

А. А. РЕМПЕЛЬ
А. А. ВАЛЕЕВА

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Учебное пособие



10nm

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

А. А. Ремпель, А. А. Валеева

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ
для студентов, обучающихся по направлениям подготовки
210100 «Электроника и микроэлектроника»,
210600 «Нанотехнология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2015

УДК 620.22-022.532(075.8)

ББК 30.600.3-3я73

Р38

Рецензенты:

директор Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, чл.-кор. РАН, проф. д-р техн. наук Алымов М. И.;

завотделом Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН чл.-кор. РАН, д-р хим. наук Анаников В. П.

Научный редактор — д-р физ.-мат. наук, проф. Вайнштейн И. А.

Ремпель, А. А.

Р38 **Материалы и методы нанотехнологий : учеб. пособие / А. А. Ремпель, А. А. Валеева. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 136 с.**

ISBN 978-5-7996-1401-0

В настоящем курсе ММНТ рассматриваются следующие основные разделы: методы синтеза наночастиц и нанопорошков, методы получения компактных двухмерных и трехмерных наноматериалов. Большое внимание уделено физике и химии наноматериалов. Курс построен на основе известных в мире курсов по материалам и нанотехнологиям с привлечением результатов авторов и коллег из лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН, накопленных при синтезе наноматериалов и исследовании их структуры и физико-химических свойств.

Курс предназначен для студентов естественнонаучных и инженерных специальностей, изучающих нанотехнологии, наноэлектронику и нанофотонику. Фундаментом для освоения курса являются знания по общей физике, атомной физике, физике конденсированного состояния, неорганической и физической химии.

Библиогр.: 23 назв. Рис. 14.

УДК 620.22-022.532(075.8)

ББК 30.600.3-3я73

Учебное издание

**Ремпель Андрей Андреевич,
Валеева Альбина Ахметовна**

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Подписано в печать 30.03.2015. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага писчая. Плоская печать.
Гарнитура Charter. Уч.-изд. л. 7,5. Усл. печ. л. 7,9. Тираж 100 экз. Заказ 118.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5. Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4. Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06. E-mail: press-urfu@mail.ru

ISBN 978-5-7996-1401-0

© Уральский федеральный
университет, 2015

Введение

In search of novel properties of solid materials, Gleiter and co-workers in 1984 have initiated studies of polycrystals with very small crystallite sizes (5–10 nm) which are called nanometer-sized polycrystalline materials, or abbreviated nanocrystalline materials.

(В поисках новых свойств твердых материалов Глейтер и его коллеги в 1984 году начали исследования поликристаллов с очень маленькими размерами кристаллитов (5–10 нм), которые называются наноразмерными поликристаллическими материалами, или сокращенно нанокристаллическими материалами.)

H.-E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer and H. Gleiter, Physical Review B (1988)

Научная дисциплина «Материалы и методы нанотехнологий (ММНТ)» дает знания о методах нанотехнологий, с помощью которых можно синтезировать и получать материалы, полезные своими свойствами для фундаментальной науки, прикладных исследований и практического использования. Кроме того, эта дисциплина дает подробные знания о наноматериалах, которые получают благодаря использованию нанотехнологий. В частности, в курсе представлена информация о морфологии наноматериалов, их атомной структуре, физико-химическим свойствам и возможным областям применения. Проводится сравнительный анализ свойств вещества в крупно-зернистом состоянии и в наносостоянии. Большое внимание уделяется размерным эффектам на свойствах наноматериалов.

Известно, что нанотехнологии — это способы получения наноматериалов, способы создания наноустройств и способы оперирования с нанобъектами. Систематическая и целенаправленная разработка фундаментальных основ нанотехнологий началась в 80-х годах XX века. В настоящее время фундаментальные разработки претворяются в практические решения и начинают влиять на жизнь каждого человека. Действительно, в настоящее время наноматериалы используются в различных областях физики, химии, техники, биологии и медицины.

В основном интерес к наноматериалам связан с тем, что уменьшение размера частиц твердого вещества ниже некоторого критического может приводить к значительному изменению их свойств. Критический размер частиц, при котором происходит скачкообразное изменение свойств, для большинства известных в настоящее время твердых веществ варьируется от 1 до 100 нм. Поскольку этот размер лежит в области нанометров, то и материалы, в которых наблюдаются размерные эффекты на свойствах, называются наноматериалами.

Методы нанотехнологий для получения наноматериалов можно подразделить на два принципиально разных типа: снизу-вверх и сверху-вниз. В первой группе методов нанотехнологий реализуется образование наночастиц из атомов и молекул, т. е. достигается укрупнение исходных частиц до частиц нанометрового размера. Во второй группе методов нанотехнологий нанометровые размеры частиц достигаются с помощью дробления крупных частиц, порошков или зерен в твердых телах. Деление нанотехнологий на две группы проводится с учетом ключевой стадии, при которой собственно и образуется наноструктура. Например, типичными представителями нанотехнологий снизу-вверх являются плазмохимический синтез и осаждение из жидких растворов, а типичными представителями нанотехнологий сверху-вниз являются механический размол и интенсивная пластическая деформация. Можно сказать, что первая группа методов нанотехнологий в большей степени основана на химическом подходе, а вторая — на физическом.

Благодаря популярности науки о наноматериалах (*nanoscience*) понятия о наноматериалах и нанотехнологиях в научной и в особенности популярной литературе постоянно расширяются и приобретают все новые, а часто и ошибочные оттенки. В связи с этим в начале курса необходимо сравнить понятия о наноматериале и других близких, а иногда и родственных понятиях.

Часто наноматериалами называют все материалы, строительные блоки в которых имеют размер от 1 до 100 нм. В этом случае суть термина «наноматериал» сужена до простой констатации размера блоков, и становится непонятным, почему появление нанотехнологий сравнивают с новой революцией в технике, наступающей вслед за промышленной революцией XVI–XVII веков. Следовательно, в понятие о наноматериале необходимо включать не только размер строительных

блоков, но и то скачкообразное изменение свойств вещества, которое происходит в наноматериале благодаря малому размеру составляющих его блоков.

Необходимо учитывать, что понятие о наноматериале отличается от таких широко известных и распространенных понятий, как высокодисперсные системы, ультрамелкозернистые, сверхмелкозернистые или сверхтонкие вещества. Отличие связано с тем, что понятие о наноматериале включает в себя количественную характеристику: размер частиц, зерен или строительных блоков отражен приставкой *нано*, которая означает *нанометр* (10^{-9} м), т. е. конкретный масштаб размеров. В вышеперечисленных понятиях характеристика размера строительных блоков отражается лишь относительно — *ультра* или *сверхмалый* размер, поэтому такие понятия не являются количественными.

Понятие о наноматериале отличается и от другого широко распространенного понятия о субмикроструктурном материале. Свойства субмикроструктурных материалов, так же как и свойства наноматериалов, отличаются от свойств крупнокристаллических, крупнозернистых и монокристаллических материалов. Однако отличие свойств связано с повышенной удельной поверхностью, что приводит к ускорению различных процессов, например химических реакций, но не приводит к уменьшению энергии активации процессов, т. е. к снижению минимальных температур начала атомных процессов. В субмикроструктурных материалах размер частиц, зерен или строительных блоков предполагается меньшим микрометра. Микрометр, как и нанометр, является количественной характеристикой, однако между наноматериалами и субмикроструктурными материалами существует принципиальная разница. Именно наносостояние, а не субмикроструктурное состояние, является промежуточным между молекулярным и твердотельным состояниями. Именно на нанометровых расстояниях формируются свойства твердого тела. В этом же заключается и физическая причина того, что значительное изменение свойств наблюдается в нанометровом режиме. Дело в том, что расстояние, на котором действуют основные силы взаимодействия в веществе, варьируется в диапазоне от одного до нескольких десятков нанометров. Необходимо отметить, что разные типы взаимодействия: электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фонон-

ные, магнон-магنونные и т. д. — простираются на разные расстояния в одном и том же веществе. В связи с этим проявление наноэффектов на разных свойствах в конкретном веществе может происходить при различных размерах наночастиц. Понятно, что ни о каком магическом значении размера наночастиц как для одного и того же, так и для разных веществ говорить не приходится.

Наноматериалы часто называют *нанокристаллическими* материалами. Это тоже не всегда оправданно. Понятие о нанокристаллическом материале включает в себя то, что строительные блоки таких материалов — частицы или зерна — являются кристаллами. Однако наноматериалы, как правило, являются термодинамически неравновесными системами, а значит, и их строительные блоки не обязательно обладают хорошей кристаллической структурой, скорее, наоборот. Строительные блоки в наноматериалах имеют сильно дефектную структуру, часто приближенную к аморфному состоянию. Другими словами, в строительных блоках большинства наноматериалов дальний порядок сильно нарушен, а роль многочастичных корреляций в расположении атомов берет на себя ближний порядок. В связи с этим часто и оправданно используют более точное и полное название наноматериалов — *наноструктурированные материалы*.

Наноматериалы многообразны, поэтому существуют различные типы их классификации. Наиболее удачная классификация наноматериалов выполняется по размерности строительных блоков или структурных элементов, из которых они состоят. Основными типами нанокристаллических материалов по размерности являются нульмерные (0D), одномерные (1D), двухмерные (2D) и трехмерные (3D) наноматериалы.

К нульмерным наноматериалам относят нанокластерные материалы и нанодисперсии (суспензии, коллоидные растворы), т. е. такие материалы, в которых наночастицы изолированы друг от друга. К одномерным наноматериалам относят нановолоконные (нанопрутковые) и нанотубулярные материалы. Причем длина волокон (прутков) или трубок может составлять от 100 нм до десятков микрометров. К двухмерным наноматериалам относят пленки с нанометровой толщиной. Часто наночастицы в 0D, 1D и 2D наноматериалах расположены в какой-либо жидкой или твердой матрице или находятся на подложке. К трехмерным наноматериалам относят порошки, во-

локонные, многослойные и поликристаллические материалы, в которых 0D, 1D и 2D частицы плотно прилегают друг к другу, образуя между собой поверхности раздела — интерфейсы. Важным примером трехмерного наноматериала является поликристалл с нанометровым размером зерен. В таком трехмерном наноматериале весь объем заполняется нанозернами, а свободная поверхность зерен практически отсутствует, имеются только границы раздела между зернами — интерфейсы. Образование интерфейсов и «исчезновение» поверхности наночастиц в трехмерных наноматериалах принципиально важно для проявления свойств.

Действительно, свойства сильно агломерированного нанопорошка могут существенно отличаться от свойств компактного наноматериала, состоящего из частиц такого же размера, как и в порошке. Получению именно таких наноматериалов в последние два десятилетия уделялось огромное внимание. Именно такие трехмерные наноматериалы будут применяться в твердосплавной промышленности, авиастроении и других областях. Применение нульмерных наноматериалов следует ожидать в медицине и биологии, а также в нанoeлектронике. Одномерные и двухмерных материалы уже с успехом используются в нанoeлектронике, нанофотонике и т. д.

Глава 1

Методы синтеза наночастиц и нанопорошков

1.1. Конденсация паров и газофазный синтез

Один из самых простых способов получения наночастиц заключается в конденсации пара вещества в разреженной инертной атмосфере. Этим методом можно получить как наночастицы простого вещества, так и сплава. Если необходимо синтезировать наночастицы соединения металла, например оксида, нитрида, карбида, то в атмосферу необходимо добавить соответствующий реакционный газ — кислород, азот, углекислый газ, метан и др. Для создания пара вещества проще всего использовать процесс испарения. Атомы вещества, перешедшие в пар, быстро теряют свою кинетическую энергию из-за столкновений с атомами инертного газа и образуют наночастицы. При синтезе наночастиц соединения происходит еще и взаимодействие металла с реакционным газом. Для получения наночастиц заданного размера необходимо подбирать конкретное давление инертного газа.

В газовой фазе наиболее часто проводят следующие процессы: испарение — конденсация (испарение в электрической дуге и в плазме); осаждение; топочимические реакции (восстановление, окисление, разложение частиц твердой фазы). В процессе «испарение — конденсация» жидкие или твердые вещества испаряются при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара в охлаждающей среде или на охлажденных поверхностях специальных устройств. Этот способ позволяет получать

частицы размером от 2 нм до нескольких сотен. Наночастицы размером несколько нанометров могут иметь форму, близкую к шарообразной, а у более крупных частиц может появляться огранка. Крупные наночастицы могут иметь высокое аспектное отношение.

Если проводить испарение вещества в режиме, когда нет столкновения между молекулами (в частных случаях атомами, ионами, кластерами) в пространстве диафрагмы, то длина свободного пробега молекул $\lambda_m > d_d$ (d_d — диаметр диафрагмы). Истечение пучка молекул из нагревательной камеры будет эффузионным; интенсивность пучка J на расстоянии r от источника пропорционально

$$J \sim \lambda_m d_d^2 P \cos\theta / 4 r^2 \sqrt{MT},$$

где P — давление в камере; θ — угол между направлением пучка и нормалью к плоскости отверстия; M — молекулярная масса; T — температура источника тепла.

Как видно из выражения, интенсивность пучка $J \sim 1/r^2$, т. е. распределение распыляемых молекул в пространстве приблизительно такое же, как и для источника. Другими словами, испускаемые молекулы распространяются в вакууме по законам геометрической оптики.

Молекулярные пучки, получаемые при эффузионном истечении испаряющихся частиц, обладают малой интенсивностью порядка от 10^{12} до 10^{14} молекул/(см²·с). Температуру источника выбирают в зависимости от требуемой интенсивности молекулярного пучка и равновесного давления над испаряемым веществом. Она может быть выше или ниже температуры плавления вещества.

Необходимо отметить, что некоторые вещества (например, Sn и Ge) испаряются как в виде отдельных атомов, так и в виде малых кластеров. В молекулярных пучках малой интенсивности, получаемых при эффузионном истечении через отверстие в нагревательной камере, наблюдается равномерное распределение кластеров малых размеров. Основным достоинством метода молекулярных пучков является возможность достаточно точно регулировать интенсивность пучка и управлять скоростью подачи частиц в зону конденсации.

Систематическое исследование образования наночастиц этим методом было выполнено на металлах Zn, Cd, Se, As и Au. Были получены

наночастицы размером от 2 до 100 нм и было показано, что оптимальное давление инертного газа составляет от 40 до 400 Па. Наночастицы можно также получать методом диспергирования металла с помощью электрической дуги в жидкости и последующей конденсации металлического пара в парах жидкости.

Метод молекулярных пучков малой интенсивности часто комбинируют с химическими способами осаждения. Осаждение осуществляют вблизи холодной поверхности специального устройства, например цилиндра, или непосредственно на поверхности при контролируемой температуре и пониженном давлении для уменьшения вероятности столкновения частиц.

Газофазный синтез с конденсацией паров, иначе метод испарения и конденсации, (англ. *gasphase synthesis with vapor condensation*, или *evaporation-condensation method*) — это метод получения нанопорошков металлов, сплавов или химических соединений путем конденсации их паров вблизи холодной поверхности или на ней при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления. Это самый простой способ получения нанокристаллических порошков ввиду его высокой производительности. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют кластеры. При их конденсации образуются нанокристаллические вещества. Изучение испарения Zn, Cd, Se, As, Ge, Si, ZnO, SnO₂ в H₂, N₂, CO₂ и вакууме показало, что размер получаемых частиц зависит от давления и атомной массы инертного газа.

Установки, использующие принцип испарения — конденсации, различаются способом ввода испаряемого материала, методом подвода энергии для испарения, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора полученного порошка. Испарение металла может происходить из тигля, или металл может поступать в зону нагрева и испарения в виде проволоки, впрыскиваемого металлического порошка или в струе жидкости. Подвод энергии может осуществляться с помощью непосредственного нагрева, пропускания электрического тока через проволоку, электродугового разряда в плазме, индукционного нагрева токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерного излучения, электронно-лучевого нагрева. Испарение и конденсация могут протекать в вакууме, в неподвижном инертном газе,

в потоке газа, в струе плазмы. В зависимости от условий испарения металла (давление газа, расположение и температура подложки) его конденсация может происходить как в объеме, так и на поверхности реакционной камеры. Для объемных конденсатов более характерны частицы сферической формы, тогда как частицы поверхностного конденсата имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера.

Как уже отмечалось, форма наночастиц, получаемых методом газофазного синтеза, зависит от их размера. Мелкие наночастицы могут иметь шарообразную форму, а крупные — быть ограненными и быть вытянутыми или сплюснутыми. Это прямое следствие увеличения вклада поверхностной энергии в общую энергию наночастицы при уменьшении ее размера. Еще одно интересное явление, следующее из малого размера изолированных нанокристаллов и связанное с их энергией, — отсутствие в изолированных нанокристаллических частицах дислокаций, которые оказываются энергетически менее выгодны, чем дисклинации.

В методе газофазного синтеза наночастицы образуются в результате охлаждения парогазовой смеси, содержащей наряду с инертным газом один, два или более химических элементов. Охлаждение происходит в зоне конденсации, размер которой для данного реакционного сосуда можно регулировать, изменяя давление инертного газа, т. к. уменьшение давления увеличивает зону конденсации, а рост давления ее уменьшает. С изменением давления инертного газа связан размер получаемых наночастиц. Эта связь осуществляется как непосредственно, так и опосредованно, через размер зоны конденсации. Увеличение давления газа повышает его плотность и скорость теплоотвода, что снижает скорость образования центров кристаллизации в газовой фазе и увеличивает скорость роста кристаллов. В результате при прочих равных условиях повышение давления инертного газа или использование более плотного инертного газа сопровождается увеличением размера получаемых частиц. Поэтому для газофазного синтеза мелких наночастиц размером до 10 нм давление инертного газа (Ne, Ar, Xe) поддерживается на уровне не более 40 Па.

Для получения соединений наночастиц с помощью газофазного синтеза помимо испарения металла в инертную газовую среду вводят

реакционный газ. Образование разных по морфологии монокристаллических наночастиц соединения происходит в результате взаимодействия реакционного газа с тем или иным химическим элементом, при этом форму образующихся частиц можно регулировать с помощью изменения состава газовой фазы. Так изменение температуры газовой фазы и отклонение отношения Cd:S в газовой фазе от стехиометрического 1:1 в сторону увеличения содержания кадмия позволяет получать сульфид кадмия CdS в форме призматических пластин, лент, иглолок, усов, нитей, трубок. Структурной основой роста кристаллов разной формы являются промежуточные кластерные частицы $[\text{CdS}]_n$, $[\text{Cd}_2\text{S}]_n$, $[\text{Cd}_3\text{S}]_n$. Таким образом, соотношение исходных компонентов газовой фазы и температура являются основными факторами, определяющими форму полученных малых частиц, тогда как размер частиц в большей мере зависит от давления инертного газа.

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

Нанокристаллические порошки оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 получали испарением оксидных мишеней в атмосфере He, магнетронным распылением Zr в смеси Ar и O, контролируемым окислением нанокристаллов Y. Для получения высокодисперсных порошков нитридов переходных металлов использовали электронно-лучевой нагрев мишеней из соответствующих металлов. Испарение проводили в атмосфере азота или аммиака при давлении 130 Па. Так, были получены наночастицы карбидов, оксидов и нитридов с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере метана (в случае карбидов), кислорода (в случае оксидов), азота или аммиака (в случае нитридов). Импульсное лазерное испарение металлов в атмосфере инертного газа (He или Ar) и газа-реагента (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) позволяет получать

смеси нанокристаллических оксидов различных металлов, оксидно-нитридные или карбидно-нитридные смеси. Состав и размер наночастиц можно контролировать изменением давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), мощностью лазерного импульса, температурного градиента между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация.

Наночастицы алмаза можно получать из газовой фазы, перенасыщенной по содержанию углерода (CO_2 , метан, ацетилен, пропан, другие углеводороды), но при давлении ниже атмосферного. Конденсации углерода из газовой фазы и образованию зародышей алмаза способствует избыточная поверхностная энергия на границе раздела твердое–газ. Осаждение алмазных наночастиц нашло наибольшее применение для создания алмазных и алмазоподобных пленок и покрытий.

Наночастицы сплавов, богатых железом, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Pt, Fe-Co получали в аргоне при давлении 400 Па. Осажденные частицы имеют сферическую форму, средний размер частиц составляет (25 ± 5) нм. Наночастицы являются двухфазными (ОЦК и ГЦК), что соответствует термодинамическому равновесию компонентов в этих сплавах.

Нанопорошки керамических материалов можно получать из металлоорганических прекурсоров. Прекурсор смешивают с несущим инертным газом в нагреваемом трубчатом реакторе, выполняющем роль испарителя, в результате термического разложения прекурсора возникает непрерывный поток кластеров или наночастиц, который попадает из реактора в рабочую камеру и конденсируется на холодильнике, имеющем форму вращающегося цилиндра. Этим методом при использовании такого прекурсора, как гексаметилдилазан, удалось получить нанокристаллические порошки SiC_xN_y . Введение в несущий газ наряду с тем же прекурсором воды H_2O , водорода H_2 или аммиака NH_3 позволило синтезировать нанопорошки SiO_2 , SiC и Si_3N_4 . Успешное проведение процесса обеспечивается малой концентрацией прекурсора в инертном газе, быстрым расширением и охлаждением газового потока при выходе из реактора в рабочую камеру, низким давлением в рабочей камере.

