять нанодопирование и другие манипуляции в наноструктурах, — это один из примеров реализации нанотехнологических операций макроустановками. Многочисленные исследования проводятся в области создания микроэлектромеханических и нанoeлектромеханических (размером менее 100 нм) систем. Сфера их применения — суперминиатюрные сенсоры, электромоторы, преобразователи, датчики, вентили, клапаны, конденсаторы, резонаторы и т. д.

В настоящее время уже имеются опытные образцы микродвигателей с размером ротора около 1 мм, развивающие 40 тыс. об/мин. Полагают, что снятие холестерина с стенок кровеносных сосудов и доставка лекарств в нужное место может осуществляться с помощью сверхминиатюрных «подлодок». В связи с этим медицина и специальные области машиностроения (оборонная техника, космонавтика и т. д.) нуждаются прежде всего в микро- и нанoeлектромеханических системах.

В конструировании наномашин особое значение приобретает понимание закономерностей функционирования биологических систем, на что обращали внимание Р.Фейнман и Э.Дрекслер. Принципами подобия биологических систем занимается биомиметика; наномшины могут быть также созданы и на основе подражания природным аналогам, но особенности работы биомоторов важны вообще для создания стабильных микро- и нанoeлектромеханических систем.

Полезно отметить, что существуют, по крайней мере, два подхода к конструированию наноустройств. Это, с одной стороны, создание сверхмалых копий известных макрообъектов и, с другой — разработка принципиально новых образцов, не имеющих традиционных аналогов. Р.Фейнман более 40 лет назад в известном докладе, посвященном проблемам миниатюризации, обращал внимание на трудности, возникающие при попытках микрокопирования механических устройств [7]. Например, при общем размере микроавтомобиля 1 мм точность обработки деталей должна соответствовать размерам порядка 10 атомов. Возникает также проблема смазки в нанозазорах, необходимость создания электропривода из нанопроводов и др. Изготовление самих конструктивных деталей микро- и наноразмера требует использования особых приемов порошковой и полимерной нанотехнологии, а также специальных методов сборки, контроля и т. д.

В то же время создание принципиально новых наноустройств типа нанoeлектромеханических систем основывается на неизвест-

ных ранее явлениях. Например, наноприводы на основе многослойных углеродных нанотрубок используют электропроводящие свойства последних и их низкие фрикционные характеристики, что, конечно, требует детального изучения и понимания природы этих параметров.

В отличие от биомоторов такие наноэлектромеханические системы могут работать в широком диапазоне температур (от низких температур вплоть до нескольких сотен градусов) и в различных агрессивных средах. Полагают, что такие наномоторы могут найти применение в оптических переключателях, компьютерах и сотовых телефонах.

Сообщается также, что измерение перемещений на уровне тысячных долей нанометра может осуществляться с помощью наноэлектромеханических систем на основе датчика из GaAs (длина 3 мкм, ширина 250 нм, толщина 200 нм) в совокупности с одноэлектронным транзистором [33].

Понятно, что материаловедческие и технологические разработки, позволяющие за счет создания наноструктур варьировать физико-механические и физико-химические свойства и уменьшить габариты изделий, играют в создании микро- и наноэлектромеханических систем большую роль.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте основные пути использования наноматериалов в машиностроении.
2. В чем состоят трудности использования порошковых консолидированных наноматериалов?
3. Опишите основные области применения нанопористых материалов.
4. В чем заключаются особенности применения катализаторов как одного из типов наноматериалов?
5. Каковы преимущества применения наноматериалов для аккумуляторов?
6. Назовите основные области применения магнитных наноматериалов.
7. Для чего и как разрабатываются материалы с высокой электропроводностью и прочностью?
8. Охарактеризуйте перспективы применения наноматериалов в электронике.
9. Приведите примеры использования наноматериалов в хирургии, травматологии и стоматологии.
10. Расскажите о применении наноматериалов в биологии, медицине и сельском хозяйстве.
11. Перечислите основные направления ДНК-технологии.
12. Расскажите о материаловедческих проблемах в создании микро- и наноэлектромеханических систем.