Пленка из оксида циркония ZrO_2 , легированного оксидом иттрия Y_2O_3 , со средним размером кристаллитов от 10 до 30 нм была получена с помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов

кислорода и последующего осаждения оксидов на подложку со значением температуры от 350 до 700 К.

Основные закономерности образования наночастиц методом испарения и конденсации следующие:

— образование наночастиц происходит при охлаждении пара в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа. Внутренняя граница зоны конденсации находится вблизи испарителя, а ее внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда. В процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа;

— при увеличении давления газа до нескольких сотен паскалей средний размер частиц сначала быстро увеличивается, а затем медленно приближается к предельному значению в области давлений более 2.5 кПа;

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

— при одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Регулируя состав газовой фазы, содержащей, помимо инертного газа, два элемента и более, можно выращивать разные по форме малые частицы соединений различной степени кристалличности.

Конденсация парогазовой смеси температурой до 500–1000 К может происходить при ее поступлении в камеру с большим сечением и объемом, заполненную холодным инертным газом; в этом случае охлаждение происходит за счет расширения газовой смеси и контакта с холодной инертной атмосферой. Существуют установки, в которых в камеру конденсации коаксиально поступают две струи: парогазовая смесь подается вдоль оси, а по ее периферии поступает кольцевая струя холодного инертного газа. В результате турбулентного смешения температура паров металла понижается, увеличивается пересыщение, и происходит быстрая конденсация.

Самостоятельной задачей является сбор получаемого конденсацией нанопорошка, т. к. его частицы настолько малы, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в движущемся газе, не осажаясь под действием силы тяжести. Для сбора

получаемых порошков используют специальные фильтры и центробежное осаждение; в некоторых случаях применяется улавливание жидкой пленкой.

Модификации газофазного получения наночастиц

Модификации газофазного метода включают химическое осаждение из газовой фазы, метод распылительной сушки, аэрозольный метод, парофазное разложение и т. д. В основе всех этих методов лежит обеспечение перевода прекурсора осаждаемого вещества в газовую фазу. Например, метод парофазного разложения используется для получения наночастиц железа (пирофорное железо) испарением пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в токе CO с последующим разложением при температуре от 200 до 600 °С. Размер и фазовый состав формируемых наночастиц определяется как температурой синтеза, так и скоростью подачи прекурсора и расхода газа-носителя.

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

Модифицированный метод конденсации используют с целью получить керамические нанопорошки из металлоорганических прекурсоров. Схема конструкции аппарата для газофазного синтеза (рис. 1.1) включает рабочую камеру, охлаждаемый цилиндр, скребок, воронку, коллектор — приемную емкость для порошка, нагреваемый трубчатый реактор, устройство для регулируемой подачи испаряемого материала и несущего газа. В трубчатом реакторе испаряемый материал смешивают с несущим инертным газом и переводят в газофазное состояние.

Полученный непрерывный поток кластеров или наночастиц поступает из реактора в рабочую камеру аппарата, в которой создается давление порядка 50 Па. Конденсация наночастиц и осаждение их в виде порошка происходит на поверхности охлаждаемого вращающегося барабана, с помощью скребка порошок удаляют с поверхности барабана; затем он через воронку поступает в приемную емкость и направляется на дальнейшую переработку.

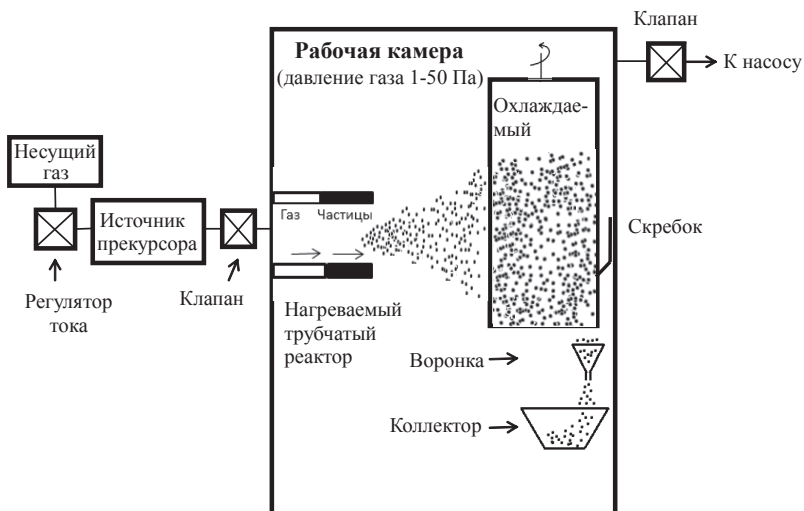


Рис. 1.1. Схема получения нанопорошков из металлоорганического прекурсора методом газозафазного синтеза

Успешное проведение процесса обеспечивается малой концентрацией прекурсора в инертном газе, быстрым расширением и охлаждением газового потока при выходе из реактора в рабочую камеру, низким давлением в рабочей камере. Полученные этим способом нанопорошки по своим характеристикам (дисперсный состав, агломерируемость, температура спекания) не отличаются от нанопорошков, синтезируемых стандартным методом испарения и конденсации. Испарение и разложение металлоорганических прекурсоров в несущем инертном газе используется для получения керамических нанопорошков.

Лазерная абляция

Газофазный метод активно используется при получении углеродных нанотрубок и фуллеренов. Один из способов состоит в испарении мишени, представляющей собой сплав металла с графитом, с помощью лазерного луча в атмосфере аргона при повышенном давлении

и температуре около 1200 °С. Испарившиеся атомы углерода переносятся потоком аргона в низкотемпературную область и осаждаются на охлаждаемый водой медный коллектор.

Распыление в дуговом разряде

Оптимальные условия получения углеродных нанотрубок реализуются в дуговом разряде при использовании электролизного графита в качестве электродов. Распыление графита осуществляется при пропускании переменного тока от 100 до 200 А с частотой 60 Гц при напряжении между 10 и 20 В. Испарившийся графит попадает в камеру, заполненную гелием He, давление которого составляет около 10^4 Па, и осаждается на поверхность медного кожуха, охлаждаемого водой. Из обработанного и промытого порошка можно выделить до 10 % фуллеренов и нанотрубок.

1.2. Плазмохимический синтез

Плазмохимический синтез нанопорошков (англ. *plasma chemical technique*) — химический метод получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов, заключающийся в протекании реакции в низкотемпературной плазме вдали от равновесия при высокой скорости образования зародышей новой фазы и малой скорости их роста.

Метод порошковой металлургии разработали российские ученые П. Соболевский и В. Любарский, впервые на практике применив его в 1826 году при изготовлении монет из платины в Петербургском монетном дворе. Температура плавления платины, составляющая 1770 °С, в то время была недостижимой, а спекание в специальной форме измельченного порошка этого металла тогда удалось осуществить, поскольку спекание происходит при более низкой температуре.

В начале XX века эта технология вновь привлекла к себе внимание в ряде стран, в результате стали производить материалы, обладающие уникальными свойствами (повышенная твердость, износостойкость

и другие ценные качества), получение которых иными способами недостижимо.

Как известно, плазма «четвертое состояние вещества» — полностью или частично ионизованный газ, который, в частности, позволяет стабилизировать ее состояние, воздействуя на плазменную струю электромагнитным полем. Применение в химической технологии и металлургии получила термическая, или низкотемпературная плазма, для которой, в отличие от космической или термоядерной, характерен диапазон температур от 10^3 до 10^4 К, достижимый в специальных электроразрядных устройствах, называемых плазмотронами. Как правило, в металлургии используют их электродуговой вариант, но для получения особо чистых материалов можно применять и безэлектродные высокочастотные установки, поскольку плазма образуется в результате дугового разряда и затем стабилизируется, во-вторых, она образуется вследствие разряда между обкладками конденсатора или при воздействии высокочастотных полей на газовую среду.

Термическая плазма в данном случае является высокотемпературным теплоносителем. С его помощью материал плавится, испаряется, претерпевает физико-химические превращения, а затем конденсируется, т. е. возвращается в твердое состояние. Отсутствие температурных ограничений, существующих в традиционных технологиях, позволяет интенсифицировать физико-химические процессы и обеспечивает создание продуктов требуемого химического состава, агрегатного состояния и форморазмеров, в т. ч. и в виде нанопорошков.

Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы. Благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

В этом методе используется низкотемпературная (от 4000 до 10 000 К) азотная, аммиачная, водородная, углеводородная, аргонная плазма, которую создают с помощью дугового, тлеющего, вы-

соко- или сверхвысокочастотного разрядов. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа реактора. Часто частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно большой производительностью. Главные недостатки плазмохимического синтеза — широкое распределение частиц по размерам, т. е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке.

Высокая температура плазмы обеспечивает переход всех исходных веществ в газообразное ионизированное состояние. Наличие ионов приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (от одной микросекунды до одной миллисекунды) протеканию реакций. На первом этапе плазмохимического синтеза происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазменных реакторах. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Выбор места и скорости закалки позволяет получить порошки с заданными составом, формой и размером частиц.

Существуют различные варианты получения порошков плазмохимическим способом: реагенты подаются в плазму в газообразном виде, в виде диспергированной жидкости, в виде порошка (взвешенных в потоке плазмы либо в медленно перемещающемся слое).

Переработка газообразных соединений в плазме представляет наибольший интерес с точки зрения задачи получения нанодисперсных порошков:

— поскольку химические реакции образования целевого продукта протекают в газовой фазе при очень высоких температурах, что обуславливает их высокую скорость и высокую производительность реактора;

— продукты получают в результате конденсации соединений из газовой фазы и, как правило, представляют нанодисперсные порошки;

— исходное сырье может быть подвергнуто глубокой очистке, в ходе реакции оно не соприкасается со стенками реактора;

— метод позволяет путем смешивания исходных паров получать на выходе сложные вещества, а также твердые растворы и композиты.

Для нагрева исходного материала в плазмохимических методах используются как дуговые (электродные), так и безэлектродные плазмотроны, каждый из которых обладает своими достоинствами и недостатками, определяющими области их применения. К достоинствам электродуговых нагревателей плазмы относится простота конструкции плазмотрона и источника питания, высокий КПД устройства (до 80%), большая достигнутая мощность (мегаватты). Основным недостатком мощных дуговых плазмотронов является слишком малый срок службы электродов (около 100 ч), загрязнение синтезируемых материалов продуктами эрозии электродов, а также очень быстрое разрушение электродов в агрессивных средах. Малый ресурс работы электродов существенно ограничивает области применения дуговых плазмотронов в промышленности, поскольку непрерывность технологического процесса является одним из важнейших требований промышленного производства.

Безэлектродные плазмотроны, такие как высокочастотные индукционные (ВЧИ), высокочастотные емкостные (ВЧЕ) и сверхвысокочастотные (СВЧ), полностью лишены вышеперечисленных недостатков, поскольку позволяют получать чистую плазму практически любого химического состава, имеют ресурс работы порядка тысячи часов. Однако высокая частота генерации разрядов (порядка 10 МГц для ВЧИ- и ВЧЕ-разрядов, 1 ГГц для СВЧ) затрудняет создание источников питания большой мощности (как правило, мощность ВЧИ-, ВЧЕ- и СВЧ-плазмотронов ограничивается десятками киловатт). Поэтому особый интерес представляют индукционные разряды трансформаторного типа, эффективная генерация которых возможна в диапазоне частот тока от 10 до 100 кГц. Снижение частоты генерации безэлектродного разряда более чем на два порядка дает ряд существенных преимуществ: упрощается конструкция источника питания, уменьшается мощность излучаемых радиопомех. В отличие от широко применяемых на практике ВЧИ-разрядов, для индукционных разрядов трансформаторного типа коэффициент связи между нагрузкой (газовый разряд) и индуктором (первичная обмотка трансформатора) близок к единице.

К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, B, Al и Si, карбидов Ti, Nb, Ta, W, B и Si, оксидов Mg, Y и Al. Наиболее широко плаз-

мохимический метод применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V групп со средним размером частиц менее 50 нм.

Поскольку наночастицы, получаемые плазмохимическим синтезом, имеют большую избыточную энергию, то их химический и фазовый состав может не соответствовать равновесной фазовой диаграмме. Получить наночастицы требуемой стехиометрии помогает кратковременный дополнительный отжиг в контролируемой атмосфере. Например, плазмохимический синтез порошка WC проводился из оксида вольфрама WO_3 и метана CH_4 в потоке низкотемпературной (между 4000 и 5000 К) водородной плазмы. В результате синтеза удалось получить нанокристаллический порошок со средним размером частиц между 20 и 40 нм. Рентгенофазовый анализ показал, что полученный порошок содержит две карбидные фазы: W_2C (более 75 вес. %) и WC (около 5 вес. %), — а также вольфрам W (около 18 вес. %). По данным химического анализа в порошке также присутствует свободный углерод. Для достижения однофазного состояния синтезированный порошок был дополнительно отожжен в атмосфере аргона при температуре между 800 и 1000 К. Отожженный порошок содержал только гексагональный (пространственная группа пр. гр. $P6m2$) карбид вольфрама. Размер областей когерентного рассеяния в отожженном порошке по сравнению с исходным практически не увеличился, но размер частиц, наблюдаемый с помощью электронной сканирующей микроскопии, вырос с 60 до 120 нм. Это свидетельствует об агломерации наночастиц в отожженном порошке WC. Сохранение размера наночастиц в порошке карбида вольфрама после отжига при температуре между 800 и 1000 К связано, как показали измерения магнитной восприимчивости, с высокой температурной стабильностью этого соединения.

Модификации плазмохимического получения наночастиц

К плазмохимическому синтезу близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси. Надежность и экономичность синтеза нанопорошков в стимулированных лазером газофазных реакциях делают этот метод вполне конкурентоспособным по сравнению с другими методами. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное зародышео-

бразование и исключает возможность загрязнения. Другие преимущества лазерного нагрева: отсутствие поверхностей, вызывающих гетерогенное зародышеобразование, однородное и точное управление процессом. Использование лазера как источника энергии обеспечивает монохроматичность и высокую яркость излучения, благодаря чему достигается высокая степень преобразования света в тепло. Лазерный синтез нанокристаллических порошков Si, Si₃N₄ и SiC подробно описан в литературе. Порошки кремния получали пиролизом газообразного силана SiH₄ с использованием CO₂-лазера. Зерна порошка Si сферической формы имели диаметр (50±20) нм и состояли из нескольких кристаллитов размером порядка 15 нм. Порошки нитрида кремния Si₃N₄ синтезировали из газовой смеси силана SiH₄ и аммиака NH₃. Полученный порошок был аморфным, зерна порошка имели сферическую форму и средний размер (17±4) нм, причем распределение зерен по размеру более узкое, чем в порошке Si (для Si₃N₄ разброс по размерам зерен был от 10 до 25 нм). В отличие от нанопорошка кремния, зерна Si₃N₄ не имели внутренней структуры. Для синтеза карбида кремния SiC использовали газовые смеси силана с метаном или этиленом. Размер зерен в полученном кристаллическом порошке SiC составлял от 18 до 26 нм, средний размер — 21 нм. Исследование показало, что размер наночастиц уменьшается с ростом интенсивности (мощности, отнесенной к единице площади) лазерного излучения из-за повышения температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Зерна нанопорошков, синтезированных с применением лазерного нагрева, отличаются узким распределением по размеру и сферической формой.

Плазмохимический газофазный синтез с использованием лазерного излучения для создания и поддержания плазмы оказался эффективным методом получения молекулярных кластеров. Молекулярные кластеры имеют полиморфные атомные структуры, которые ранее были не известны, и поэтому занимают особое место среди частиц, имеющих наноразмеры. Наиболее известны среди полиморфных атомных структур **фуллерены** — наноаллотропная модификация углерода, которая отличается от таких хорошо известных макроаллотропных модификаций, как графит и алмаз.

Экспериментальная установка для плазмохимического синтеза фуллереновой сажи при разложении мазута под воздействием им-

пульсного тлеющего разряда при атмосферном давлении состоит из следующих элементов (рис. 1.2): верхний электрод — анод — графитовый стержень, нижний электрод — катод — прямоугольная медная емкость, дно которой покрыто слоем мазута толщиной 2 мм. На электроды подается импульсное напряжение около 12 кВ с частотой 80 кГц, мощность генератора 300 Вт. Частота повторения импульсов выбирается исходя из того требования, что скважность обеспечивает значительную диссоциацию молекул электронами, произведенными во время импульса, а также из условия, что не развивается дуговой разряд.

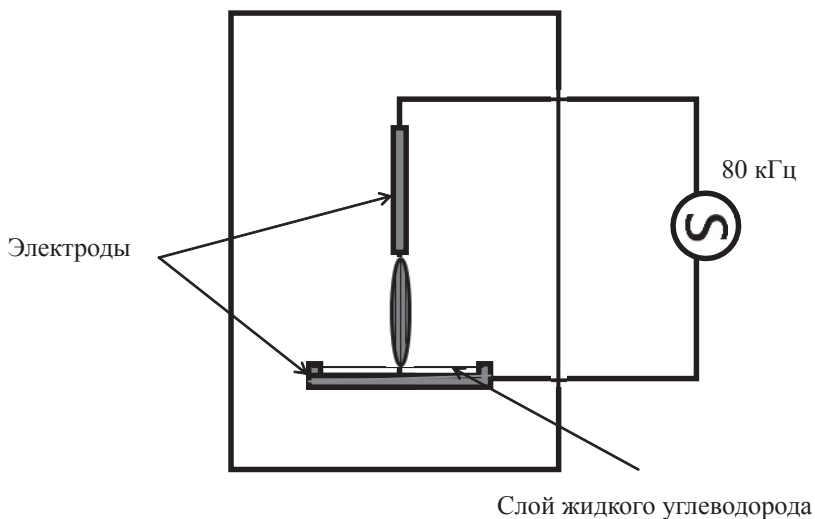


Рис. 1.2. Принципиальная схема экспериментальной установки для плазмохимического синтеза фуллеренов

В разрядной камере находится воздух при атмосферном давлении. В ходе эксперимента углеродная сажа образуется в слое мазута, а также образуется в виде нитей, которые под действием конвекции поднимаются вверх и оседают на стенках разрядной камеры.

В качестве плазменного источника применяется импульсный тлеющий разряд, который относится к разрядам с холодным катодом. Он имеет существенную термическую неравновесность: высокая элек-

тронная температура (порядка десятков тысяч кельвин) сочетается с низкой температурой ионного и нейтрального газа (от 400 до 800 К). Энергия электрического поля от источника передается свободным электронам, а затем в столкновениях с молекулами углеводородного сырья эта энергия расходуется на ионизацию, диссоциацию и возбуждение. Разрыв связей длинных углеводородных молекул и появление атомарного углерода и водорода происходит за счет бомбардировки электронами, а не за счет испарения или разложения в термической плазме, что существенно снижает энергоемкость процесса.

Термическая неравновесность также влияет на повышение процентного содержания наноуглеродного материала, в первую очередь фуллеренов. Термодинамика синтеза молекулы фуллерена такова, что атомы углерода, полученные в ходе разложения углеводородов, требуют быстрого охлаждения. Для этой цели часто применяют буферный газ и специальные охлаждаемые поверхности. В случае применяемого разряда сама плазменная область «холодная».

Однако организация подачи жидкого углеводорода на электрод затрудняется тем, что на месте присоединения разряда мазут быстро испаряется и плазмохимический процесс прекращается. Для непрерывной подачи углеводорода в разрядную область поверхность электрода была выполнена в виде пронизываемого сетчатого стакана. При прохождении через стенку катода происходит предварительный разогрев углеводородного сырья, что увеличивает эффективность плазмохимических процессов. Также подача углеводородного сырья через пронизываемую нижнюю стенку полого катода позволяет решить проблему охлаждения материала катода, который в промышленных установках не так значительно, как в электродуговых процессах, но все же может разогреваться. Еще одно из преимуществ применения пронизываемой стенки полого катода — это возможность применения не только газообразного, но и жидкого углеводорода, в зависимости от пронизываемости стенки катода.

Кроме того, фуллерены получают электродуговым распылением графита в атмосфере He, давление газа составляет $1.33 \cdot 10^4$ Па. В результате горения дуги образуется сажа, которая конденсируется на холодной поверхности. Собранная сажа обрабатывается в кипящем толуоле или бензоле. После выпаривания раствора образуется черный конденсат, который примерно на 10% состоит из смеси фуллеренов C_{60}

и C_{70} . Для получения фуллеренов вместо электрической дуги используют также электронно-лучевое испарение и лазерный нагрев. Диаметр молекулы фуллерена C_{60} находится в пределах от 0.72 до 0.75 нм. При кристаллизации C_{60} и раствора или газовой фазы образуются молекулярные кристаллы с ГЦК-решеткой; параметр решетки равен 1.417 нм. Повышенная стабильность фуллерена C_{60} среди каркасных структур, построенных из атомов углерода, была предсказана теоретически до экспериментального открытия фуллерена.

Плазмохимический синтез обеспечивает получение и других важных молекулярных нанокластеров: фуллереноподобного $C_{48}N_{12}$, эндодерального комплекса $Ti@C_{28}$, стабильного заряженного кластера $Ti_8C_{12}^+$. Линейный размер кластера Ti_8C_{12} составляет около 0.5 нм.

Кластеры типа M_8C_{12} , где металлом могут быть такие переходные металлы, как Zr, Hf, V, Cr, Mo и Fe, называют *metallocarbohedrene*, или *Met-Car* (металлокарбогедрен, или меткар). В металлокарбогедренах атомы переходного металла и углерода образуют структуру, подобную клетке.

Интересно, что при плазмохимическом газофазном синтезе наблюдается преимущественное образование кластерных частиц M_8C_{12} и M_mC_n (M — Ti, Zr, Hf, V) с соотношением M:C от 1.5 до 2.0, а не образование наночастиц карбидов TiC, ZrC, HfC, VC с кубической структурой $B1$. При аналогичном синтезе в системах Ta-C и Nb-C наряду с кластерами Ta_mC_n и Nb_mC_n , по составу близкими к M_8C_{12} , в небольшом количестве возникали наночастицы M_mC_n с $m \approx n$, имеющие кубическую структуру. Между тем обычный плазмохимический синтез (без применения лазерного нагрева плазмы) позволяет получать только карбидные наночастицы. Таким образом, при газофазном синтезе в системах «переходный металл — углерод» возможно образование двух структур — кубической и типа металлокарбогедренов.

Металлокарбогедрены образуются в условиях высокой концентрации углеводорода и большой мощности лазерного излучения. Эти условия способствуют повышению содержания углерода в плазме. Уменьшение концентрации углеводорода или понижение мощности излучения снижают содержание углерода в плазме, вследствие чего при относительном дефиците углерода образуются карбидные наночастицы MC с кубической структурой $B1$. Относительное содержание углерода в таких частицах меньше, чем в молекулярных кластерах

M_nC_n . Из этого ясно, что в условиях газофазного синтеза образование в системах М-С кубических или додекаэдрических структур в большей степени определяется кинетическими, а не термодинамическими факторами. Правильный ответ на вопрос о причинах преимущественного образования той или иной структуры практически важен, т. к. позволяет направленно получать именно ту модификацию наноструктурированного материала, которая необходима.

1.3. Осаждение из коллоидных растворов

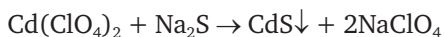
Группа нанотехнологий, которая использует осаждение из коллоидных растворов, является одной из наиболее востребованных для получения огромного разнообразия нанопорошков. Общей чертой этой группы является проведение химических реакций в водных и органических растворах солей.

Используемые методы очень разнообразны. Эти методы широко используются для синтеза высокодисперсных порошков различных веществ в виде осадков, для получения сплошных и дискретных пленок. Наночастицы из коллоидных растворов получают с помощью химической реакции между компонентами раствора и прерывания реакции в определенный момент времени, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое. Первое научное описание получения и оптических свойств стабильных коллоидных растворов золота Au принадлежит М. Фарадею.

По методу химического осаждения после приготовления водных растворов солей металлов создают подходящие условия для осаждения и добавляют вещество-осадитель, далее проводят осаждение порошка оксида металла при отделении осадка гидроксида. Условия осаждения регулируют путем изменения рН, температуры, добавления буферных растворов. В качестве осадителя наиболее часто используют растворы аммиака, углекислый аммоний, щавелевую кислоту, оксалат аммония, а в качестве осаждаемых веществ предпочитают использовать растворимые азотнокислые соли. В результате получают нанопорошки оксидов. При необходимости путем их термообработки в восстановительной среде можно получать металлические нанопорошки. Метод нашел достаточно широкое применение для получения много-

компонентных порошков, когда из многокомпонентных растворов осаждают сразу несколько соединений. Основным недостатком метода является использование больших объемов, значительное содержание примесей в порошках и большой разброс частиц по размерам.

Осаждение из водных коллоидных растворов применяется для получения различных халькогенидов (сульфидов, селенидов, теллуридов), обладающих полупроводниковыми свойствами. Так, синтез нанокристаллических порошков сульфидов осуществляется путем реакции между водорастворимой солью металла и сульфидизатором (донор серы). Простейшими сульфидизаторами являются сероводородная кислота H_2S или сульфид натрия Na_2S . Например, осаждением из смеси растворов перхлората кадмия $Cd(ClO_4)_2$ и сульфида натрия Na_2S по следующей реакции



можно получить наноструктурированный сульфид кадмия CdS . Рост наночастиц CdS прерывают скачкообразным увеличением pH раствора.

При синтезе сульфидов с заданным размером наночастиц в качестве сульфидизатора используется диамид тиоугольной кислоты (тиомочевина) $(NH_2)_2CS$ и ее производные, например, тиосемикарбазид $H_2NCSNHNH_2$, тиокарбазид $(NH_2)_2(NH)_2CS$, тиоацетамид CH_3CSNH_2 , аллилтиомочевина $C_3N_5HNCSNH_2$, ацетилтиомочевина $C_3H_6N_2OS$, а также тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$. Для каждого из этих сульфидизаторов характерна определенная скорость формирования и определенные свойства образуемой пленки или осадка-порошка. Кроме того, для каждого сульфидизатора имеются свои оптимальные условия, при которых происходит осаждение сульфидов металлов. Образование сульфида металла в водном растворе является необратимой реакцией, а критерием самопроизвольного образования сульфида является положительное значение химического сродства реакции. В результате использованию диамида тиоугольной кислоты и варьирования сродства химической реакции осаждения PbS удается регулировать размер получаемых частиц сульфида.

Размер наночастиц сульфида кадмия, полученного методом химического осаждения с использованием диамида тиоугольной кис-

лоты, варьировался в пределах от 2 до 10 нм. Структура нанопленок была исследована новым рентгенодифракционным методом, который смело можно отнести к нанотехнологиям. Это *метод рассеяния рентгеновских лучей под скользящим или скребущим пучком (X-ray grazing incidence diffraction)*. Другое название метода — *рассеяние рентгеновских лучей при полном внешнем отражении*. Данный метод позволил исследовать процесс осаждения на подложку и атомную структуру пленок толщиной несколько нанометров. С помощью метода рассеяния под скользящим пучком удалось подтвердить гидрооксидный механизм формирования пленок сульфида кадмия.

После осаждения сульфида кадмия в осадках обнаружили частицы размером несколько микрон, которые имели правильную форму гексагональной призмы (рис. 1.3). Обнаруженная исследователями самоорганизация существенно отличается от самоорганизации наночастиц, найденной в подобных соединениях при химическом осаждении, а также от самоорганизации частиц, обнаруженной в оксидах SiO_2 и TiO_2 . Дело в том, что наночастицы CdS размером несколько нанометров, образующие коллоидный кристалл размером несколько микрометров, ориентированы относительно друг друга произвольным образом и не имеют правильной формы и одинаковых размеров. Как видно из рис. 1.4, наночастицы сульфида кадмия плотно прилегают друг к другу внутри коагулятов, имеющих размер около 150 нм.

Явление *самоорганизации* широко распространено как в неживой, так и в живой природе. Самоорганизация в химии материалов и самоорганизация наночастиц в последнее время становится предметом пристального исследования, поскольку это явление предполагается использовать в нанотехнологиях для самосборки высокопроизводительных и высокоэффективных схем для нанoeлектроники. Явление самоорганизации наночастиц в настоящее время не понято до конца. Большое внимание уделяется установлению природы сил межнаночастичного взаимодействия, которые приводят к самоорганизации и упорядочению наночастиц в одно-, двух- и трехмерные ансамбли. Среди таких сил рассматриваются вандерваальсовы силы, капиллярные силы, электростатические, стерические и другие силы.

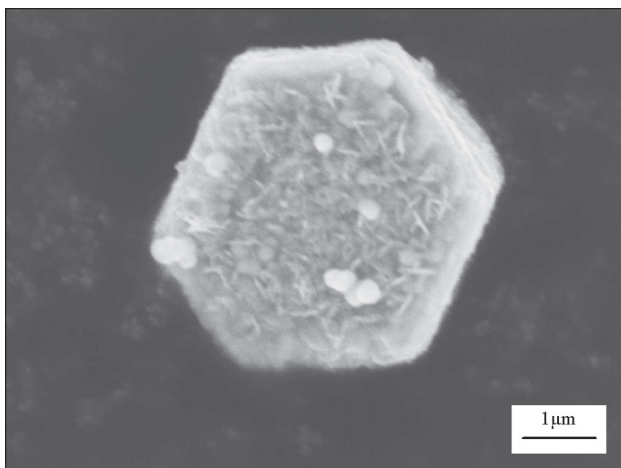


Рис. 1.3. Микрофотография коллоидного кристалла, полученного при химическом осаждении CdS (коллоидные кристаллы имеют форму гексагональных призм со стороной призмы около 2.5 мкм)

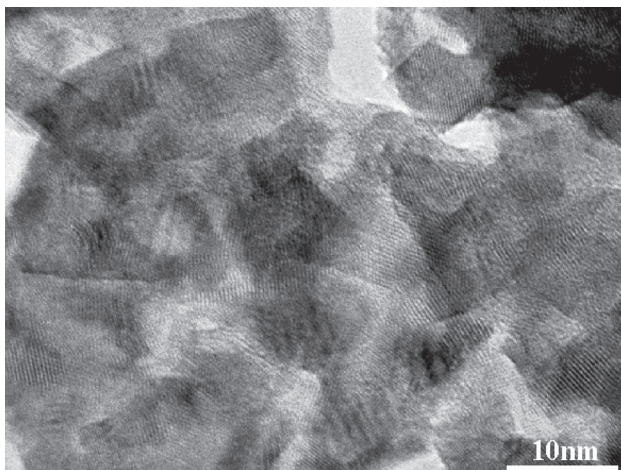


Рис. 1.4. Микрофотография коагулятов в химически осажденном порошке CdS (наночастицы размером 7 нм заполняют объем внутри коагулятов)

Коллоидные частицы оксидов металлов получают гидролизом солей. Например, наночастицы TiO_2 легко образуются при гидролизе тетрахлорида титана



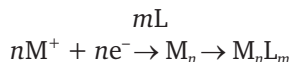
Нанокристаллические оксиды Ti, Zr, Al, Y можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов. Нанооксид титана получают также гидролизом титанил-сульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при температурах от 1000 до 1300 К. Для стабилизации коллоидных растворов во избежание коагуляции наночастиц используют полифосфаты, амины, гидроксильные ионы.

Нужно отметить, что *осаждение из коллоидных растворов* как метод получения изолированных наночастиц обладает очень высокой селективностью и позволяет получать наночастицы с очень узким распределением по размеру.

Образование металлических или полупроводниковых кластеров с очень малой дисперсией размеров возможно внутри пор молекулярного сита (цеолита). Изоляция кластеров внутри пор сохраняется при нагреве до весьма высоких температур. Например, полупроводниковые кластеры $(\text{CdS})_4$ были синтезированы внутри полостей цеолитов. Более крупные полупроводниковые наночастицы синтезируют присоединением дополнительных молекул к исходному малому кластеру, который предварительно стабилизирован в коллоидном растворе органическими лигандами. Такой синтез крупных наночастиц можно рассматривать как полимеризацию неорганических соединений. Изолированные наночастицы получают также ультразвуковой обработкой коллоидных растворов, содержащих крупные частицы.

Осаждение из коллоидных растворов позволяет синтезировать нанокристаллические гетероструктуры, т. е. наночастицы смешанного состава. Ядро и оболочку смешанной наночастицы создают из полупроводниковых веществ с разным строением электронных уровней, например, CdSe/ZnS или ZnS/CdSe , HgS/CdS , ZnS/ZnO , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$. Для этого проводят контролируемое осаждение полупроводника одного типа на предварительно синтезированные наночастицы полупроводника другого типа.

Важной проблемой метода осаждения из коллоидных растворов является предотвращение коалесценции полученных частиц и кластеров. Обычно стабилизация коллоидных частиц и кластеров достигается с помощью молекул лиганда L. В качестве лигандов используют различные полимеры. Схема реакции получения стабилизированного лигандом металлического кластера M_n имеет следующий вид:



Получаемые этим способом металлические кластеры Au, Pt, Pd содержат от 300 до 2000 атомов и имеют кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру. В кластерах, стабилизированных лигандами, можно выделить металлическое ядро, в котором ближайшими соседями атома металла являются только металлические атомы, и внешнюю оболочку из металлических атомов, частично связанных с молекулами лиганда. Так, стабилизированные нанокластеры палладия образуются, если ацетат палладия $Pd(CH_3COO)_2$ восстанавливать в уксусной кислоте водородом в присутствии фенантролина. В этой реакции фенантролин является лигандом и его молекулы образуют оболочку вокруг ядра, образованного атомами палладия.

Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агломерированных наночастиц, прокачивают при температурах от 1200 до 1500 К. Например, высокодисперсный порошок карбида кремния ($D \sim 40$ нм) получают гидролизом органических солей кремния с последующим прокачиванием в аргоне при 1800 К. Для получения высокодисперсных порошков оксидов титана и циркония довольно часто используется осаждение с помощью оксалатов.

Методом осаждения с использованием прекурсоров можно синтезировать различные наноструктурированные смеси. В эффективном способе получения нанокристаллических композиций карбида вольфрама и кобальта, предназначенных для изготовления наноструктурированных твердых сплавов, применяют соосаждение карбида вольфрама WC и кобальта Co из коллоидных растворов. Коллоидные растворы солей W и Co (например, $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 4H_2O$,

CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) высушивают распылением, затем полученный прекурсорный порошок подвергают низкотемпературному карботермическому восстановлению во взвешенном слое, благодаря чему сохраняется высокая дисперсность. Эта технология запатентована под названием *Spray Conversion Process (SCP)*. Поскольку синтез начинается в растворе, то перемешивание компонентов (WC и Co) осуществляется на молекулярном уровне. Карбидизированный порошок является аморфным. Для торможения роста зерен и уменьшения растворимости WC в кобальте в смесь добавляли нестехиометрический карбид ванадия в количестве до 1 вес. %. Полученный из этой нанокристаллической композиции твердый сплав отличается оптимальной комбинацией высокой твердости и большой прочности: его твердость H_V достигала 21.5 ГПа, тогда как максимальная твердость сплава этого же состава, полученного из обычного порошка WC, не превышала 19.5 ГПа. Рост твердости и уменьшение размера зерен WC происходит при увеличении содержания в сплаве карбида ванадия VC.

Золь-гель процесс был разработан специально для получения оксидной керамики. Процесс включает в себя следующие стадии: приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом, конденсационная полимеризация, дальнейший гидролиз. В качестве продукта процесса получают оксидный полимер (гель). Его подвергают старению, промывке, сушке и термообработке. Недостатком метода является сложность аппаратурного оформления, а достоинством — высокие чистота и однородность синтезированных соединений, а также возможность получения разнообразных нанопорошков.

Метод жидкофазного восстановления из растворов используется для получения только нанопорошков металлов с невысокими значениями восстановительного потенциала (медь, серебро, никель). Он заключается в приготовлении раствора органической соли металла с последующим добавлением сильного восстановителя и отделением выпавшего в осадок металлического нанопорошка. Размер частиц получаемого порошка варьируется в пределах от 20 до 40 нм, и разброс частиц по размеру очень низкий. Примером использования этого метода может служить получение нанопорошка меди при использовании водного раствора гидразингидрата с сульфатом лития

и раствора нитрата меди в 4-метилпентаноле. Эти растворы смешивают и получают эмульсию, после расслоения которой нанопорошок меди находится в органической фазе. Для получения собственно порошка ее отделяют, фильтруют и сушат.

Метод гидротермального синтеза использует химические реакции гидротермального разложения и окисления, которые протекают в водных средах при повышенных температурах (от 373 до 643 К) и давлениях (до 100 МПа). Метод позволяет получать нанопорошки оксидов с узким разбросом частиц по размерам. Недостатком метода является высокая стоимость и сложность оборудования, а также разовость процесса синтеза, т. е. отсутствие возможности достигнуть непрерывность производства продукта.

Микроэмульсионный метод включает в себя следующие ступени: приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей — водного раствора и масла, осаждение гидроксида металла в пределах капель водной фазы путем добавления органического осадителя, разделение компонентов, сушка продукта осаждения. Имеются данные о получении с использованием этого метода порошка Y_2O_3 с частицами сферической формы размером до 800 нм и порошка серебра размером частиц до 2 нм.

Криогенная сушка коллоидных растворов тоже позволяет получать нанопорошки. Криохимический метод получения нанопорошков оксидов металлов заключается в растворении солей, быстром замораживании полученных растворов, сублимации растворителя и термическом разложении остатка. В этом случае раствор распыляют в камеру с криогенной средой, где он замерзает в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды снижается до значения, меньшего, чем равновесное давление над замороженным растворителем. После этого материал нагревают при непрерывной откачке для возгонки растворителя. В результате образуются тончайшие пористые гранулы одинакового состава, прокаливанием которых получают порошки. Данным методом были получены порошки оксидов Cu, Y и порошки системы Al_2O_3 — 10 мас. % ZrO_2 — 2 мас. % MgO. К преимуществам данного метода относится возможность получения гомогенных нанопорошков сложного состава.

1.4. Химическая конденсация

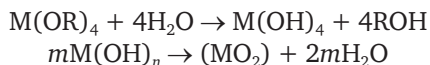
Химические методы получения наночастиц и ультрадисперсных систем известны достаточно давно. Как уже сообщалось, коллоидный раствор золя золота (красного цвета) размером частиц 20 нм был получен в 1857 году М. Фарадеем. Агрегативная устойчивость золя объясняется образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела твердое тело — раствор и возникновением электростатической составляющей расклинивающего давления, являющегося основным фактором стабилизации данной системы.

Наиболее простым и часто используемым способом является синтез наночастиц в растворах при протекании различных реакций. Для получения металлических наночастиц применяют реакции восстановления, при которых в качестве восстановителя используют алюмо- и борогидриды, тетрабораты, гипофосфиты и многие другие неорганические и органические соединения.

Наноразмерные частицы солей и оксидов металлов получают чаще всего в реакциях обмена и гидролиза. Например, золь золота размером частиц 7 нм может быть получен восстановлением хлорида золота боргидридом натрия с использованием в качестве стабилизатора додекантиола. Тиолы широко используются для стабилизации наночастиц полупроводников.

В качестве стабилизаторов используют и другие органические соединения, способные образовывать поверхностные комплексы.

Реакцию гидролиза проводят в органических растворителях. Последующая полимеризация приводит к образованию геля:



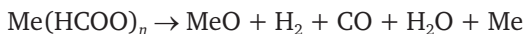
Этот метод обладает чрезвычайно широкими возможностями и позволяет получать материалы, содержащие и биологически активные макромолекулы.

1.5. Пиролиз

Получение нанокристаллических порошков металлов и соединений с помощью пиролиза (термическое разложение в специальной атмосфере) связано с использованием прекурсоров, которыми обычно служат сложные элементо- и металлоорганические соединения, полимеры, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды, имиды, азиды металлов. Прекурсоры содержат все или почти все химические элементы, которые должны присутствовать в получаемом продукте. Нагрев прекурсоров до определенной температуры приводит к их разложению с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы.

Высокодисперсные металлические порошки получают термическим разложением различных солей. Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или инертном газе при температуре от 470 до 530 К получают дисперсные порошки металлов средним размером частиц от 100 до 300 нм. Нанокристаллический порошок нитрида алюминия AlN средним размером частиц 8 нм получают разложением в аммиаке при 900 К полиамида алюминия. Бориды переходных металлов можно получать пиролизом борогидридов при значении от 600 до 700 К, т. е. при температуре, которая гораздо ниже обычных температур твердофазного синтеза.

В общем виде основную реакцию пиролиза формиатов можно представить в виде следующего результирующего уравнения:



При этом реакция восстановления оксидов металлов газами CO и H₂, выделяющимися при пиролизе, рассматривается как вторичная. По той же схеме происходит разложение формиатов Cu и Zn и других металлов.

Следует отметить, что при пиролизе формиатов Cu и Ni преобладает выход свободного металла, а при пиролизе формиатов Mn и Fe — выход оксидов металлов. Другие формиаты металлов могут занимать промежуточное положение; например, при пиролизе формиата кобальта образуется от 50 до 60% CoO и от 50 до 40% Co.

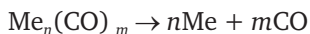
Исследования показали, что температура разложения формиатов повышается в ряду Fe–Ni–Co–Cu, а скорость реакции разложения возрастает в обратном порядке.

Термическое разложение оксалатов многих металлов (Mn, Fe, Cu) протекает по уравнению



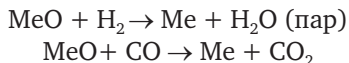
Пиролиз оксалатов, формиатов и других солей позволяет получать порошки размером частиц около 100 нм.

Путем термической диссоциации карбониллов при температуре до 773 К по реакции возможно получение полиметаллических пленок размерами кристаллитов порядка 20 нм



Характерной особенностью термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, поскольку продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений.

Метод восстановления используют для получения наноматериалов (чаще всего металлов) из исходных кислородосодержащих соединений. При переработке оксидов металлов в качестве восстановителей используют газы — водород, монооксид углерода, конвертированный природный газ. Этим процессам соответствуют реакции, в результате которых получают нанопорошки металлов: Fe, W, Ni, Mo, Cu, Co.