Основная литература

1. *Андриевский Р. А.* Состояние разработок и перспективы в области порошковых наноструктурных материалов // Порошковая металлургия (Минск). — 1999. — № 22. — С. 119—126.
2. *Андриевский Р. А.* Наноструктурные материалы — состояние разработок и перспективы // Перспективные материалы. — 2001. — № 6. — С. 5—11.
3. *Бучаченко А. Л.* Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. — 2003. — Т. 72. — № 5. — С. 419—437.
4. *Минкин В. И.* Молекулярная электроника на пороге нового тысячелетия // Российский химический журнал. — 2000. — Т. 44. — № 6. — С. 3—13.
5. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. Роко, З. С. Уильямса, П. Аливисатоса / Пер. с англ. под ред. Р. А. Андриевского. — М.: Мир, 2002. — 292 с.
6. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов / Под ред. В. А. Махлина. — М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2002. — Т. 1. — С. 5—13, 27—48, 73—94, 94—150; Т. 2. — С. 58—78, 158—184.
7. *Фейнман Р.* Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики // Химия и жизнь. — 2002. — № 12. — С. 20—26.
8. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Сборник научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции / Под ред. В. Ф. Петрунина. — М.: МИФИ, 2003. — С. 415—421, 432—436, 505—509.

Дополнительная литература

9. *Андриевский Р. А.* Новые сверхтвердые материалы на основе тугоплавких соединений — достижения и перспективы // Физикохимия ультрадисперсных систем / Под ред. В. В. Иванова. — Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2001. — С. 23—31.
10. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
11. *Вересов А. Г., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д.* Достижения в области керамических биоматериалов // Российский химический журнал. — 2000. — Т. 44. — № 6. — С. 32—45.
12. *Губин С. П.* Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Российский химический журнал. — 2000. — Т. 44. — № 6. — С. 23—31.
13. *Елецкий А. В.* Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172. — № 4. — С. 401—438.
14. *Елинсон В. М., Слепцов В. В., Дмитриев С. Н.* Ионно-плазменная модификация поверхности полимерных материалов для медицины и экологии — одно из важнейших направлений поверхностной инженерии // Технологическое оборудование и материалы. — 1998. — Т. 2. — С. 42—43.
15. *Журавлев В. Н., Пушин В. Г.* Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. — Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2000. — 150 с.

16. *Пушин В. Г., Валиев Р. З.* Структура, фазовые превращения и свойства наноструктурных сплавов на основе TiNi с памятью формы // Проблемы нанокристаллических материалов / Под ред. В. В. Устинова, Н. И. Носковой. — Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2002. — С. 242—257.

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

18. *Сакович Г. В., Комаров В. Ф., Петров Е. А.* Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы. — 2002. — № 4. — С. 8—23.

19. *Тарасов Б. П., Гольдишлегер Н. Ф., Моравский А. П.* Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — № 2. — С. 148—166.

20. Тонкопленочные магнитомягкие сплавы Fe—Zr—N с высокой индукцией насыщения / О. А. Банных, Е. Н. Шефтель, В. Е. Зубов и др. // Письма в Журнал технической физики. — 2001. — Т. 27. — № 5. — С. 8—16.

21. *Френд С. Х., Стафтон Р. Б.* Магия микрочипов // В мире науки. — 2002. — Ноябрь. — С. 6—15.

22. Advanced Fabrics // Materials Research Society Bulletin. — 2003. — V. 28. — N 8. — P. 558—596.

23. Advanced nanocomposite hydrogen storage materials / R. Schultz, G. Liang, J. Huot et al. // Materials Science and Engineering A. — 1999. — V. 267. — P. 240—245.

24. Application and market for nanotechnology products / M. Werner, Th. Kohler, S. Mietke et al. // Book of Abstracts of 6th International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2002) / Eds E. Lavernia, M. Trudeau. Th. Tsakalakos. — Piscataway: Rutgers University, 2002. — P. 31.

25. Application of hard coatings in aluminium die casting / C. Mitterer, F. Holler, F. Ustel et al. // Surface & Coating Technology. — 2000. — V. 125. — P. 233—239.

26. Bioactivity of TiN-coated titanium implants / S. Pisanec, L. C. Ciacchi, E. Vesselli et al. // Acta Materialia. — 2004. — V. 52. — N 5. — P. 1237—1245.

27. Biological applications of colloidal nanocrystals / W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino et al. // Nanotechnology. — 2003. — V. 14. — N 7. — P. R15—R27.