Вариантами пиролиза, совмещенного с конденсацией, являются разложение металлоорганических соединений в ударной трубе, после чего свободные атомы металла конденсируются из пересыщенного пара, или же сверхзвуковое истечение газов из камеры через сопло в вакуум. Как вариант пиролиза можно рассматривать получение нанокристаллических металлических порошков восстановлением гидроксидов, хлоридов, нитратов и карбонатов металлов в токе водо-

рода при температуре менее 500 К. Достоинствами этого метода являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц порошков по размерам.

Термическое разложение, совмещенное с восстановлением, применяется для получения металлических катализаторов, нанесенных на носитель. В этом случае пористый материал (силикагель, цеолит и т. д.) пропитывают раствором гидроксида или другого соединения требуемого металла. Пропитанный пористый носитель сушат, а затем прокаливают в токе водорода для восстановления металла. В результате в порах носителя образуются каталитически активные металлические наночастицы.

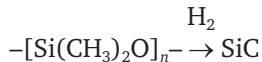
Однако наиболее широко пиролиз прекурсоров используется для получения нанокристаллических порошков керамических материалов, т. е. различных оксидов, карбидов, нитридов, боридов, карбонитридов, борокарбидов, борокарбонитридов и др.

При синтезе высокодисперсных и наноразмерных оксидных материалов в качестве прекурсоров используют карбоксилаты металлов и продукты их химического модифицирования этиленгликолем. Показано, что эффективным прекурсором для получения диоксида титана TiO_2 в виде нановолокон диаметром от 20 до 100 нм является гликолят титана $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$. Синтез нановолокон гликолята титана проводят при нагреве на воздухе гидратированного диоксида титана $\text{Ti}(\text{OH})_4$ с этиленгликолем. Затем образовавшиеся волокна гликолята титана подвергают термическому разложению на воздухе при температуре от 673 до 1173 К, в результате чего происходит образование нановолокон TiO_2 . В зависимости от температуры термического разложения диоксид титана имеет кристаллическую структуру анатаза или рутила, сохраняя морфологию прекурсора.

Нанокристаллический порошок карбида титана TiC можно получить пиролизом координационного металлоорганического соединения $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ в атмосфере аргона или пиролизом полимерного соединения $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Ti}]_n$ в атмосфере аргона и водорода как восстановителя.

Для получения нанокристаллических порошков карбида кремния SiC можно использовать термическое разложение таких прекурсоров, как поликарбосиланы и поликарбосилоксаны. Нанокристаллический карбид кремния Si_3N_4 получают пиролизом полисилазанов. Поли-

карбосилоксаны содержат кислород, поэтому их пиролиз проводится в восстановительной среде водорода по примерной схеме



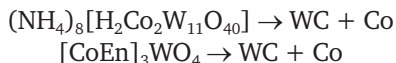
Первоначальный нагрев осуществляют с помощью низкотемпературной плазмы или лазерного излучения, затем продукты пиролиза дополнительно отжигают при температуре порядка 1600 К для стабилизации структуры и состава.

Нанокристаллический карбид бора B_4C получают разложением поливинилпентаборана $-\text{[C}_2\text{H}_3(\text{B}_5\text{H}_8)]_n-$. Борсодержащие полимеры типа полиборазина, полиборазола и поливинилборазина предлагается использовать для получения высокодисперсных порошков нитрида бора BN , а также применять в качестве добавок к порошку титана для синтеза нанокристаллических композиций $\text{TiN} + \text{TiB}_2$. Нанокристаллический порошок нитрида алюминия AlN со средним размером частиц 8 нм получают разложением в аммиаке при 900 К полиамидида алюминия $-\text{[Al((NH}_2)_3\text{NH)]}_n-$.

Порошки, полученные пиролизом мономерных и полимерных соединений, нужно дополнительно отжигать для стабилизации состава и структуры; температура отжига нитридов и боридов составляет от 900 до 1300 К, оксидов и карбидов — от 1200 до 1800 К. Основным недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, т. к. продукт реакции обычно представляет собой смесь конечного продукта и промежуточных соединений.

В настоящее время термическим разложением прекурсоров получают многокомпонентные аморфные и нанокристаллические керамические материалы. Например, сложный керамический материал $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4.3}\text{N}_2$ был получен термическим разложением поливинилсилазана $(\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{NH}]_3)_n$ при температуре 523 К в течение 1 ч и при 623 К в течение 3 ч с последующим размолом продукта и его дегидрогенизацией при температуре 1673 К в течение 2 ч.

Наноструктурированную смесь WC и Co можно получить термическим разложением различных прекурсоров. В частности, при нагреве возможно разложение прекурсоров с одновременным образованием карбида WC и кобальта Co :



где En — этилендиамид.

Таким образом, термическое разложение прекурсоров позволяет получать наноразмерные порошки не только металлов и их соединений, но также и нанокристаллические многокомпонентные керамические и композиционные материалы.

1.6. Механохимический синтез

Одной из наиболее производительных «сухих» химических технологий, не требующих или минимизирующих использование растворителей для проведения химических реакций, является механохимический синтез. **Механохимические реакции** — химические превращения, инициированные или ускоренные механическим воздействием. При механическом воздействии на твердые смеси происходят процессы измельчения вещества, ускорения массопереноса, гомогенизации компонентов смесей и как следствие — активация химического взаимодействия реагентов. Механизмы механохимических реакций отличаются многостадийностью и включают такие наиболее важные этапы, как начальная деформация кристаллической структуры реагентов, образование, накопление и взаимодействие точечных и линейных дефектов, измельчение вещества на отдельные блоки, образование метастабильных состояний в контактной зоне разных фаз, химическая гомогенизация и релаксация продуктов реакции до равновесного состояния. Изучением реакционной способности твердых тел при их деформировании и разрушении занимается механохимия.

Рассмотрим подробнее наиболее важные стадии реакций. Смешивание исходных компонентов — механический процесс равномерного распределения первоначально отдельных компонентов в однородную смесь для увеличения поверхности соприкосновения реагентов, уменьшения пути реакции. Ему может сопутствовать противоположный процесс сегрегации — разделение смеси на отдельные компоненты. Поскольку смешивание определяет не только скорость, но и пол-

ноту протекания твердофазных реакций, разработаны всевозможные смесители; для ультра- и нанодисперсных порошков используют преимущественно смесители периодического действия (барабанные, циркуляционные, диффузные). Смешивание сопровождается механическим нагружением, деформацией кристаллической структуры реагентов. При этом происходит образование, накопление и взаимодействие всевозможных (точечные, линейные, деформационные, двойниковые и т. д.) дефектов. Происходит дальнейшее диспергирование компонентов вещества на отдельные агрегаты. При механохимическом синтезе оксидных фаз зачастую используют различные исходные вещества (прекурсоры), которые подвергаются химическим превращениям, инициирующим формирование заданных продуктов реакции.

В твердых телах механохимические реакции вызваны развитием деформаций в напряженном материале и разрушением. В полимерах под действием механических напряжений изменяются расстояния между атомами и валентные узлы в основной цепи макромолекулы, что уменьшает энергию активации реакции с участием этих атомов. Распад связей происходит, как правило, по гемолитическому механизму. Продукты разрыва — свободные радикалы — инициируют дальнейшие реакции. При механической обработке смесей полимеров друг с другом или мономерами образуются привитые сополимеры и блоксополимеры. В присутствии кислорода свободные радикалы инициируют цепное окисление, которое может приводить к глубоким изменениям структуры и свойств (например, при пластификации каучуков). Пример механохимических реакций в низкомолекулярных органических веществах — полимеризация под действием ударных волн или высокого давления (около 10 ГПа) в сочетании с деформацией сдвига.

Разрушение при трении приводит к образованию активных центров на свежей образовавшейся поверхности и внутри зерен. В веществах с ковалентными связями такие центры — валентно насыщенные атомы (например, в кварце — свободные радикалы $=\text{Si}^*$ и $=\text{SiO}^*$ и напряженные связи). В ионных кристаллах химическая активность может быть обусловлена изменением энергии электростатического взаимодействия между ионами при разупорядочении структуры. Кроме того, на поверхности возникают заряженные центры, которые

создают электрические поля высокой напряженности. В этом случае механохимические реакции могут быть инициированы либо непосредственно этими центрами (например, полимеризации), либо газовым разрядом и эмиссией заряженных частиц. В металлах высокой реакционной способностью отличаются атомы, расположенные вблизи дислокаций. В водной среде на поверхности напряженного металла в местах выхода скопления дислокаций создаются локальные изменения электрохимического потенциала, и эти точки становятся очагами коррозии. Разрушение и трение могут вызвать кратковременное разрушение атомных связей в приповерхностном слое вещества. С такими коротко живущими состояниями связаны реакции, протекающие во время механической обработки индивидуальных веществ и их смесей (например, разложение карбонатов и нитратов, восстановление оксидов при их совместном измельчении с кремнием) .

Механические напряжения влияют на реакционную способность компонентов реакции:

— упругие компоненты изменяют термодинамические потенциалы реагентов, константу равновесия и энергию активации химической реакции;

— при рассеивании (диссипации) упругой энергии возникают неравновесные промежуточные состояния (например, термически возбужденные), отличающиеся высокой реакционной способностью;

— деформации перемещают частицы в объеме вещества, интенсифицируя транспорт реагентов. Как правило, в реальных условиях различные пути механического стимулирования химических реакций проявляются совместно.

Термический разрыв химических связей, активированный напряжениями, может привести к полному разрушению тела. Неоднородность деформации по пространству и диссипация энергии деформирования могут вызвать тепловое самовоспламенение и взрыв — быстрое нарастание скорости химической реакции, приводящее к воспламенению реакционной смеси без соприкосновения с пламенем или раскаленным телом. Выделяемое в экзотермических реакциях тепло отводится в окружающее пространство, например, путем конвективной теплопередачи к стенкам реакционного сосуда. При стационарной реакции скорость теплоотвода равна или больше скорости тепловыделения. Однако при некоторых условиях тепло не успевает передаваться

в окружающее пространство, вследствие чего температура разрушающей смеси повышается, скорость реакции увеличивается, что приводит к еще большему разогреву смеси и тепловому взрыву.

Механическое воздействие позволяет уменьшать размер микрокристаллических блоков до 10 нм и менее, что эквивалентно сокращению необходимой для реакции длины диффузии. Совместная механическая обработка нескольких компонентов смеси совмещает деформационное перемешивание с механохимическим синтезом. Особенности низкотемпературного перемешивания твердых реагентов, обусловленные образованием промежуточных метастабильных состояний, и возможности механохимического синтеза различных соединений подробно описаны в литературе. Механическое воздействие используют для получения большого количества нанопорошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического размола и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала. Наиболее распространенным оборудованием для механической активации порошков и осуществления механохимических процессов являются различного типа мельницы (реакторы), в которых значение удельной механической энергии, передаваемой порошку, может достигать около 1 МДж/г.

При механическом воздействии порошков пластическая деформация развивается по дислокационному механизму и первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций с высокой плотностью. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют, объединяются и рекомбинируют в малоугловые границы, разделяющие отдельные зерна, захватывают атомы примесей и образуются частицы диаметром от 20 до 30 нм, их количество растет по мере истирания. В пластичных металлах межзеренные границы обычно формируются по механизму полигонизации. На следующем этапе механического воздействия ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения границ зерен. Такое поведение при размолу типично для ОЦК металлов и интерметаллидов.

Механическое воздействие является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений происходит не в течение всего вре-

мени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц. В короткое время после соударения частиц происходит их частичная релаксация. По этой причине при механохимическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. Механическое воздействие является не только импульсным, но и локальным, т. к. происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает, и затем релаксирует поле напряжений.

Механохимический синтез порошков боридов, карбидов, силицидов, сульфидов переходных металлов из порошковых смесей металлов с бором, углеродом, кремнием, серой был осуществлен так называемым «взрывным» методом в вибрмельницах. По существу взрывной механосинтез подобен самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС), но, в отличие от СВС, инициирование быстропротекающей реакции синтеза осуществляется не кратковременным мощным тепловым импульсом, а механоактивацией порошков исходных компонентов (металл и углерод, бор, кремний, сера) в течение нескольких минут. Рентгеновская дифракция и электронная микроскопия порошков карбидов В, Ti, Zr, Hf, V, Ta, W, полученных механохимическим синтезом в эксцентриковой и планетарной шаровой мельницах, показали, что средний размер частиц может быть от 6 до 20 нм. Для получения нанокристаллических дисперсных оксидов и нитридов размером частиц несколько нанометров механический размол металлических порошков проводят в планетарных и вибрмельницах в атмосфере кислорода O_2 или азота N_2 .

Длительный 48-часовой размол смеси порошков металла (Ti, Zr, V или Nb) и углерода в планетарной шаровой мельнице позволил осуществить механохимический синтез нанокристаллических карбидов TiC, ZrC, VC и NbC средним размером частиц (7 ± 1) нм. Образование карбидов начиналось после 4 ч размола. Изучение термической стабильности дисперсных нанокристаллических карбидов показало, что из полученных карбидных нанопорошков наиболее устойчивым к нагреву оказался карбид ниобия — при росте температуры от 300 до 1300 К размер зерен NbC увеличился с 10 до 30 нм; наименее устойчивым к нагреву был карбид ванадия, интенсивная рекристаллизация которого при 1000–1200 К приводила к росту зерен до 90 нм.

Использование шаровой вибромельницы для 300-часового размолла смесей металлических порошков позволило получить нанокристаллические ОЦК-сплавы Fe-Ni и Fe-Al с размером зерен от 5 до 15 нм. Из крупнозернистого (с частицами размером меньшим либо равным 45 мкм) порошка Ni_3Al с помощью механического размолла получен аморфный нанокристаллический порошок Ni_3Al . Интерметаллический порошок имел упорядоченную кубическую структуру типа Cu_3Au ($L1_2$) с параметром дальнего порядка, равным 0.96. Механический размол крупнозернистого порошка в шаровой мельнице в течение 5 ч привел к исчезновению сверхструктурных отражений на его рентгенограмме, т. е. к полному разупорядочению порошка, и к уширению структурных отражений гранецентрированной кубической решетки. После 5 ч размолла средний размер кристаллитов составлял 19 нм, а значение микродеформаций -0.02% . Увеличение продолжительности размолла до 50 ч привело к дальнейшему уширению наиболее интенсивных структурных отражений (111) и (200), и исчезновению других структурных отражений, и уменьшению размера областей когерентного рассеяния до 8 нм. Изучение размолотого порошка с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показало, что размер наночастиц лежит в пределах от 2 до 3 нм, а электронная дифракция на наночастицах характерна для аморфного состояния. Таким образом, механический размол крупнозернистого порошка упорядоченного интерметаллида Ni_3Al привел сначала к его разупорядочению (образование неупорядоченного ГЦК-сплава со структурой типа A1), затем к образованию нанокристаллического ГЦК-сплава и на последней стадии размолла к получению аморфного порошка Ni_3Al со средним размером наночастиц около 2 нм.

Механохимический синтез может быть совмещен с получением наноструктурированной смеси. В заполненной аргоном шаровой мельнице после 100 ч размолла смеси крупнозернистых (около 75 мкм) порошков вольфрама, графита и кобальта получается наноструктурированная смесь WC-Co из зерен кобальта и карбида вольфрама со средним размером 12 нм. В твердом сплаве, полученном холодным прессованием и последующим спеканием этой смеси при 1310 К, большинство зерен карбида WC имело размер менее 200 нм, т. е. в несколько раз меньше, чем в обычных сплавах того же состава. Спеченные образцы твердого сплава имели твердость около 18 ГПа и относительную

плотность, равную 80 % от теоретической плотности. Спекание наноструктурированной порошковой смеси WC-Co при более низкой температуре, чем такой же крупнозернистой смеси, является следствием меньшей температуры плавления нанокристаллического Co по сравнению с крупнозернистым Co.

Порошки металлического титана и графита, взятые в соотношении, обеспечивающем получение состава $Ti_{44}C_{56}$, были смешаны в сафировой шаровой мельнице при комнатной температуре в атмосфере аргона. После 2000 с размол на рентгенограмме реагирующей смеси наблюдались только широкие отражения, соответствующие Ti и C. После 11 кс размол отражения, соответствующие графиту, почти исчезли, а после 15 кс размол появились отражения новой кубической фазы со структурой B1 — карбида титана. Увеличение времени размол до 40 кс привело к полному исчезновению сохранявшихся дифракционных отражений металлического титана и к увеличению интенсивности отражений карбида титана. Дальнейшее увеличение продолжительности размол привело к увеличению механической деформации частиц порошка и резкому уменьшению размера зерен, о чем можно судить по заметному уширению дифракционных отражений. Размол в течение 720 кс привел к формированию нанокристаллического карбида титана и последующее увеличение времени размол до 1 Мс не привело к наблюдаемым изменениям полученного карбида.

В процессе образования нанокристаллического карбида титана можно выделить четыре стадии. Исходный порошок представляет собой случайно распределенные частицы разного размера и формы. На первой стадии (время размол до 11 кс) происходит образование очень крупных композитных частиц Ti/C средним размером около 1 мм. Металлографическое исследование показало, что эти частицы состоят из множества слоев титана и углерода. Вторая стадия размол продолжительностью от 11 до 20 кс представляет собой твердофазную реакцию, во время которой титан и углерод почти полностью реагируют между собой и образуются крупные зерна карбида титана размером от 800 до 1000 нм. На третьей стадии продолжительностью от 20 до 80 кс в результате интенсивного измельчения крупных зерен карбида титана образуется тонкодисперсный порошок с достаточно широким распределением зерен по размеру — от 5 до 100 нм диаметром; зерна карбида титана объединены в частицы размером

от 5 до 10 мкм. Последняя стадия продолжительностью от 80 кс до 1 Мс является стадией гомогенизации нанокристаллического порошка по размеру зерен — полученный порошок карбида титана отличается узким распределением зерен по размеру и состоит из частиц размером около (2 ± 1) нм; зерна агломерированы в частицы сферической формы размером не более 300 нм. Полученный порошок карбида титана был спечен в активированной плазме. В результате спекания удалось получить компактные образцы карбида титана с высокой плотностью до $5.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и твердостью до 3.2 ГПа при сохранении среднего размера зерен менее 70 нм.

Для получения твердого сплава ВК6 были использованы нанокристаллический порошок карбида вольфрама WC средним размером частиц 35 нм, синтезированный плазмохимическим методом, микроструктурный порошок кобальта Co и полученный высокоэнергетическим размолом нанокристаллический порошок карбида ванадия $\text{VC}_{0.87}$. Порошковая смесь ВК6-нано, содержащая 93 вес. % WC, 6 вес. % Co и 1 вес. % $\text{VC}_{0.87}$, была приготовлена многоступенчатым смешиванием в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 200. В результате этого было достигнуто равномерное распределение всех компонентов по объему смеси. Смешивание было осуществлено в изопропиловом спирте при скорости вращения 300 об/мин и соотношении массы шаров к массе порошка 3:1, общее время смешивания составляло 20 ч. После смешивания порошки просушивали в течение нескольких часов при 100 °С. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что структура сплава ВК6 достаточно неоднородна и содержит игольчатые включения, наряду с мелкими зернами размером от 300 до 400 нм встречаются вытянутые зерна длиной несколько микрометров. Тем не менее полученные сплавы имеют минимальную пористость 0.02 % (по ГОСТ 9391–80). Это обусловлено тем, что пустоты между крупными зернами заполнены более мелкими зернами. Статистическая обработка данных о размерах зерен, выполненная по нескольким изображениям микроструктуры, показала, что средний размер зерен в сплаве ВК6 равен 0.6 мкм. Анализ также показал, что зерна сплава имеют размер от 80 нм до 4 мкм, но размер более 70 % всех зерен находится в диапазоне от 200 до 700 нм. Измерения твердости и микротвердости образцов спеченных твердых сплавов показали, что они обладают повышенной твердостью по сравнению

с микрокристаллическими аналогами. Среднее значение твердости и микротвердости для образцов, полученных из нанокристаллических порошковых смесей ВК6-нано, равно 93.9 HRA ($H_V = 2100 \text{ кг/мм}^2$).

1.7. Дезинтеграция

Дезинтеграция — процесс механического деления твердых тел на части под действием внешних усилий, преодолевающих химические силы связи.

Особенности протекания дезинтеграции в твердом теле под воздействием механической энергии в общем случае рассматриваются как реализация процесса разрыва во времени под влиянием тепловых флуктуаций напряженных химических связей. Здесь возникает два вопроса: а) какие химические процессы при этом инициируются и протекают в дальнейшем и б) каким образом предварительная механическая обработка может изменить реакционную способность твердого тела. В первом случае из анализа возможных физических процессов, которые имеют место при механической деструкции твердого вещества, установлено, что к химическим изменениям приводят трение и разрушение кристаллов вследствие образования трещин. Представлена модель, согласно которой в точке контакта при трении возникают условия, способствующие возбуждению неравновесных импульсных состояний. Такие состояния чаще всего локализованы на микродефектах и характеризуются напряжениями, во много раз превышающими среднее значение разрушающих напряжений. При достижении значения, соответствующего пределу прочности данного соединения, инициируется процесс образования и распространения трещины. Дальнейшее протекание процесса разрушения частицы в кинетическом режиме поддерживается механическим воздействием за счет постоянного обновления поверхности контакта.

Второй из поставленных вопросов сводится к основным факторам, влияющим на реакционную способность твердого тела: а) диспергированию, б) образованию дефектов и в) образованию продуктов механолиза в твердом веществе.