28. Focus at Catalysis. — 2003. — N 6. — P. 1—2.

29. *Gogotsi Y.* How safe nanotubes and other nanofilaments? // Materials Research Innovations. — 2003. — V. 7. — P. 192—194.

30. *Huang Z., Mashimo T.* Nonequilibrium alloy powders and bulk alloys in W—Ag system prepared by mechanical alloying and shock compression // Journal of Alloys and Compounds. — 2003. — V. 361. — P. 118—224.

31. Hydrogen Storage // Materials Research Society Bulletin. — 2002. — V. 27. — N 9. — P. 675—716.

32. Industrial scale manufacturing of superlattice hard PVD Coatings / W.-D. Munz, D. B. Lewis, P. E. Hovsepian et al. // Surface Engineering. — 2001. — V. 17. — N 1. — P. 15—27.

33. *Knobel R., Cleland A.* New NEMS device // Nature. — 2003. — V. 424. — P. 291—294.

34. *Matteazzi P., Wolf F., Alcalá M.* Fe/Al₂O₃ and FeCr/Al₂O₃ nanocomposites by mechanosynthesis and hot isostatic pressing // Processing and Properties of

Nanocrystalline Materials / Eds C. Suryanarayana, J. Singh, F. H. Froes. — Warrendale: TMS, 1996. — P. 279—290.

35. Metal hydride batteries research using nanostructured additives / A. M. Hermann, P. A. Ramakrishnan, V. Badri et al. // International Journal Hydrogen Energy. — 2001. — V. 26. — P. 1295—1299.

36. *Mikhalovsky S. V.* Use of high surface nanofibrous materials in medicine // Nanoengineered Nanofibrous Materials / Eds S. Guceri, Y. Gogotsi, V. Kuznetsov. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. — P. 330.

37. *Naslan R., Christin F.* SiC-matrix composite materials for advanced jet engines // Materials Research Society Bulletin. — 2003. — V. 28. — N 9. — P. 654—658.

38. *Parmentola J.* Paradigm shifting capabilities for future force // Report on the 2nd Defence Nanotechnology Conference. — London, 2003.

39. *Petzold J.* Applications of nanocrystalline softmagnetic materials for modern electronic devices // Scripta Materialia. — 2003. — V. 48. — P. 895—901.

40. Preparation and mechanical properties of nanoquasicrystalline bulk alloys / R. Inoue, T. Zhang, S. Ishihara et al. // Scripta Materialia. — 2001. — V. 44. — N 8/9. — P. 1615—1619.

41. *Presting H., Konig U.* Future nanotechnology developments for automotive applications // Materials Science and Engineering C. — 2003. — V. 23. — P. 737—741.

42. *Robertson A., Erb U., Palumbo G.* Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials // Nanostructured Materials. — 1999. — V. 12. — N 5—8. — P. 1035—1040.

43. Small Ti clusters for catalysis of hydrogen exchange in NaAlH_4 / M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher et al. // Nanotechnology. — 2003. — V. 14. — N 7. — P. 778—785.

44. Structure and properties of CaO- and ZrO_2 -doped TiC_xN_y coatings for biomedical applications / D. V. Shtansky, E. A. Levashov, N. A. Glushankova et al. // Surface and Coating Technology. — 2004. — V. 182. — N 1. — P. 101—111.

45. *Tay B. Y., Edirisinghe M. J.* Investigation of some phenomena occurring during continuous ink-jet printing of ceramics // Journal of Materials Research. — 2001. — V. 16. — N 2. — P. 373—384.

46. *Voevodin A. A., O'Neill J. P., Zabinski J. P.* Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications // Surface and Coatings Technology. — 1999. — V. 116—119. — P. 36—45.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Перечень* основных международных журналов в области нанотехнологии и наноматериалов

Наноструктурное материаловедение (Украина);
Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures (США);
International Journal of Nanoscience (Сингапур);
Journal of Aerosol Science (США);
Journal of Cluster Science Including Nanostructured Materials (Нидерланды, США);
Journal of Computational and Theoretical Nanoscience (США);
Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials (Швейцария, Германия);
Journal of Nanoparticle Research (Нидерланды, США);
Journal of Nanoscience and Nanotechnology (США);
Microporous and Mesoporous Materials (Нидерланды, США);
NANOletters (США);
Nanotechnology (Великобритания);
Photonics and Nanostructures (Нидерланды, США);
Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures (Нидерланды);
Physics of Low-Dimensional Structures (Швейцария, Россия);
Small (Германия);
Supperlattices and Microstructure (США).