Энергетическое условие развития трещины состоит в том, что потребляемая и расходуемая энергия связаны соотношением

$$\partial G / \partial l \geq \partial S / \partial l + \partial W_k / \partial l,$$

где G — виды энергии, ответственные за образование трещины; l — длина трещины; S — свободная поверхностная энергия осколков, образующихся при распространении трещины; W_k — кинетическая энергия осколков.

Только небольшая часть приложенной энергии при механическом размоле является полезной, идущей на образование новой поверхности (разрушение целой частицы) и на увеличение удельной поверхностной энергии твердого тела. Большая же часть энергии в мелющем агрегате расходуется непроизводительно (потери на трение между частицами, между дробящими поверхностями и частицами; изменение кинетической и потенциальной энергий материала в мельнице; упругая и пластическая деформация частиц и др.).

Работа разрушения частицы складывается из следующих составляющих:

$$A = A_{\text{упр}} + A_{\text{пл}} + A_S + A_k,$$

где $A_{\text{упр}}$ — работа упругой деформации; $A_{\text{пл}}$ — работа пластической деформации; A_S — работа образования новой поверхности; A_k — работа на придание разделяющимся частицам кинетической энергии.

Полезной является работа, направленная на образования новой поверхности A_S . Она высвобождается при дезинтеграции материала, в то время как остальные виды энергии расходуются на нагревание измельченного вещества.

При деформации твердых тел происходят следующие процессы:

- образование замкнутых или поверхностных мельчайших трещин под действием внешних сил в слабых местах тела;
- «самооживление» трещин под действием молекулярных сил, при прекращении внешнего воздействия происходит упругая деформация;
- если трещина пересекает твердое тело по всему сечению, то происходит разрушение;
- если значения напряжения в материале становятся равными значениям предела прочности при сжатии, материал разрушается;

— упругая деформация сменяется деформацией разрушения и происходит измельчение.

Известна поверхностная теория дезинтеграции П. Риттингера (1867), которая основана на гипотезе о том, что работа A , затрачиваемая на измельчение тела, пропорциональна величине вновь полученных поверхностей тел

$$A = K_p d_{\text{нач}}^2 (Z_{\text{изм}} - 1),$$

где K_p — эмпирический коэффициент; $d_{\text{нач}}$ — начальный размер; $Z_{\text{изм}}$ — степень измельчения.

Согласно объемной теории дезинтеграции В. Л. Кирпичева (1874) и Ф. Кика (1885) работа, требуемая для производства аналогичных изменений в очертании геометрически подобных тел одинакового состава, изменяется пропорционально их объемам и отвечает уравнению

$$A = \pi \sigma_p d_{\text{кон}}^3 (Z_{\text{изм}}^3 - 1) / 12E,$$

где σ_p — предел прочности; E — модуль упругости.

Объемная теория исходит из того, что при измельчении работа расходуется на деформацию материала, которая предшествует разрушению. Отсюда следует, что работа, необходимая для измельчения, пропорциональна уменьшению объема кусков материала перед их разрушением.

Кроме того, известна обобщающая теория измельчения академика П. А. Ребиндера, согласно которой работа

$$A = \sigma \cdot \Delta F + k \cdot \Delta V,$$

где $\sigma \cdot \Delta F$ представляет собой энергию, расходуемую на образование новых поверхностей при разрушении твердого тела; $k \cdot \Delta V$ выражает собой энергию деформации, равна работе упругой (и пластической) деформации на единицу объема твердого тела, умноженной на часть объема тела ΔV , подвергнушуюся деформации. Уравнение является частным случаем закона сохранения энергии, согласно которому процесс

дезинтеграции характеризуется переходом одного вида энергии твердого тела в другой: до разрушения тело обладает потенциальной энергией, т. е. находится под действием внешних сил в состоянии упругой деформации, в результате разрушения потенциальная энергия переходит в кинетическую, причем энергия деформации превращается в тепло и рассеивается в окружающую среду.

В зависимости от размера кусков исходного и конечного материала различают два типа измельчения: дробление и размол. Дробление производят в дробилках разных систем: щековых, валковых, конусных, молотковых и т. д.; размол — в планетарных, шаровых, молотковых, вихревых, вибрационных, струйных мельницах и т. д. Механический высокоэнергетический размол — простой, эффективный и производительный способ получения в мельницах различных нанокристаллических порошков средним размером частиц менее 100 нм. Данный метод имеет ряд недостатков, таких как ограничение по классу исходных материалов, наличие примесей в продукте размола, невозможность контроля размера частиц, большая длительность процесса и др. С помощью механического размола невозможно получить порошки с наноразмерными частицами мягких, пластичных металлов, например меди.

Длительность процесса дезинтеграции и размер частиц получаемого порошка связаны нелинейными зависимостями, которые включают множество параметров и уникальны для каждого материала. При прочих равных условиях размер частиц после размола тем меньше, чем больше введенная энергия и длительность размола, меньше масса и размер частиц исходного размалываемого порошка. Наряду с уменьшением размера частиц, т. е. с измельчением, при размоле происходит микродеформация кристаллической решетки измельчаемого вещества, и часть энергии расходуется на создание микронапряжений, что замедляет измельчение порошка. Наиболее тонкий размол осуществляется с использованием жидкой размольной среды (спирты, другие органические растворители). Дело в том, что жидкости имеют постоянное объема, иными словами, они несжимаемы. При первых взаимодействиях мелющей системы с порошком в частицах последнего образуются трещины, в которые попадает размольная жидкость; при последующем взаимодействии эта жидкость внутри частицы играет роль «клина» и частица разрывается изнутри. Такой жидкостью явля-

ется, например, изопропиловый спирт: после размола он быстро испаряется без сильного нагревания.

Процесс дезинтеграции сводится к простому разрушению крупнокристаллического порошка до более дисперсного состояния. Причем давление мелющих тел должно превышать при ударе величину модуля сдвига вещества, иначе разрушения не произойдет. Получается, что на результат (средний размер частиц порошка) размола основное влияние оказывает энергия размола. Значение энергии складывается из параметров размальываемого вещества (например, модуль сдвига, вектор Бюрджера, энергия атомизации), исходного размера порошка, параметров установки, в которой осуществляется размол (например, масса мелющей системы, скорость движения тел, геометрия конструкции) и времени размола.

Энергия размола расходуется в двух направлениях — на разрыв межатомных связей в частице исходного порошка и на образование новой поверхности при измельчении этой частицы. В результате совокупных механических воздействий высокой частоты и периодически возникающих напряженных состояний в измельчаемом материале слабые места, всегда имеющиеся в структуре твердого материала, еще более ослабляются, и разрушение частиц происходит по этим местам.

Химически чистые и монофазные наночастицы нестехиометрических оксидов можно получать с помощью дезинтеграции крупнокристаллических порошков в шаровой планетарной мельнице. Дезинтеграция крупнокристаллических порошков монооксидов V, Ti и Nb с составом, близким к стехиометрическому $\text{MO}_{1.00}$, была проведена в шаровой планетарной мельнице Retsch PM 200. Материалом размольных шаров и стаканов являлся диоксид циркония ZrO_2 , стабилизированный оксидом иттрия Y_2O_3 . Соотношение масс размольных шаров и порошка составляло 10:1, а скорость вращения опорного диска размольных стаканов 500 об/мин. В качестве размольной жидкости, которая призвана погасить сухое трение между размольными шарами и частицами порошка и таким образом предотвратить истирание шаров и намол примесей в конечный продукт размола, был использован изопропиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, обладающий более высокой температурой самовоспламенения (729 K) по сравнению с другими часто используемыми размольными жидкостями. После дезинтеграции на дифрактограммах монооксидов наблюдалось значительное

уширение всех дифракционных отражений. Анализ показал, что это связано с малым размером зерен или с наличием микродеформаций.

Зависимость среднего размера частиц D порошков монооксидов от продолжительности размола t показана на рис. 1.5. После первого часа размола размер частиц уменьшается медленно, а затем стремится к некоторому предельному значению.

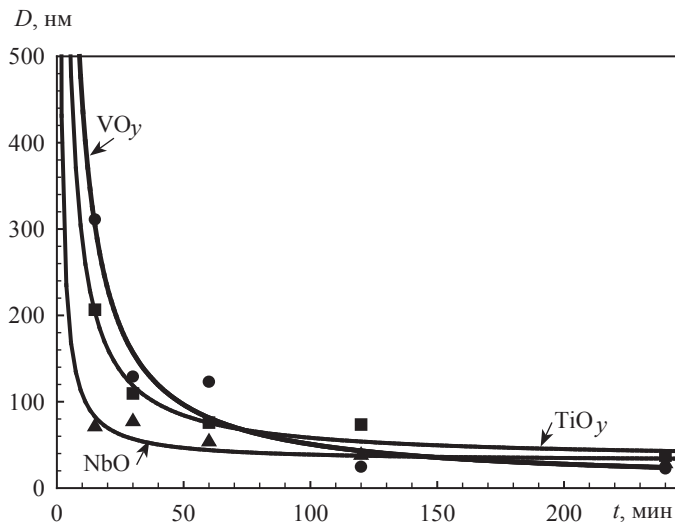


Рис. 1.5. Зависимость среднего размера частиц D порошков монооксидов титана, ванадия и ниобия от продолжительности размола t

Экспериментально полученные данные хорошо описываются гиперболической функцией вида

$$D(t) = \frac{D_0 - D_\infty}{1 + bt} + D_\infty,$$

где D_0 — исходный размер частиц до размола; b — коэффициент, связанный с мягкостью и хрупкостью размалываемого материала, который показывает, насколько быстро можно размолоть материал и достичь минимального размера частиц; D_∞ — достигнутый в результате размола минимальный размер частиц.

Для оценки размеров частиц также были проведены исследования порошков методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) высокого разрешения на микроскопе ZEISS Ultra 55. В качестве примера на рис. 1.6 приведено изображение размолотого порошка монооксида ванадия. На изображении можно увидеть, что мелкие чешуйки размерами от 20 до 30 нм налипают друг на друга и образуют плотные поликристаллы (агломераты), размеры которых варьируются от 40 до 300 нм, т. е. крупные частицы (агломераты) состоят из множества мелких монокристаллических наночастиц размером от 20 до 30 нм.

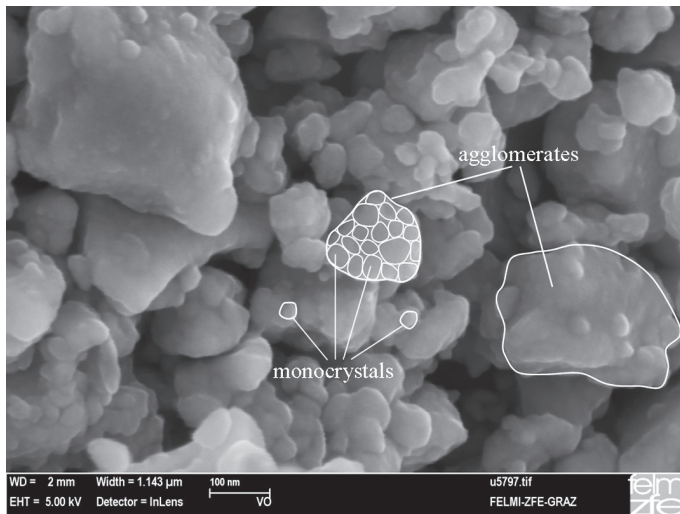


Рис. 1.6. Картина высокого разрешения SEM порошка монооксида ванадия после дезинтеграции в течение 8 часов

1.8. Детонационный синтез

Одним из видов механического воздействия, который одновременно создает условия как для синтеза конечного продукта, так и для его диспергирования, является ударная волна. Детонация взрывчатых веществ, т. е. энергия взрыва, достаточно широко используется для осуществления синтеза и фазовых переходов в веществах.

Детонационный синтез — метод механического ударно-волнового воздействия, представляющий собой быстро протекающий процесс, который создает динамические условия для синтеза конечного продукта и его диспергирования до порошка с нанометровым размером частиц. Детонационный синтез используется для получения различных морфологических форм углерода, преимущественно нанокристаллического порошка алмаза (наноалмаз), и нанопорошков оксидов различных металлов: Al, Mg, Ti, Zr, Zn и др.

При получении алмазных нанопорошков из смесей графита с металлами длительность ударной волны варьируется в пределах от 10 до 20 мкс, создаваемое давление достигает 40 ГПа. Полученный в этих условиях алмазный порошок содержит одиночные кристаллы размером не более 50 нм, а также скопления и плотно спаянные агломераты размером до 5 мкм и более, состоящие из отдельных кристаллов размерами около 2 и 100 нм.

Технологичным является получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода, т. е. детонация конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом (количество кислорода меньше количества окисляемых компонентов). В этом случае при взрыве выделяется свободный углерод, из которого образуется алмазная фаза. Известно два варианта детонационного синтеза алмазных нанопорошков из конденсированных углеродсодержащих взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом — «сухой» и «водный» синтез. При «сухом» синтезе алмазных наночастиц продукты взрыва расширяются в инертную атмосферу и охлаждаются в газовой фазе, в настоящее время такой процесс применяется для промышленного получения алмазных нанопорошков различного технического назначения. Объем взрывных камер составляет не менее 2 м³. При «водном» синтезе используется водяной охладитель полученных алмазных частиц. Синтезированный алмазный порошок образуется в зоне химического разложения за время не более 0.4 мкс и состоит из компактных кубических частиц средним размером около 4 нм. Использование более мощных взрывчатых веществ позволяет получить более крупные — до 1 мкм — частицы алмаза.

Давление в сотни тысяч атмосфер и температура до нескольких тысяч градусов, которые характеризуют детонационный процесс, соот-

ветствуют области термодинамической устойчивости алмазной фазы на p - T диаграмме возможных состояний углерода. Вместе с тем в детонационном синтезе при малом времени существования высоких давлений и температур, необходимых для образования алмаза, важная роль принадлежит кинетике образования и роста зародышей алмазной фазы. Обычно для получения алмазных нанопорошков используют смеси тринитротолуола и гексогена в массовом соотношении 1:1 или 3:2. Для таких смесей давление и температура в детонационной волне составляют $p > 15$ ГПа и $T > 3000$ К. При «сухом» детонационном синтезе процесс проводят в специальных взрывных камерах, заполненных инертным или углекислым газом, которые предотвращают окисление образовавшихся алмазных частиц и их превращение в графит.

Образование наночастиц алмаза происходит за время от 0.2 до 0.5 мкс, т. е. в детонационном синтезе при весьма малом времени образования алмазных частиц скорость их роста на несколько порядков выше таковой для статических условий, температура продуктов взрыва достигает 4000 °С, а графитизация алмаза начинается уже при 1000 °С. Поэтому камеры заполняют инертным или углекислым газом, который предотвращает окисление образовавшихся алмазных частиц и их превращение в графит. Чтобы понизить остаточные температуры, подрыв осуществляют в водной среде или в ледяной бронировке заряда: продукты детонации совершают работу по сжатию и разгону окружающей среды.

Механизм синтеза в детонационной волне можно представить следующим образом. В распространяющейся по твердому заряду детонационной волне происходит разрушение бензольных колец, находящихся в составе молекул взрывчатого вещества, на отдельные связи из атомов углерода. В результате последующих многократных взаимодействий из них образуются углеродные соединения, в частности циклогексан. Эти молекулы несут в себе элементы структуры кристаллической решетки алмаза, поэтому их можно рассматривать как зародыши алмазной фазы углерода. Объединение в подвижной среде продуктов взрыва приводит к образованию малых частиц — алмазных кластеров. В результате последующих столкновений и колебательных взаимодействий частиц, приводящих к сцеплению их кристаллических решеток, за фронтом среды вырастают более крупные частицы (до 90 нм), что подтверждено экспериментом.

После взрыва конденсированные продукты синтеза собирают и обрабатывают в горячих минеральных кислотах под давлением для удаления сажи и других примесей, многократно промывают в воде и сушат. Полученные агрегаты имеют сложную, разветвленную форму, поэтому могут быть «сцеплены» друг с другом механически и под действием вандерваальсовых сил. Продукт подвергают диспергированию ультразвуком, затем разделяют на фракции с помощью центрифуг. Выход алмазного порошка составляет около 8% от исходной массы взрывчатых веществ. Характерной особенностью алмазных нанопорошков, получаемых детонационным синтезом, является чрезвычайно малая дисперсия размеров наночастиц — основная доля частиц имеет размер около 5 нм. Наблюдаемый в исследованиях узкий диапазон размеров нанокристаллов алмаза является следствием того, что при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода. Это предположение подтверждают численные расчеты.

Детонационный метод имеет ряд недостатков, среди которых — противоречие необходимости быстрого понижения остаточной температуры и максимально долгого сохранения повышенного давления, чтобы повысить стабильность алмазной фазы. Помимо этого, для синтеза алмаза обычно требуются дорогие и мощные взрывчатые вещества (гексоген, сплав ТГ40), которые изготавливаются только на оборонных предприятиях. Эту проблему отчасти решает необходимость экологически чистой утилизации различных боеприпасов, заряды из которых являются сырьем для синтеза наноалмазов.

При использовании в качестве исходных материалов детонационного синтеза металлов или химических соединений применяется химически нейтральная по отношению к конечному продукту газовая или жидкая среда, способствующая быстрому охлаждению полученного вещества и стабилизации его высокотемпературных и метастабильных кристаллических модификаций. Детонационный способ синтеза различных морфологических форм углерода и нанопорошков оксидов Al, Mg, Ti, Zr, Zn описан в литературе. При детонационном способе синтеза слой исходного вещества (высокопористая металлическая среда, химическое соединение, золь или гель гидрооксида металла) подвергается ударно-волновому воздействию от контактного заряда взрывчатого вещества. В ударной волне происходит сжа-

тие и прогрев высокопористого металла или же протекают реакции разложения исходного соединения до оксида с последующей стабилизацией оксидных фаз. После выхода ударной волны на свободную поверхность исходного вещества материал разлетается в газовую атмосферу взрывной камеры или в жидкий охладитель. При использовании углеродсодержащей атмосферы CO_2 удается синтезировать нанотрубки и сферические частицы углерода, а также нитевидные кристаллы MgO . Средний диаметр нитевидных кристаллов MgO составляет 60 нм, а отношение длины к диаметру достигает 100.

При использовании химических соединений как исходных материалов применяется химически нейтральная по отношению к получаемому материалу газовая или жидкая среда. Благодаря этому происходит быстрое охлаждение вещества и стабилизируются высокотемпературные и метастабильные кристаллические модификации. Детонационным методом получили также нанопорошок диоксида циркония ZrO_2 кубической модификации, стабилизированной оксидом иттрия. Средний размер частиц порошка составлял 30 нм.

1.9. Электровзрыв

Нанопорошки можно получать электрическим взрывом проводника при прохождении по нему мощного импульса тока длительностью около 1 мкс и плотностью от 10^4 до 10^6 $\text{A} \cdot \text{мм}^{-2}$. Для этой цели используется проволока диаметром от 0.1 до 1.0 мм. Электровзрыв проводника представляет собой резкое изменение агрегатного состояния металла в результате интенсивного выделения энергии в нем при пропускании импульсного тока большой плотности. Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металлов со скоростью более $1 \cdot 10^7$ $\text{K}/\text{с}$ до высоких температур $T > 10^4$ K . На начальной стадии электровзрыва нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью около 2 м/с. На стадии взрыва в результате прохождения импульса тока металл перегревается выше температуры плавления, расширение вещества взрываемого проводника происходит со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м/с, и перегретый металл взрывообразно диспергируется. Давление и температура на фронте возникающей

ударной волны достигают нескольких сотен мегапаскалей (тысяч атмосфер) и порядка 10^4 К. В результате конденсации в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки размером частиц от 100 мкм до 50 нм. Средний размер частиц монотонно убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса. Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать порошки металлов и сплавов (оксиды, нитриды и карбиды металлов), а с помощью введения в реактор дополнительных реагентов (воздух, смесь кислорода и инертного газа, азот, дистиллированная вода, декан $C_{10}H_{22}$, парафин, техническое масло) можно получать тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов или их смесей. В литературе описаны полученные электровзрывом в инертном газе при давлении 200 Па порошки меди с максимумом распределения по размерам, соответствующим около 20 нм, и порошки алюминия средним размером частиц около 50 нм.

Согласно экспериментальным данным порошки, получаемые методом электрического взрыва проволоки, имеют очень большую избыточную энергию. Так, порошки алюминия средним размером частиц от 500 до 800 нм обладают избыточной энергией до $200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а порошки серебра средним размером частиц около 120 нм имеют избыточную энергию до $80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что в несколько раз больше теплоты плавления массивного вещества. Такой избыток энергии не может быть обусловлен вкладом только поверхностной энергии. Обнаруженное запасание большой избыточной энергии тонкодисперсными порошками, полученными электровзрывом, полного объяснения пока не получило. Высказано мнение, что избыточная энергия запасается в виде энергии поверхности, внутренних дефектов и зарядовых состояний. Распределение частиц порошков по размеру является логарифмически нормальным, максимум распределения лежит в области от 10 до 500 нм. Частицы порошков металлов и сплавов, полученных электровзрывом, являются сферическими, а частицы нитридных порошков имеют огранку.

В последние 10 лет развивается также электроэрозионный способ получения nano- и субмикрочастиц порошков металлов и сплавов.

1.10. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой быстро распространяющийся процесс твердого горения реагентов (металла и углерода для получения карбидов или металла в среде азота — нитридов) при температуре от 2500 до 3000 К. Размер частиц в продукте СВС обычно бывает от 1 до 5 мкм, и потому предполагалось, что получить методом СВС вещества в нанокристаллическом состоянии нельзя.

Синтез наноразмерных порошков карбида титана был проведен методом СВС с использованием инертного разбавителя, предотвращающего рост образующихся частиц. Для синтеза карбида титана использовали смесь $Ti + C + mNaCl$, где m составляло от 0.2 до 0.7 моль хлорида натрия на один атом Ti или C . Размер частиц исходных порошков Ti , C и $NaCl$ не превышал 50, 0.1 и 150 мкм соответственно. Из порошковой смеси прессовали образцы диаметром 30 и высотой 40 мм. Синтез проводили в стандартном реакторе в атмосфере аргона под давлением 0.5 МПа. Процесс горения инициировали импульсом тока (напряжение U от 15 до 20 В, продолжительность импульса около 1 с), который подводился к образцу с помощью вольфрамовой проволоки. При увеличении количества добавленного хлорида натрия m от 0.2 до 0.7 температура горения понижалась с 2500 до 1950 К.

В процессе горения происходила спонтанная гомогенизация исходной смеси вследствие плавления Ti и $NaCl$. Микроскопическое исследование показало, что образующиеся частицы карбида титана распределены в расплаве $NaCl$ и изолированы одна от другой тонким слоем этого расплава, что предотвращает их дальнейший рост. Не обнаружено образования каких-либо промежуточных фаз. Размер частиц карбида титана уменьшается с ростом количества $NaCl$ в исходной смеси. После отмывания $NaCl$ полученный порошок карбида титана был изучен методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Синтезированный карбид титана имел кубическую структуру $B1$ с периодом 433 пм, порошок состоял из частиц неправильной формы размером от 20 до 300 нм, средний размер частиц около 100 нм. Оптимальное содержание $NaCl$ для синтеза наночастиц карбида титана соответствует $m = 0.4$, или около 30 мас. %.

1.11. Термоциклирование вблизи температуры структурных фазовых переходов

Для создания нанокристаллических керамических материалов, обладающих достаточно высокой твердостью, пониженной хрупкостью и устойчивостью к растрескиванию, перспективны карбиды переходных металлов IV, V и VI групп. Это наиболее тугоплавкие из всех соединений, по твердости уступающие только алмазу и кубическому нитриду бора. Монокарбиды переходных металлов IV и V групп MC_y — сильно нестехиометрические соединения. В неупорядоченном состоянии они имеют кубическую структуру $B1$ и могут содержать до 50% структурных вакансий в неметаллической подрешетке. При температуре ниже 1300 К структура $B1$ становится неустойчивой и в нестехиометрических карбидах происходят фазовые переходы беспорядок–порядок первого рода, сопровождающиеся скачкообразным изменением объема и образованием упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами. Процесс упорядочения является диффузионным, поэтому превращение происходит в течение определенного времени, зависящего от температуры. Карбиды синтезируют в интервале температур от 1400 до 1800 К, которые выше температур фазовых превращений беспорядок–порядок (T_{trans}). При охлаждении карбида до комнатной температуры происходит упорядочение. При быстром охлаждении процесс упорядочения не успевает закончиться и нестехиометрический карбид остается в метастабильном неупорядоченном состоянии. Из-за различия параметров решеток неупорядоченной и упорядоченной фаз в образце возникают напряжения, которые могут привести к растрескиванию кристаллитов по границам раздела этих фаз. Уменьшив размеры доменов упорядоченной фазы, можно получить наноструктурированные порошки нестехиометрических карбидов.

Идея формирования наноструктуры с помощью атомно-вакансионного упорядочения нестехиометрических соединений впервые была реализована на примере нестехиометрического карбида ванадия. Выбор этого соединения в качестве объекта исследования обусловлен тем, что в нем упорядочение проявляется наиболее отчетливо. В нанокристаллических твердых телах и нанопорошках важную роль играют не только объемные (связанные с размерами частиц), но и поверхностные (связанные с состоянием и структурой границ раздела)

эффекты, поэтому при изучении физико-химических свойств карбида ванадия особое внимание уделялось состоянию поверхности изучаемого вещества.

Частицы наноструктурированного порошкообразного карбида ванадия $VC_{0.875}$ получены карботермическим восстановлением оксида V_2O_5 с последующим охлаждением до комнатной температуры. Карбид ванадия является наноструктурированным, его наночастицы имеют форму искривленных лепестков, которые, объединяясь между собой, образуют структуру, напоминающую кораллы (рис 1.7).

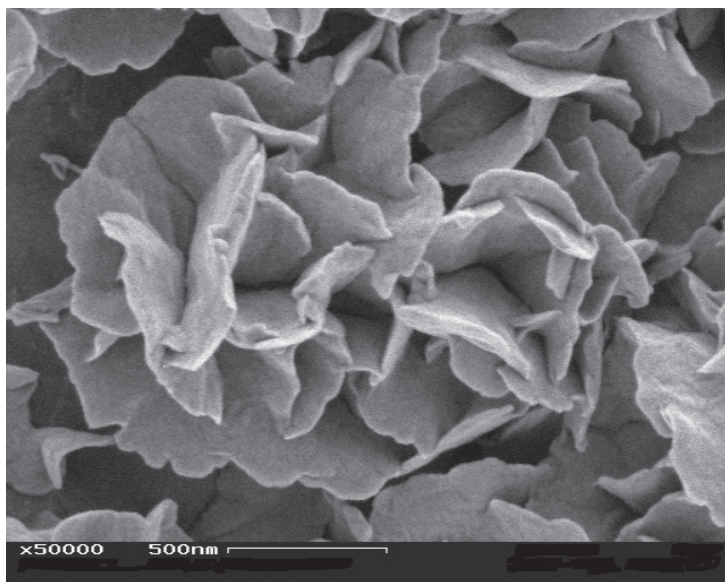


Рис. 1.7. Морфология частиц порошка карбида ванадия $VC_{0.875}$ (частицы размером около 1 мкм — совокупность двумерных нанокристаллитов в форме искривленных лепестков-дисков диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 20 нм)

Результаты электронной микроскопии показали малое отклонение размеров наночастиц. Наноструктурированный карбид ванадия уникален, такая структура ранее не наблюдалась. Кристаллическую структуру карбида ванадия изучали методом рентгеновской дифракции

с использованием $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучения. На рентгенограмме нанопорошка $\text{VC}_{0.875}$ наряду со структурными отражениями базисной фазы $B1$ наблюдаются только сверхструктурные рефлексy, соответствующие кубической упорядоченной фазе V_8C_7 с пространственной группой $\text{P4}_3\text{32}$. Период решетки упорядоченной фазы составляет (833.7 ± 0.1) пм. Идеальная кубическая сверхструктура типа M_8C_7 с пространственной группой $\text{P4}_3\text{32}$ имеет удвоенный (по сравнению с неупорядоченной базисной фазой $B1$) период решетки, поэтому для изучаемого карбида ванадия период базисной фазы a_{B1} равен 416.85 пм. Это значительно (на 0.47 пм) больше периода неупорядоченного карбида $\text{VC}_{0.875}$. Такая большая разность может наблюдаться только при максимальной (или близкой к ней) степени упорядочения. Интенсивность сверхструктурных отражений крупнокристаллического упорядоченного карбида $\text{VC}_{0.875}$ с увеличением угла дифракции 2θ снижается, тогда как интенсивность сверхструктурных отражений нанопорошка в области $2\theta > 100^\circ$ не только не уменьшается, но даже растет. Причина этого в настоящее время не установлена.

Несмотря на нанометровую толщину нанокристаллитов, анализ дифракционных отражений не показал их уширения. Поскольку все атомы внутри кристаллита рассеиваются когерентно, отсутствие уширения дифракционных линий согласуется с наличием довольно значительного количества атомов в нанокристаллитах, о чем свидетельствует большой размер последних в двух других измерениях.

Наиболее эффективным и чувствительным методом изучения дефектов на границах раздела и поверхностях наночастиц является электрон-позитронная аннигиляция. Захват позитронов такими дефектами, как вакансии или нанопоры, приводит к увеличению времени жизни позитронов по сравнению со временем жизни в бездефектном материале и к изменению спектров доплеровского уширения линии аннигиляционных γ -квантов. По значению времени жизни можно судить о типе дефекта.

Для измерения времени жизни позитронов использовали порошок карбида $\text{VC}_{0.875}$, предварительно прокаленный при 400 К для удаления воды. Для сравнения измеряли время жизни позитронов в крупнозернистом спеченном образце $\text{VC}_{0.875}$. Среднее время жизни позитронов в нанопорошке существенно больше, чем в поликристалле. В спектре крупнозернистого образца карбида ванадия присутствует толь-

ко короткая компонента (157 ± 2) пс, которая соответствует аннигиляции позитронов в структурной вакансии углеродной подрешетки. В спектре нанокристаллического образца наряду с короткой присутствует длинная компонента 500 пс с относительной интенсивностью 7%. Длинная компонента обусловлена аннигиляцией позитронов в дефектах на поверхности частиц. Захват позитронов структурной вакансией означает отсутствие диффузии позитрона на большие расстояния; в этом случае интенсивности компонент пропорциональны объемным долям фаз, содержащих дефекты разного типа. Таким образом, значение относительной интенсивности длинной компоненты I_2 совпадает со значением объемной доли поверхности $\Delta V_{\text{surf}} = \delta S/V$ в нанопорошке. Оценка показывает, что поверхностный слой имеет толщину δ около 0.6 нм, или от 3 до 4 атомных монослоев. Из результатов по времени жизни позитронов следует, что внутренняя часть нанокристаллитов содержит только неметаллические структурные вакансии, а в поверхностном слое нанокристаллитов карбида ванадия имеются дефекты типа вакансионных агломератов.

Наблюдаемая морфология нанокристаллического порошка нестехиометрического карбида ванадия может быть следствием растрескивания зерен по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Действительно, высокотемпературные рентгеновские измерения показали, что при температуре (1413 ± 20) К в результате фазового перехода беспорядок–порядок наблюдается скачкообразное увеличение периода кристаллической ГЦК-подрешетки на 0.4 пм; размер доменов упорядоченной фазы составляет около 20 нм. Упорядочение происходит по механизму фазового перехода первого рода при (1368 ± 12) К; при 300 К параметр a_{B1} базисной кристаллической решетки закаленного неупорядоченного карбида $\text{VC}_{0.875}$ на 0.2 пм меньше, чем упорядоченного карбида с тем же содержанием углерода. Различие объемов неупорядоченной и упорядоченной фаз обусловлено возникновением напряжений и последующее растрескивание по границам раздела фаз.

Возможен и другой механизм формирования наноструктуры. В отличие от предыдущего, который связан с наличием доменов неупорядоченной и упорядоченной фаз, этот механизм связан с образованием антифазных доменов упорядоченной фазы. При фазовом превращении беспорядок–порядок первого рода образуются домены упорядо-

ченной фазы, между которыми из-за несостыковки атомной структуры антифазных доменов возникают напряжения. Напряжения со временем приводят к растрескиванию зерен исходной неупорядоченной фазы по границам антифазных доменов упорядоченной фазы. В соответствии с этим механизмом формирование наноструктуры порошка нестехиометрического $VC_{0,875}$ может быть обусловлено фазовым переходом $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$. Нанокристаллиты упорядоченного нестехиометрического карбида ванадия в форме искривленных дисков диаметром менее 600 нм и толщиной от 15 до 20 нм образуются в результате растрескивания частиц размером до 1 мкм. Внутренняя часть нанокристаллита представляет собой упорядоченный карбид V_8C_7 с высокой степенью дальнего порядка и пренебрежимо малым содержанием растворенного кислорода. Поверхностный слой нанокристаллитов толщиной около 0.6 нм содержит хемосорбированный кислород и большое число вакансионных агломератов, т. е. имеет рыхлую структуру.

С помощью упорядочения наноструктуру можно создать и в компактных образцах нестехиометрических соединений. Структуру отожженных и закаленных компактных образцов карбида $VC_{0,875}$ изучали методом рентгеновской дифракции. Как после отжига, так и после закалки в рентгеновском дифракционном спектре наряду со структурными отражениями имеются слабые дополнительные рефлексы. Выполненный анализ показал, что по своему положению дополнительные рефлексы являются сверхструктурными и соответствуют упорядоченной кубической фазе V_8C_7 с пространственной группой $R4_332$. Сверхструктурные отражения для отожженных и закаленных образцов имеют примерно одинаковую интегральную интенсивность, но очень сильно различаются по ширине. Наибольшую ширину имеют сверхструктурные рефлексы на рентгенограмме образца, закаленного при температуре 1500 К.

В соответствии с равновесной фазовой диаграммой системы V-C образование упорядоченной фазы V_8C_7 происходит в результате превращения беспорядок–порядок при значении температуры $T_{\text{trans}} = 1380$ К; экспериментально определенная температура фазового перехода составляет (1413 ± 20) К. Из этих данных следует, что быстрое охлаждение от значения 1420 и от 1500 К могло бы приводить к закалке неупорядоченного нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0,875}$ и его сохранению как метастабильной фазы. Однако даже при закалке при

1500 К в образце возникает упорядоченная фаза V_8C_7 , причем относительная интенсивность сверхструктурных отражений приблизительно равна таковой для образцов после закалки при 1420 К или отжига при 1370 К.

В результате упорядочения каждое зерно базисной неупорядоченной фазы разбивается на домены упорядоченной фазы. Степень упорядочения в домене велика, а взаимное расположение доменов в пространстве настолько хаотично, насколько позволяет соотношение структур упорядоченной фазы и неупорядоченной матрицы. Рентгеновское исследование показало, что ширина структурных отражений не зависит от условий термической обработки компактных образцов $VC_{0.875}$, поэтому можно полагать, что размер зерен базисной фазы при упорядочении не меняется. Однако наблюдается заметное уширение сверхструктурных линий, которое может быть связано с малым размером доменов упорядоченной фазы, образующейся в разных условиях термической обработки. Поскольку ширина отражений зависит от размеров доменов и разрешения прибора, на котором проводятся измерения, то измерение уширения $\beta = 2.355\sqrt{\theta_{\text{exp}}^2 - \theta_R^2}$ позволяет определить размер доменов. Пусть в первом приближении деформационное уширение отсутствует и наблюдаемое уширение β обусловлено только малым размером доменов и $\beta = \beta_s$. В этом случае размерное уширение $\beta_s(2\theta) \equiv 2\beta_s(\theta)$, измеренное в радианах, связано со средним размером домена $\langle D \rangle$ по формуле Шерера.

Наибольшее уширение сверхструктурных отражений наблюдается для образца, закаленного при 1500 К; наименее уширены сверхструктурные отражения образца карбида ванадия, отожженного при 1370 К. Это означает, что домены упорядоченной фазы имеют наименьший размер в образце, закаленном при 1500 К. В отожженном образце карбида ванадия размер доменов наибольший, т. к. отжиг и последующее медленное охлаждение создают более благоприятные условия для роста доменов. Определение уширения β_s и последующая оценка среднего размера $\langle D \rangle$ доменов упорядоченной фазы дали следующие результаты. В отожженных образцах размер доменов с доверительной вероятностью 95% составляет (127 ± 10) нм, а в образцах, полученных закалкой при 1420 К и 1500 К, размер доменов с вероятностью 95% равен (60 ± 9) и (18 ± 12) нм соответственно.

Таким образом, отжиг и закалка компактных образцов нестехиометрического карбида $VC_{0.875}$ от температуры T_{trans} (± 100 К) сопровождаются возникновением наноструктуры, представляющей собой совокупность доменов упорядоченной фазы. Размер доменов тем меньше, чем больше температура отжига (закалки) или чем больше скорость охлаждения. Формирование наноструктуры в компактном нестехиометрическом карбиде ванадия $VC_{0.875}$ обусловлено происходящим фазовым превращением беспорядок–порядок $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$.

Превращения беспорядок–порядок, происходящие с изменением объема, могут применяться для формирования наноструктурного состояния не только в сильно нестехиометрических соединениях, но и в твердых растворах замещения. Кроме того, для создания наноструктуры в компактных веществах предполагается использовать полиморфные фазовые превращения.

Глава 2

Получение компактных двумерных и трехмерных наноматериалов

2.1. Компактирование нанопорошков

Компактирование является технологическим процессом, в результате которого получают порошок в форме готовой детали. Процесс обычно проводят в две стадии: формовки и спекания. В ряде методов обеспечивается совмещение этих стадий в одну. Для получения объемных наноматериалов из порошков применяется множество технологий формовки. Для прессования нанопорошков наиболее широкое распространение получила технология одноосного прессования. Используются такие его методы, как статическое (прессование в пресс-формах или штамповка), динамическое (магнитно-импульсное, а также взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование.

Для получения высокоплотных формовок используется прессование, при котором условия сжатия материала близки к всестороннему. Эта технология получила название изостатического прессования. Существует несколько его вариантов: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое. При изостатическом прессовании порошка его помещают в эластичную или легкодеформируемую оболочку. Получаемые формовки отличаются практически однородной плотностью (во внутренних объемах формовки она несущественно меньше) и не имеют выраженной анизотропии плотности. Недостатком является достаточная сложность и дороговизна оборудования и сложность выдерживания точности размеров формовки.

Гидростатическое прессование проводят при использовании резиновых или других эластичных оболочек толщиной от 0.1 до 2 мм. Порошок в оболочке помещают в рабочую камеру гидростата и нагнетают в нее жидкость (масло, вода, глицерин и др.) под высоким давлением (от 100 до 1200 МПа). Получаемые формовки могут иметь не только сферическую, но и сложную форму.

Газостатическое прессование проводят при использовании металлических оболочек (капсул) из алюминия или пластичных сталей. Форма оболочек простая, максимально приближенная к готовым изделиям. Часто газостатическому прессованию подвергают уже полученную ранее другими методами заготовку. Металлическую капсулу помещают в газостат, в рабочей камере которого создают давление до 300 МПа.

Квазигидростатическое прессование является упрощенным вариантом гидростатического прессования. Порошок помещают в эластичные оболочки, прессование которых проводят при одностороннем или двустороннем приложении давления на обычном прессовом оборудовании. Материал оболочки (резиновая масса, эпоксидные смолы и т. д.) должен под давлением вести себя подобно жидкости, при этом иметь определенную упругость и не склеиваться с порошком.

В последнее время для получения плотных прессовок начал успешно использоваться один из методов интенсивной пластической деформации — кручения под давлением. В отдельных случаях для получения прессованных лент применяют прокатку.

Спекание формовок из нанопорошка ограничено возможностью использовать высокие температуры. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению пористости, но ведет и к росту зерна. Эту проблему решают рядом методов активации, позволяющих добиваться получения низкой пористости изделий при более низких температурах спекания. Среди методов активации следует выделить:

— высокоскоростной микроволновой нагрев, например, при увеличении скорости нагрева с 10 до 300 град/мин необходимая температура спекания нанопорошка TiO_2 снижается с 1050 до 975 °С;

— ступенчатое контролируемое спекание;

— плазмоактивированное спекание;

— спекание в вакууме или восстановительных средах (для металлических порошков).

Совмещение процессов формования и спекания или проведение спекания под давлением позволяет достигать больших значений плотности, в том числе и близких к теоретическому значению при использовании меньших температур нагрева. Наиболее простой способ — спекание при одноосном приложении давления. Более прогрессивным методом совмещения процессов формовки и спекания является горячее изостатическое прессование. Метод горячего изостатического прессования (ГИП) с использованием газостатов является универсальным и широко известен в практике. В современных установках могут быть достигнуты значения давления до 300 МПа и температуры до 2000 °С. Более дешевым вариантом, заменяющим ГИП, является так называемый метод быстрого ненаправленного компактирования. В этом методе используется нагреваемая толстостенная цилиндрическая пресс-форма, которая после заполнения порошком подвергается одноосному сжатию под высоким давлением (до 900 МПа). При этом внешние стенки пресс-формы плотно прилегают к металлическому цилиндру соответствующих размеров, который препятствует деформации пресс-формы. В результате заполненный порошок внутренний объем, который имеет форму будущей детали, находится под квазиизостатическим давлением. Метод позволяет спрессовать металлический порошок почти до 100 % плотности всего за несколько минут.

Метод высокотемпературной газовой экструзии заключается в получении формовки гидростатическим методом при комнатной температуре, ее термической обработке в среде водорода при относительно низкой температуре и последующем экструдировании при повышенной температуре. Этот метод позволяет проводить компактирование порошков при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших значениях температуры.

Метод эжекционного литья основывается на добавлении в порошок специальной связки (например, термопластичные полимеры типа полипропилена, полиэтилена или полистерола), которая обеспечивает малую вязкость порошковой смеси. Порошковую смесь подвергают затем литью под давлением (аналогично литью под давлением металлов и пластмасс). После получения отливки проводят выжигание термопластических веществ, а затем уже спекание. Недостатки метода связаны со сложностью процесса удаления связующих при выгорании (изменение формы детали, процессы взаимодействия продуктов

разложения термопластических веществ с материалом порошка, обеспечение свободного удаления смеси при выжигании). Поэтому данный метод ограниченно используется для получения небольших специальных деталей сложной формы с толщиной стенок менее 10 мм. Вариантом метода является использование водной суспензии порошка. Суспензию отливают в форму, а затем замораживают. Просушка заготовки осуществляется в замороженном виде, а затем проводится процесс спекания.