* Указаны лишь журналы, которые практически целиком посвящены проблемам нанотехнологии и наноматериалов. Статьи, посвященные этим проблемам, также активно публикуют во многих других периодических изданиях, например в таких как Успехи химии, Физика твердого тела, Физика металлов и материаловедение, Коллоидный журнал, Journal Applied Physics, Langmuir, Applied Physics Letters, Acta Materialia, Thin Solid State, MRS Bulletin, Journal of Colloid and Interface Science, Scripta Materialia и др.

Перечень* основных конференций и семинаров, посвященных проблемам нанотехнологии и наноматериалов

Международный симпозиум «Наноструктуры: физика и технология» (Санкт-Петербург);

Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО»;

Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем»;

Всероссийская конференция «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (Красноярск);

Международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (Санкт-Петербург);

Российский симпозиум «Нанотехнология и фотонные кристаллы»;

Семинар «Актуальные проблемы нанокристаллических материалов» (Екатеринбург);

International Conference on Nanostructured Materials;

International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials;

International Semi-Annual Symposia on Nanoscience and Nanotechnology in the Frame of the Materials Research Society Meetings;

International Annual Symposia on Nanomaterials and Nanotechnology in the Frame of the European Materials Research Society Meetings;

The Nanotechnology Conference and Trade Show.

* Полный перечень можно найти в Интернете на сайте: <http://www.metallurgy.nist.gov/magnet/shull/nanomet/html>.

Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (Scanning Tunneling Microscope) был предложен Г. Биннигом и Г. Рорером в 1981 г. (эта работа в 1986 г. была удостоена Нобелевской премии).

Свойства поверхности образцов изучаются путем приложения небольшого напряжения (0,01 — 10 В) и регистрации туннельного тока в зазоре (примерно несколько атомных диаметров) между электропроводящим острием (зондом) и исследуемой поверхностью металлов, полупроводников и других проводящих материалов. Туннельный ток зависит от химического состава и особенностей рельефа. Эта информация дополняется данными спектроскопических измерений. Полученные результаты характеризуют топографию, химические и электронные свойства поверхности.

В качестве зонда используют заостренные иглы радиусом при вершине около 10 нм. Сканирующий механизм позволяет перемещать зонд в трех измерениях с высокой точностью и на расстояния до нескольких миллиметров. Тонкое сканирование обеспечивает перемещение зонда или образца с точностью до долей нанометра на десятки микрон. Измерения могут осуществляться как в воздухе, так и в вакууме или в инертных средах.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа можно не только осуществлять собственно микроскопические исследования с подробной аттестацией поверхностной структуры (см. рис. 4.1), но и зондом перемещать отдельные атомы по поверхности, т.е. проводить модификацию поверхности (см. рис. 2.9).

Сканирующий туннельный микроскоп — первый прибор, благодаря которому возможности нанотехнологических исследований были существенно расширены.

Подробное описание приборов подобного типа можно найти в пособии В. Л. Миронова «Основы сканирующей зондовой микроскопии» (Н. Новгород: Институт физики наноструктур РАН, 2004. — 110 с.).

Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп (Atomic Force Microscope) позволяет исследовать не только проводящие объекты, но и диэлектрики.

Сканированием с помощью зонда регистрируют вариации силового взаимодействия кончика иглы с исследуемой поверхностью. Игла расположена на конце специальной консольной балки (кантилевера), способной изгибаться под действием небольших сил взаимодействия ван-дер-ваальсового типа, возникающих между вершиной иглы и исследуемой поверхностью. Деформация кантилевера регистрируется с помощью чувствительных датчиков, что дает возможность после соответствующих преобразований воссоздать с высоким разрешением топографию исследуемой поверхности (см. рисунок на переплете; рис. 2.1, *г*; 4.24, *б*).