Следует отметить, что необходимым условием формирования наноструктуры при спекании компактов нанопорошков является обеспечение высокой скорости уплотнения, которая достигается при наименьших размерах пор. Создание плотных прессовок с равномерной плотностью по объему является сложной задачей, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц, а значит, и существенно возрастает компонента межчастичного трения в прессуемом порошковом теле. В то же время для нанопорошков характерна низкая насыпная плотность вследствие большого объема сорбированных газов. Количество физически и химически сорбированных газов в нанопорошках металлов и их оксидов может достигать 20 об. %. Отсюда возникают особые требования к хранению, технологической подготовке и применению нанопорошков на всех этапах порошковой технологии.

Однако высокая поверхностная активность нанопорошков из-за большой доли поверхностных атомов в наночастицах должна приводить к более высоким коэффициентам диффузии при механоактивации и спекании, к снижению температуры эффективного протекания этих процессов. Однако на практике возникает проблема сохранения наноструктуры компактов до спекания, т. е. предотвращения интенсивной агломерации наночастиц при высоких давлениях прессования, чтобы сохранить центры зародышеобразования нанозерен перед спеканием и предотвратить рост зерен в процессе спекания.

Дисперсность порошков оказывает на их уплотняемость гораздо большее влияние, чем их физико-механические свойства. Например, в ультрадисперсном состоянии порошки пластичного никеля и хрупкого нитрида кремния прессуются практически одинаково, несмотря

на различия их свойств. Тем не менее тип нанопорошка имеет существенное значение для описания процесса их прессования и разработки методов компактирования. Именно поэтому традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности прессовок.

Метод получения компактных нанокристаллических материалов заключается в конденсации наночастиц в атмосфере разреженного инертного газа, осаждении наночастиц на холодную поверхность вращающегося цилиндра, соскребании наночастиц с поверхности цилиндра в коллектор. После откачки инертного газа из камеры в вакууме проводится предварительное (под давлением около 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка. Такой метод получения плотных трехмерных (3D) наноматериалов называется методом Гляйтера. На установках получают пластинки диаметром от 5 до 15 мм и толщиной от 0.2 до 3.0 мм с плотностью от 70 до 90 % от теоретической плотности соответствующего материала. В частности, для нанокристаллических металлов плотность доходит до 97 %, а для нанокерамики — до 85 %. Полученные этим способом компактные наноматериалы в зависимости от условий испарения и конденсации состоят из частиц со средним размером D от 1 до 100 нм. Исключение контакта с окружающей средой при получении нанопорошка и его прессовании позволяет избежать загрязнения компактных нанокристаллических образцов, что весьма важно при изучении наносостояния металлов и сплавов. Описанную аппаратуру можно применять для получения компактных нанокристаллических оксидов и нитридов. В этом случае металл испаряется в кислород- или азотсодержащую атмосферу.

Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, в первую очередь обусловлена порами, расположенными в тройных стыках кристаллитов и на границах зерен. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с одинаковым значением давления. Равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации. Так, обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония размером частиц от 40 до 60 нм при 1370 К в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности

72% при средней величине зерна в спеченном образце 120 нм; горячее прессование при этой же температуре и давлении 1.6 ГПа позволяет получить спеченный материал с относительной плотностью 87% и средним размером зерна 130 нм. Снижение температуры спекания до 1320 К и увеличение продолжительности спекания до 5 ч дало возможность получить компактный оксид циркония ZrO_2 с относительной плотностью более 99% и средним размером зерна 85 нм. Исследования показали, что самые плотные (с относительной плотностью 98%) образцы нитрида титана получаются спеканием образцов, спрессованных из наиболее мелких нанопорошков (D может варьироваться от 8 до 25 нм) с минимальной дисперсией размеров зерен.

Для компактирования нанопорошков достаточно эффективным является *магнитно-импульсный метод*, который успешно разрабатывается в Институте электрофизики УрО РАН. Метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества. Метод позволяет генерировать импульсные волны сжатия с максимальной амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд.

В отличие от стационарных методов прессования, импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц достаточно мал ($D \leq 0.3$ мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (от 1 до 10 мкс). При одинаковом значении давления прессования магнитно-импульсный метод в некоторых случаях позволяет получать более плотные компактные образцы, чем стационарное прессование.

В основе данного метода лежит взаимодействие импульсного магнитного поля индуктора с магнитным полем вихревых токов, наведенных в электропроводящем элементе, уплотняющем порошок. В качестве таких элементов используются контейнеры из хорошо проводящих электрический ток материалов (медь, алюминий) или электропроводящие плиты — пуансоны. Метод магнитно-импульсного прессования (МИП) характеризуется мягкими импульсными волнами сжатия в порошках с амплитудой до 2 ГПа (при многократном ис-

пользовании пресса) и длительностью в диапазоне от 10 до 500 мкс. Есть возможность генерировать и более высокие импульсные давления, порядка 10 ГПа, но при однократном использовании пресса.

Мягкие импульсные волны сжатия оказываются весьма эффективным инструментом для уплотнения порошков с размером частиц меньше 100 нм. При импульсном сжатии нанопорошков удачно сочетаются одновременные действия следующих существенных факторов:

— высокое импульсное давление способствует силовому уплотнению наночастиц;

— влияние большого механического импульса частиц выражается в значительном снижении роли потенциального межчастичного взаимодействия, препятствующего взаимному перемещению наночастиц, что можно рассматривать как повышение подвижности частиц, а на макроуровне — как снижение внутреннего трения. Это позволяет получать прессовки из нанопорошков с более высокой плотностью. При этом роль данного эффекта усиливается при уменьшении среднего размера частиц в порошке;

— за счет быстротечности импульсного прессования в ряде случаев удается сохранять метастабильные структурно-фазовые состояния порошков, предпочтительные для формируемого объемного наноматериала.

В установках МИП реализовано прессование с использованием плоских и радиально сходящихся волн сжатия. На рис. 2.1 представлена схема плоского (одноосного) магнитно-импульсного пресса, который содержит плоский спиральный индуктор и расположенный рядом механический концентратор (массивная проводящая плита), отделяемый от индуктора тонким изолирующим зазором.

Индуктор и концентратор вместе представляют асимметричную индукторную систему. При пропускании разрядного тока i накопителя через индуктор в зазоре между ним и концентратором создается импульсное магнитное поле \vec{B} , индуцирующее ток плотностью \vec{j} в проводящей поверхности концентратора. Результирующая импульсная сила \vec{f} , выталкивающая концентратор из области магнитного поля, является результатом взаимодействия индуцированного тока \vec{j} и магнитного поля. Концентратор, аккумулируя механический импульс, приводит в движение пуансон, сжимающий порошок в матрице.

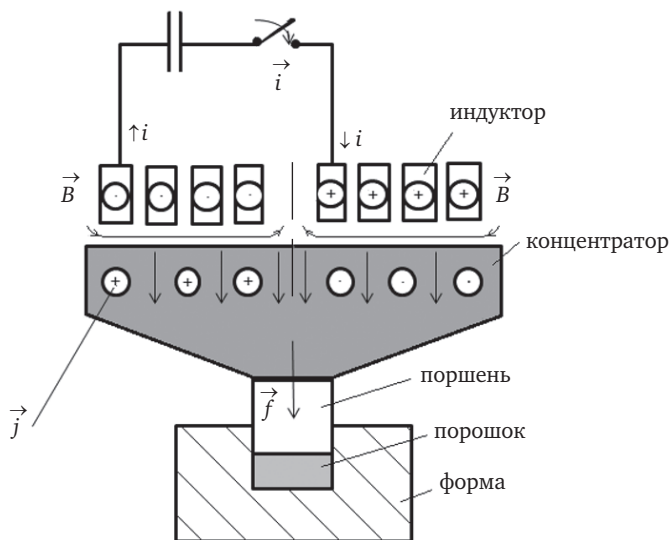


Рис. 2.1. Схема устройства для одноосного магнитно-импульсного прессования

Некоторые характеристики одноосного магнитно-импульсного прессы:

- амплитуда импульсной силы до 900 кН;
- длительность импульсной силы от 200 до 500 мкс;
- амплитуда магнитного поля индуктора до 15 Тл;
- диаметр прессовок из нанопорошков до 40 мм;
- высота прессовок меньше диаметра;
- степень вакуума до 1 Па.

Для получения длинномерных заготовок из нанопорошков в форме труб и стержней разработан специальный магнитно-импульсный пресс. В этом методе порошок помещается в трубчатую электропроводящую оболочку. Такая оболочка выполняет функцию радиально сходящегося цилиндрического пуансона. Используется принцип радиального сжатия оболочки под действием давления магнитного поля, генерируемого протекающим вдоль трубы большим импульсным током. До начала прессования порошок укладывается в трубчатую полость между медной трубой и стержнем из твердого материала, выпол-

нящего функцию формирования канала. После дегазации порошка внутри специального бокса осуществляется газоплотное *in-situ** капсулирование пресс-формы с помощью прокладок. Это позволяет манипулировать пресс-формой на воздухе, не опасаясь вторичного проникновения в прессуемый порошок адсорбируемых газов. Подготовленная пресс-форма подключается к генератору импульсных токов с емкостным накопителем энергии *C*. В ходе прессования большой импульсный ток протекает вдоль медной оболочки и возвращается к генератору по асимметричной массивной внешней металлической трубе. Оболочка под действием импульсного магнитного поля индуктора деформируется и уменьшается в диаметре, уплотняя порошок. Характеристики рассмотренного метода прессования следующие:

- амплитуда импульсного давления до 2 ГПа;
- длительность импульса давления от 10 до 50 мкс;
- диаметр прессовок из нанопорошков до 20 мм;
- длина прессовок до 250 мм;
- степень вакуума до 1 Па.

В литературе встречается еще одна схема магнитно-импульсного прессования, являющаяся обобщением схемы одноосного прессования и прессования в электропроводящей оболочке используемая для прессования микропорошков. Устройство состоит из индуктора — соленоида, укрепленного на стойке и имеющего несколько витков обмотки. Индуктор связан с главной конденсаторной батареей, которая предварительно заряжается от источника тока. Внутри соленоида помещен трубчатый контейнер с порошком. Для жесткого крепления контейнера служат стойки. На контейнер, выполненный из достаточно эластичного материала, надевается тонкая оболочка из высокопроводящего металла. Внутрь контейнера с обеих сторон вставляются пуансоны, которые перемещаются в нем в осевом направлении. Внешняя, более широкая часть пуансонов, выполнена с электропроводным покрытием, обращенным к плоским индукторам. Каждый индуктор соединен с соответствующей конденсаторной батареей. Все устройство помещено в прочный газонепроницаемый кожух, который может быть заполнен инертной атмосферой или в котором может быть соз-

* *In situ* (лат.) — по месту нахождения.

дан вакуум. Единый блок автоматики обеспечивает синхронную работу зарядных и разрядных устройств трех конденсаторных батарей. В схеме предусмотрено предварительное уплотнение порошка с помощью ультразвукового генератора, передающего колебания на пуансоны. При подаче импульса на разрядники происходит перемещение пуансонов и оболочки к центру. Одновременное воздействие на порошок оболочки в радиальном направлении и пуансонов, действующих по ее оси с двух сторон, позволяет получить всестороннее уплотнение порошка, что дает возможность увеличить плотность прессовок и увеличить равномерность ее распределения по сечению. Недостатком данного устройства является сложность конструкции.

Магнитно-импульсный метод прессования используется для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки. В частности, при работе со сверхпроводящими оксидными керамиками были получены изделия плотностью более 95 % от теоретической. В общем случае применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности образцов по сравнению со статическим прессованием благодаря эффективному преодолению сил межчастичного взаимодействия при быстром движении порошковой среды. Краткость разогрева нанопорошка позволяет уменьшить его рекристаллизацию при высокой температуре и сохранить малый размер частиц.

Магнитно-импульсный метод применяется для прессования нанокристаллических порошков Al_2O_3 и TiN . Результаты измерений плотности показали, что повышение температуры прессования до 900 К более эффективно, чем увеличение давления при холодном прессовании. При импульсном давлении 4.1 ГПа и температуре 870 К удалось получить компактные образцы нанокристаллического нитрида титана размером зерен около 80 нм и плотностью около 83 % от теоретического значения. Снижение температуры прессования до 720 К сопровождается снижением плотности до 81 %.

В специальном эксперименте было проведено сравнительное изучение уплотнения ультрадисперсного порошка TiN магнитно-импульсным прессованием, прессованием под высоким давлением и обычным прессованием. Средний размер частиц исходного порошка составлял 70 и 80 нм. С уменьшением размера частиц степень уплотнения об-

разцов понижается. Увеличение давления прессования сопровождается ростом относительной плотности. Рост плотности замедляется при давлении выше 4 ГПа, причем даже при давлении до 7 ГПа плотность не превышает 85 %. Отмечено, что холодное прессование разными способами дает очень близкие результаты при давлении более 1 ГПа. При давлении 1 ГПа плотность образцов, полученных магнитно-импульсным прессованием, оказалась несколько ниже плотности образцов, полученных при статическом давлении.

Для получения из нанопорошков газоплотных керамических труб с внешним диаметром до 15 мм и длиной до 100 мм применяется радиальное магнитно-импульсное прессование, описанное ранее. Порошок помещают в цилиндрический зазор между прочным металлическим стержнем и внешней цилиндрической медной оболочкой. Прессование осуществляется за счет радиального сжатия внешней оболочки импульсным током, развиваемое импульсное давление может достигать 2 ГПа. В качестве исходного материала использовали нанопорошки Al_2O_3 и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ средним размером частиц от 10 до 30 нм. В результате их радиального магнитно-импульсного прессования удалось получить трубы с относительной плотностью керамики более 95 %.

Керамические нанопорошки можно компактировать с помощью сухого холодного ультразвукового прессования. Воздействие при прессовании порошка ультразвука с мощностью в несколько киловатт уменьшает межчастичное трение и трение порошка о стенки прессформы, разрушает агломераты и крупные частицы, повышает поверхностную активность частиц порошка и равномерность их распределения по объему. Это приводит к повышению плотности спрессованного изделия, ускорению диффузионных процессов, к ограничению роста зерен при последующем спекании и сохранению наноструктуры. Например, в результате ультразвукового прессования нанопорошка ZrO_2 , стабилизированного оксидом Y_2O_3 , и последующего спекания образцов на воздухе при температуре 1923 К удалось получить керамику с относительной плотностью около 90 %. Средний размер частиц в исходном нанопорошке был около 50 нм.

Для нанотехнологий представляет интерес метод спекания керамических наноматериалов с помощью сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения. Этот метод основан на сверхвысокочастотном нагреве спекаемого образца. Нагрев осуществляется излучением миллиметрово-

го диапазона (диапазон частот от 24 до 84 ГГц) в технологическом гиротронном комплексе мощностью в несколько киловатт. Объемное поглощение сверхвысокочастотной энергии обуславливает одновременный равномерный нагрев всего образца, поскольку скорость нагрева не ограничена теплопроводностью, как в традиционных методах спекания. Это позволяет получать спеченную керамику с однородной микроструктурой.

Например, компактные образцы Al_2O_3 были получены холодным изостатическим и магнитно-импульсным прессованием нанопорошка со средним размером частиц 26 нм. Относительная плотность спрессованных образцов составляла 52 и 70 % соответственно. В результате микроволнового спекания с максимальной температурой 1570 и 1770 К удалось получить образцы Al_2O_3 плотностью 99 % и средним размером кристаллитов около 80 нм.

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

2.2. Нанокерамика

В последнее время все более широкое применение находят керамические материалы в наноструктурном состоянии. В широком смысле к керамическим материалам относят класс материалов, получаемых спеканием дисперсных порошков достаточно тугоплавких и хрупких в обычных условиях веществ различной физико-химической природы: оксиды, нитриды, карбиды, бориды, силициды и другие керамические

материалы. Керамику делят на две группы: конструкционную и функциональную. К первой группе относят материалы, используемые для создания механически стойких конструкций и изделий. Ко второй — керамику со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами. Важнейшими компонентами современной керамики являются: оксиды алюминия, циркония, кремния, бериллия, титана, магния; нитриды кремния, бора, алюминия; карбиды тугоплавких металлов, кремния, бора и др.

Применение конструкционной керамики обусловлено такими характеристиками, как высокая температура эксплуатации, твердость, прочность, коррозионная стойкость и др. Слабое место керамики — низкая трещиностойкость и пластичность. Для нанокерамики обнаружено повышение пластичности при низких температурах, а при повышенных температурах нанокристаллические материалы могут проявлять свойства сверхпластичности.

Среди конструкционной керамики следует выделить карбиды и нитриды тугоплавких металлов (W, Ti, V, Ta и др.) и сплавов на их основе. Основные области их применения — это износостойкие инструменты и различные детали (сверла, фрезы, прокатные валки, штампы и др.). Объем их производства постоянно возрастает. Так, только в 2000 году было произведено более 12 000 т субмикроструктурных и нанокристаллических твердых сплавов.

Многие материалы конструкционного назначения базируются на основе оксидной нанокерамики, в частности, на основе ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_3 , TiO_2 и др. Среди оксидной нанокерамики особое место занимает диоксид циркония. Нанокерамика на основе ZrO_2 обеспечивает высокую стойкость изделия в агрессивных средах, имеет повышенную жаропрочность, износостойкость, термостойкость, стойкость к радиационному воздействию. Так, срок службы плунжеров шахтных насосов из ZrO_2 в десять раз превышает время эксплуатации плунжеров из легированной стали.

Нанокерамика из диоксида циркония может способствовать созданию новых альтернативных источников энергии. Уже сейчас создаются топливные элементы с керамическим оксидным электродом (SOFC) из диоксида циркония. Эти элементы позволяют непосредственно превращать химическую энергию топлива в электрическую с коэффициентом эффективности от 50 до 60 %.

Керамические наноматериалы широко используются для изготовления деталей, работающих в условиях повышенных температур, неоднородных термических нагрузок и агрессивных сред. Сверхпластичность керамических наноматериалов позволяет получать из них применяемые в аэрокосмической технике изделия сложной конфигурации с высокой точностью размеров. Нанокерамика на основе гидроксиапатита благодаря биосовместимости и высокой прочности используется в ортопедии для изготовления искусственных суставов и в стоматологии для изготовления зубных протезов. Нанокристаллические ферромагнитные сплавы систем Fe-Cu-M-Si-B (M – переходный металл IV–VI групп) находят применение как трансформаторные мягкие магнитные материалы с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью.

Нанокерамику, как было рассмотрено выше, получают из наноразмерных порошков методами формования и спекания. Поскольку вследствие высокого внутреннего трения нанопорошки труднее уплотняются, для их формования часто используют импульсное и гидростатическое прессование, методы шликерного и гелевого литья, гидроэкструзии. Одной из важных проблем при получении нанокерамики обычно является интенсивный рост зерна при спекании в обычных условиях. Для его предотвращения используется два основных метода:

- введение в исходный порошок (шихту) нерастворимых добавок, локализующихся на границах зерен и препятствующих их срастанию;
- использование специальных методов и режимов уплотнения и спекания керамики, позволяющих значительно уменьшить продолжительность и (или) температуру высокотемпературных стадий ее получения (импульсное прессование, горячее прессование, некоторые виды низкотемпературного спекания).

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

Ультразвуковое прессование нанопорошков особенно эффективно для изготовления изделий сложной формы: втулок, конических ше-

стеренок, спиралей и т. д. Полученные керамические изделия имеют однородную микроструктуру и плотность.

Перспективным является использование нанокерамики, которая получена гидротермальным синтезом, относящимся к методам «мягкой химии». Гидротермальный метод синтеза, работающий при повышенных значениях температуры и давления, позволяет получать оксидную нанокерамику, например TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , в том числе и в виде нанопрутков. Нанокристаллические порошки диоксидов титана, циркония, гафния и композиции на их основе уже сейчас находят применение в качестве катализаторов, газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей, твердых электролитов, диффузионных барьеров и оптических покрытий. Можно ожидать, что с развитием гидротермального метода синтеза использование оксидной нанокерамики в различных областях техники и электроники только усилится.

2.3. Осаждение и напыление на подложку

Методы синтеза поверхностных (двумерных) наноструктур или пленочных материалов различного назначения представляют собой известные способы получения твердофазных материалов, но имеют свои отличительные особенности, связанные с нанесением материалов на подложку. Пленочные, поверхностные, наноструктуры обладают особыми свойствами, отличающими их от объемных материалов. В тонких пленках реализуются такие явления, как эффекты электроформовки, мягкий и восстановительный пробой, А- и В-фриттинг, эффект электронного переключения и др. Для современной электроники и спинтроники, создания сверхпроводящих структур особое место занимает сверхточный синтез с заданной топологией (заданный порядок расположения атомных слоев) в синтезируемой структуре. В настоящее время тонкие полупроводниковые, металлические и диэлектрические пленки получают в основном методами, которые делятся на четыре группы: электрохимические, конденсация из паровой фазы в вакууме, кристаллизация из газовой фазы с помощью химических реакций, осаждение из жидкой фазы (раствор — расплав). Каждый метод имеет свои особенности и применяется для определенного ряда веществ в соответствии с их фи-

зическими, химическими свойствами и функциональным назначением синтезируемых слоев.