В России высококачественные сканирующие зондовые микроскопы различного типа разработаны и производятся под руководством В.А.Быкова (ЗАО НТ-МДТ, Зеленоград; <http://www.ntinstruments.com>).

Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия

Для изучения тонких особенностей структуры наноматериалов используют высокоразрешающие просвечивающие электронные микроскопы (High Resolution Transmission Electron Microscope) с ускоряющим напряжением не менее 200 кВ, позволяющие получить разрешение по точкам не менее 0,19 нм.

Измерение размеров кристаллитов (зерен) с использованием дифракции электронного пучка со специально приготовленной тонкой фольгой (или наночастицами) проводится с изменением контраста как в светлом поле (амплитудный контраст — см. рис. 2.1, *е*; 2.2; 2.16; 2.20), так и в темном поле (фазовый контраст — см. рис. 2.7, *а*). Высокое разрешение позволяет также получить изображения атомных плоскостей (см. рис. 2.1, *а*; 2.10; 2.12; 2.23; 4.10) с характерной полосчатой структурой и выявлением дислокаций и других дефектов.

Важным является получение информации о составе и кристаллической структуре изучаемых образцов, что достигается микродифракционными исследованиями, а также регистрацией рентгеновского излучения, возбуждаемого взаимодействием электронного пучка с образцом.

Микродифракция и рентгеновский микроанализ давно применяются в электронной микроскопии, но в последнее время развиваются тонкие методы так называемой аналитической электронной микроскопии, например регистрация и анализ энергетических потерь электронов первичного прошедшего пучка (спектроскопия электронов, потерявших энергию). За счет уменьшения диаметра пучка и повышения чувствительности детекторов удается добиться пространственного разрешения порядка 0,5 нм с пределом детекции около 100 атомов. Это открывает новые перспективы анализа сегрегаций на межкристаллитных границах в наноматериалах.

Последние достижения современной электронной микроскопии (просвечивающей и сканирующей) изложены в монографии Д. Брандона и У. Каплана «Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля» (Пер. с англ. под ред. С. Л. Баженова. — М.: Техносфера, 2004. — 384 с.).

Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения

В сканирующих электронных микроскопах высокого разрешения изображение рельефа получают при сканировании пучком электронов по поверхности образца.

Обычные сканирующие (растровые) электронные микроскопы в силу небольшого разрешения (3—3,5 нм) пригодны для исследования наноматериалов в ограниченном объеме.

Использование специальных катодов с полевой эмиссией (Field Emission Scanning Electron Microscope) значительно повышает эффективность получения качественных изображений с разрешением 1—1,5 нм (см. рис. 2.1, б; 3.22, в; 3.28; 4.23), что особенно важно при фрактографическом исследовании особенностей разрушения наноматериалов. Существенно возрастают также возможности построения карт распределения элементов при работе с энергодисперсионными рентгеновскими спектрометрами.

Наноиндентор

В микротвердомерах обычного типа (например, в известном приборе ПМТ-3) измерение твердости проводится на основании данных о нагрузке на индентор и площади отпечатка под его воздействием на поверхности образца. В данном случае возможности изучения поверхностных слоев очень ограничены.

В современных наноинденторах (Nanoindentor) используется другой принцип, заключающийся в непрерывной регистрации микронагрузки и перемещения индентора относительно исследуемой поверхности. Этот метод впервые был развит в Институте металлургии АН СССР (работы В. П. Алехина, С. И. Булычева, М. Х. Шоршорова и сотр., 1973 — 1976 гг.) и затем получил приборное оформление в ряде стран (США, Австралия, Германия и др.).

Наноинденторы позволяют получить информацию о твердости поверхностных слоев (вплоть до нескольких нанометров) в широком диапазоне исследуемых нагрузок (1 мН — 2 Н). Исследуя форму диаграмм нагрузка — перемещение, можно определять упругопластические характеристики материалов, их поведение при программированном нагружении, изучать фазовые переходы под давлением и др. Все это особенно важно при исследовании наноструктурных пленок, приповерхностных слоев, многофазных наноматериалов.

Наноинденторы в совокупности с атомно-силовым микроскопом производятся в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов (Троицк, Московская область; <http://www.mtu-net.ru/nanoscan>), а также в Тамбовском государственном университете (392622, Тамбов, ул. Интернациональная, 33; факс (0752) 710-307).