Существуют следующие методы получения пленок: вакуумное испарение, электронно-лучевое испарение, ионно-лучевое осаждение, газофазный синтез, пиролиз аэрозоля, термическое испарение в вакууме, магнетронное испарение, твердофазный метод, золь-гель метод и т. д. Кроме того, существуют следующие методы формирования пленок: эпитаксия, метод химической сборки, метод молекулярного наслаивания, метод матричного твердотельного синтеза, трафаретная печать, литографические методы, катодное напыление, катодное восстановление, анодное окисление и др.

Исторически первым процессом синтеза слоев вещества с пространственным разделением элементарных стадий является процесс конденсации М. Фарадея (1857), однако необходимость поддерживать определенный вакуум на значительный период задержало использование и совершенствование этого метода.

Одним из перспективных научных направлений является использование *электрохимического синтеза* для конструирования наноструктурных материалов. Суть его заключается в формировании в ходе кинетически контролируемого электровосстановления двумерных (лэнгмюровских) монослоев металлических наночастиц под монослойными матрицами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Основными достоинствами метода являются экспериментальная доступность и возможность контроля и управления процессом получения наночастиц.

Электрохимический метод связан с выделением на катоде вещества в процессе электролиза простых и комплексных катионов и анионов. Если в цепь постоянного электрического тока включить систему, состоящую из двух электродов и раствора (расплава) электролита, то у электродов будут протекать реакции окисления-восстановления, т. е. в основе электрохимического осаждения лежит электролиз раствора, содержащего ионы необходимых веществ. Например, если требуется осадить медь, используется раствор медного купороса, а если золота или никель — растворы соответствующих солей металлов. Ионы металлов имеют в растворе положительный заряд, поэтому, чтобы осадить металлическую пленку, подложку следует использовать как катод. Если подложка является диэлектриком или имеет низкую проводимость, на нее предварительно наносят тонкий металли-

ческий подсло́й, который и служит катодом. Подсло́й можно нанести методом термического или ионно-плазменного напыления. Образующийся на катоде осадок в результате, например, электрокристаллизации в морфологическом отношении может быть как рыхлым, так и плотным слоем из множества микрокристаллитов. На текстуру осадка влияют многие факторы, такие, например, как природа вещества и растворителя, тип и концентрация ионов целевого продукта и посторонних примесей, адгезионные свойства осаждаемых частиц, температура среды, электрический потенциал, условия диффузии и др. Большое преимущество электрохимического осаждения перед напылением состоит в гораздо большей скорости процесса, которая легко регулируется изменением тока. Поэтому основная область применения электролиза в микроэлектронике — это получение сравнительно толстых пленок (от 10 мкм и более). Качество наноструктуры таких пленок хуже, чем при напылении, но для ряда применений они оказываются вполне приемлемыми.

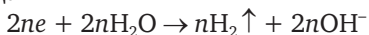
Эффективным методом нанесения покрытий и пленок является *импульсное электроосаждение*. Оно широко применяется для получения наноструктурированных металлов. Подложка помещается в раствор, содержащий ионы осаждаемого элемента. Между слоем осажденного металла на подложке и электродом, погруженным в раствор, создается изменяемая во времени (пульсирующая) разность потенциалов. Пульсирующее напряжение способствует созданию однородного покрытия. Исследование влияния параметров осаждения на структуру и свойства никелевого покрытия показало, что распределение зерен по размеру является узким, а размер зерен Ni составляет от 13 до 93 нм. При нагреве полученного покрытия до 380 К рост зерен отсутствовал, а размер зерен и химический состав нанокристаллического сплава $Ni_{1-x}Cu_x$, осажденного при комнатной температуре, можно регулировать изменением параметров импульсного режима и добавлением органических веществ в раствор.

Существует группа доступных методов осаждения пленок окислов, нитридов и других соединений различных металлов. Одним из распространенных электрохимических способов проведения такого процесса является *анодирование*: пленка растет на аноде в электролитической ванне. Основное уравнение, управляющее ходом процесса, можно записать следующим образом:

в области анода



в области катода



Таким образом, окисел растет на металлической поверхности анода, а водород выделяется у катода. Из уравнения видно, что в ходе процесса присутствует вода. Анодирование обычно проводится в водном растворе электролита, однако возможно использование и других сред, таких как чистые спирты или расплавы солей (например, $NaNO_3$).

Окисные пленки можно изготовить двумя основными способами.

В первом из них (для большинства металлов) при анодировании используется постоянный ток, пропускаемый через рабочий объем, причем толщина пленки пропорциональна времени, в течение которого пропускается ток. Толщину осаждаемой пленки можно увеличивать до определенного предела. Вблизи этого предела в пленке начинают появляться трещины от изгибающих напряжений или начинается процесс рекристаллизации. Максимально достижимая толщина зависит от чистоты подложки, состава электролита и некоторых других параметров. Появление эффекта рекристаллизации также является результатом действия приложенного напряжения. Все окислы, полученные анодированием, до некоторой степени обнаруживают подобный эффект (Al_2O_3 , образующийся при напряжении 500 В, будет содержать в структуре до 10 % кристаллических включений). Наибольшее значение этот факт приобретает при выращивании оксидных пленок тантала и ниобия.

Второй способ выращивания пленок основан на применении постоянного напряжения. Такой метод часто используется при выращивании пленок на подложках из алюминия, поскольку при этом через дефекты в пленке можно контролировать электрический пробой, который может иметь место в присутствии сильных электрических полей (например, при анодировании с использованием постоянного тока). Главные отличительные черты, свойственные всем анодным окисным пленкам, заключаются в том, что они растут аморфными слоями, не образуя кристаллической решетки. Обычно оксидные поверхности получаются гладкими и бездефектными, однако если поверхность ме-

талла недостаточно чистая и ровная, на пограничном слое металл — окисел могут появляться дефекты кратерообразной формы, а на границе пленки и электролита — куполообразные.

Пленки можно наносить также *методом движущегося растворителя*. В методе движущегося растворителя система находится в равновесии, т. е. температура сохраняется практически постоянной, а перенос вещества осуществляется за счет теплового потока. Система имеет вид сэндвича, в котором между источником и подложкой находится тонкий слой растворителя. Источник подвергается воздействию более высокой температуры, чем подложка. По мере повышения температуры системы источник и подложка начинают растворяться на границе с растворителем. Поскольку температура источника больше температуры подложки, растворимость источника в растворителе больше, чем растворимость подложки. Избыток вещества источника диффундирует от области источника к области подложки.

Эффективным для получения прецизионных пленочных структур являются химическое CVD (англ. *chemical vapour deposition*) и физическое PVD (англ. *physical vapour deposition*) осаждение из газовой фазы. Эти методы давно используются для получения пленок и покрытий различного назначения. Обычно кристаллиты в таких пленках имеют достаточно большие размеры, но в многослойных или многофазных CVD-пленках удается получить и наноструктуры.

Химическое осаждение из газовой фазы, иначе химическое осаждение из пара CVD, — метод получения тонких пленок и порошков при помощи высокотемпературных реакций разложения и (или) взаимодействия газообразных прекурсоров на подложке (получение пленок) или в объеме реактора (получение порошков). В типичном CVD-процессе подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и (или) разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимое вещество. Осаждение из газовой фазы обычно связано с высокотемпературными газовыми реакциями хлоридов металлов в атмосфере водорода и азота или водорода и углеводородов. Температурный интервал осаждения CVD-пленок простирается от 1200 до 1400 К, скорость осаждения — от 0.03 до 0.2 мкм/мин. Использование лазерного излучения позволяет снизить температуру, развивающуюся при осаждении из газовой фазы, до 600 К, что способствует образованию нанокристаллических пле-

нок. В последние годы при осаждении из газовой фазы часто используются металлоорганические прекурсоры типа тетрадиметил(этил)-амидов $M[N(CH_3)_2]_4$ и $M[N(C_2H_5)_2]_4$, имеющие высокое парциальное давление пара. В этом случае разложение прекурсора и активация газа-реагента (N_2 , NH_3) производится с помощью электронного циклотронного резонанса. С помощью CVD-процесса получают материалы с различными структурами: монокристаллы, поликристаллы, аморфные тела и эпитаксиальные. Примеры материалов: кремний, углеродное волокно, углеродное нановолокно, углеродные нанотрубки, SiO_2 , вольфрам, карбид кремния, нитрид кремния, нитрид титана, различные диэлектрики, а также синтетические алмазы.

Напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы PVD обозначает группу методов напыления покрытий (тонких пленок) в вакууме, при которых покрытие получается путем прямой конденсации пара наносимого материала. Различают следующие стадии PVD-процесса:

- создание газа (пара) из частиц, составляющих напыление;
- транспорт пара к подложке;
- конденсация пара на подложке и формирование покрытия.

PVD-процесс применяют для создания на поверхности деталей, инструментов и оборудования функциональных покрытий износостойких, коррозионно-стойких, антифрикционных и т. д. Процесс используется при производстве часов с золотым покрытием. Материалами для напыления служат диски из титана, алюминия, вольфрама, хрома и их сплавов; ацетилен (для покрытий, содержащих углерод); азот. С помощью PVD-процесса получают покрытия толщиной до 5 мкм, обычно после нанесения покрытия поверхность не требует дополнительной обработки.

Осаждением на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, т. е. непрерывные слои нанокристаллического материала. В этом способе, в отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования. Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. При осаждении из паров металл испаряется в вакууме,

в кислород- или азотсодержащей атмосфере, и пары металла или образовавшегося соединения конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов. Пленка из оксида циркония, легированного оксидом иттрия, со средним размером кристаллитов от 10 до 30 нм была получена с помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов кислорода и последующего осаждения оксидов на подложку с температурой в интервале от 350 до 700 К. При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. В качестве источника металлических ионов при осаждении из плазмы используют металлические катоды, обеспечивающие высокую степень ионизации (от 30 до 100 %); кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения — до 3 мкм/мин. При воздействии на хром плазмой, полученной дуговым разрядом в аргоне низкого давления, на медную подложку была нанесена хромовая пленка со средним размером кристаллитов около 20 нм; пленка толщиной менее 500 нм имела аморфную структуру, а при большей толщине находилась в кристаллическом состоянии. Высокая твердость (до 20 ГПа) пленки была обусловлена образованием сверхпересыщенных твердых растворов примесей внедрения (С, N) в хrome.

С помощью осаждения из плазмы можно получать не просто пленки нанометровой толщины, но пленки, имеющие наноструктуру. Полученные таким образом тонкие гранулированные пленки Co-Al-O обладают очень большим магнетосопротивлением, несмотря на их большое электросопротивление. Это уникальное свойство было отнесено к гранулированной металлооксидной микроструктуре, содержащей металлические наночастицы, внедренные в матрицу из неметаллического изолирующего оксида. Гигантское магнетосопротивление возникает при наличии суперпарамагнетизма, поэтому размер магнитных частиц в пленке должен быть очень мал. Для выяснения этого была изучена микроструктура пленок с помощью электронной микроскопии высокого разрешения и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Тонкие гранулированные пленки сплавов системы

Co-Al-O, осажденные на стеклянную подложку, были получены методом реактивного распыления в атмосфере Ar + O₂ с использованием мишени из сплава Co₇₂Al₁₂₈. Концентрация кислорода в пленках изменялась от 0 до 47 ат. % при контроле над парциальным давлением O₂ в газовой смеси для реактивного распыления. Исследование показало, что гигантское магнетосопротивление в пленке появляется, когда частицы Co полностью окружены аморфным оксидом алюминия. Значение гигантского магнетосопротивления очень сильно меняется в зависимости от содержания кислорода в пленке и является максимальным, когда среднее расстояние между металлическими наночастицами минимально.

Разновидностью осаждения из плазмы является *магнетронное распыление*, которое позволяет использовать катоды не только из металлов и сплавов, но и из различных соединений и снижать температуру подложки на 200 К. Это расширяет возможности получения наноструктурированных пленок. Однако степень ионизации, кинетическая энергия ионов и скорость осаждения при магнетронном распылении ниже, чем при использовании плазмы электродугового разряда. С помощью магнетронного распыления мишени Ni_{0,75}Al_{0,25} и осаждения металлических паров на аморфную подложку получены интерметаллидные пленки Ni₃Al со средним размером кристаллитов около 20 нм.

Эпитаксиальное осаждение (в вакууме, газовой или жидкой фазе) — один из основных методов синтеза полупроводниковых микро- и наноструктур. Эпитаксиальное осаждение представляет собой процесс образования твердого вещества на подложке. Поскольку образование эпитаксиальных слоев идет путем возникновения и слияния кристаллических зародышей, размеры которых заведомо превышают толщину монослоя, невозможно получить слой вещества заданной толщины и воспроизвести состав, строение химических соединений.

Эпитаксия — ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки), в частности, прорастание структуры по границам раздела твердое-твердое. Самопроизвольно ориентировано срастаться могут не только изоморфные кристаллы, но и вещества с совершенно различной структурой и симметрией. Одним из универсальных условий эпитаксии является геометрическое подобие узора срастающихся плоских сеток структуры, их совпадение или соответствие. Выраживание тонких полупроводниковых пленок

особенно важно для нанoeлектроники, для которой рабочими элементами схем должны служить монокристалльные бездефектные тонкие пленки с заданной кристаллографической ориентацией и с совершенной поверхностью. Можно наращивать пленки с чередующейся структурой, заданным распределением примеси, определенным типом проводимости. Путем чередования процессов диффузии, травления и эпитаксиального наращивания в одной мельчайшей кристаллической пластине создаются интегральные схемы для электроники, оптики, мембранной и каталитической технологии.

Эпитаксиальные пленки наносят напылением в вакууме, электролитическим осаждением, кристаллизацией из растворов, расплавов, конденсацией из газовой фазы, методом транспортных реакций, ионной имплантации, методом взрыва и др.

Границы срастания кристаллов представляют собой планарные дефекты или поверхности раздела, кинетически стабилизированные неравновесные дефекты, не приводящие к изменениям стехиометрии материала. В большинстве систем наблюдается неперiodическое или разупорядоченное прорастание. Прорастание можно рассматривать как класс модулированных структур, у которых граница прорастания является периодическим возмущением. Имеется много систем, в которых периодическое прорастание имеет место на относительно больших расстояниях, приводя к гомологическим рядам структур с большими параметрами ячейки — это оксиды вольфрама, ванадия, многочисленные бронзы и другие вещества.

Газофазная эпитаксия основана на использовании термической или фотохимической стимулируемых реакций, протекающих в парах химических соединений, в состав которых входят химически связанные атомы элементов, формирующих твердые продукты. Широко применяется методика осаждения пленок из металлорганических соединений (*metal organic vapor phase epitaxy* — MOVPE). Например, пленки GaAs можно получить из паров сложного летучего соединения $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3$ или из смеси паров $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ и AsH_3 .

Возможен рост пленок при конденсации паров соединения на ориентирующую подложку, охлажденную до температур, близких к температуре жидкого азота (создаются неравновесные условия). Так при формировании ориентированных пленок теллурида кадмия на аморфной подложке наблюдается самоорганизация ансамбля частиц теллу-

рида кадмия, что объясняется солитонным механизмом гетероэпитаксии. Он предполагает послонную организацию дисперсных частиц новой фазы за счет распространения вдоль границы «дисперсная частица — подложка» дислокаций в виде частицеподобных волн — квазичастиц, или солитонов.

Молекулярно-лучевая эпитаксия МЛЭ (molecular beam epitaxy — MBE) — широко используемый метод получения металлических пленок испарением вещества в вакууме. Это контролируемый процесс испарения и конденсации вещества в сверхвысоком вакууме ($P < 10^{-9}$ мм рт. ст.) с использованием чистых источников испаряемых материалов, точным контролем температуры подложки. Сверхвысокий вакуум и малая скорость поступления атомов на растущую поверхность (от 10^{14} до 10^{15} атомов в секунду) приводят к эпитаксиальному росту пленок посредством практически многослойного заполнения растущей поверхности, обеспечивая точное управление границами раздела фаз и химическим составом. В процессе МЛЭ возможен непосредственный контроль состава газовой фазы (масс-спектроскопия), параметров кристаллической решетки вещества (дифракция быстрых и медленных электронов), химического состава пленки (оже-спектроскопия), толщины (эллипсометрия). В процессе роста некоторых гетероэпитаксиальных слоев происходит поверхностная диффузия атомов с формированием массива кластеров (наноостровков, квантовых точек) — **самосборка**, т. е. самопроизвольное выстраивание островков в упорядоченную структуру при определенных условиях на поверхности. Спонтанно упорядоченные наноструктуры разделяют на четыре класса: структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках полупроводников; периодически фасетированные поверхности; периодические структуры плоских доменов (например, островков монослойной высоты); упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков в гетероэпитаксиальных рассогласованных слоях. Массивы квантовых точек получают методом МЛЭ путем нанесения покрытий InAs толщиной более одного монослоя на подложку GaAs.

Эпитаксиальной кристаллизацией получают плоские микроструктуры заданной геометрии и наноструктуры с «узорами». Так, при совместном испарении нанопорошков Ag_2O и SiO при температуре $1270^\circ C$ в результате химического взаимодействия оксидов получают

ся жидкие капли серебра, покрытые тонким слоем SiO_x . Постепенное охлаждение системы сопровождается кристаллизацией, возникновением неравномерных микронапряжений в материале и самоорганизацией наноузоров на поверхности сферулл. Строение спиралевидных узоров описывается с помощью ряда Фибоначчи.

В *методе кластерных ионных пучков* для напыления тонких пленок используют поток заряженных жидких кристаллов. В этом методе можно управлять энергией падающих частиц. Малая скорость роста пленок вследствие малого массопереноса и малый поток энергии для напыления (от 0.1 до $1 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$) позволяют использовать его для малых элементов микроэлектроники. Например скорость напыления цезия с кластерами от 10^3 до 10^4 атомов составляет 4 нм/с , скорость напыления пленки серебра составляет 74 нм/с , цинка — 100 нм/с . Ионно-лучевое распыление (осаждение) кобальта с двухсеточным источником ионов проводят на основе двухкаскадного самостоятельного разряда с холодным полым катодом. В условиях вакуума (от 10^{-2} до 10^{-4} Па) на небольших расстояниях ионный пучок и поток распыляемого материала транспортируется без рассеяния, что позволяет контролировать процесс зарождения и формирования пленок заданной толщины и площади. При использовании пучков нейтральных твердых кластеров малой энергии напыление сочетается с ростом самой мишени, и растущая пленка состоит из напыляемой мишени с внедренными в нее кластерами, другими методами пленки с такой структурой не получают.

Процесс взаимодействия пучка кластеров с поверхностью может быть различным. Если скорость кластеров в пучке мала по сравнению со скоростью звука, то жидкий кластер растекается по поверхности и при оптимальном режиме образуется стабильная пленка. Другой предельный случай реализуется, если скорость кластеров в пучке превышает скорость звука, тогда при столкновении кластера с поверхностью формируется ударная волна, создающая поверхностные кратеры, которые релаксируют при остывании, и получается гладкая поверхность.

Использование кластерных пучков позволяет получать однородные тонкие пленки различных материалов (металлические, диэлектрические, полупроводниковые, органические и т. д.). Прозрачные пленки с вкрапленными кластерами, имеющими близкие значения размеров,

используют в оптической электронике (они могут служить оптически затворами из-за нелинейной прозрачности). Пленки с внедренными кластерами магнитных материалов (Fe, Co, Ni) являются магнитными наноструктурами и подобны магнитным материалам, но размеры магнитных кластеров в несколько раз меньше обычных магнитных доменов, поэтому для них уменьшается магнитное поле насыщения.

Метод химической сборки (ХС) и его разновидности — метод молекулярного наслаивания (МН), атомно-слоевая эпитаксия (АСЭ) — основаны на образовании поверхностных химических соединений при хемосорбции компонентов из газовой фазы. Благодаря возможности реализовать практически монослойную хемосорбцию компонентов, формирование кристаллических структур происходит по слоевому механизму, т. е. без образования трехмерных зародышей. Это позволяет получать сплошные пленки при толщинах в несколько монослоев вещества (менее 1 нм). Синтез твердых веществ осуществляется путем химической сборки структурных единиц на соответствующих матрицах. Проводя по определенной программе ряд поверхностных реакций бифункциональных молекул веществ, удастся монослой за монослоем осуществлять химическую сборку твердых веществ. Впервые воспроизводимый матричный синтез высокомолекулярных веществ осуществлен в 1962 г. Р. Меррифилдом, а затем В. Б. Алесковским с сотрудниками (1965). Сущность метода заключается в последовательном нанесении на поверхность подходящей подложки (матрицы) ряда монослоев заданного состава посредством необратимой химической сорбции соответствующих молекул. Последние реагируют только с подложкой, но не между собой, и, входя в состав подложки, образуют с нижележащим монослоем те или иные структурные единицы. В конце синтеза подложка удаляется химическим или механическим способом.

Получение пленок из растворов *золь-гель методом* — технология материалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель. **Золь** — высокодисперсная коллоидная система с жидкой (лиоозоль) или газообразной (аэрозоль) дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде мелких твердых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа. Золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. Размеры дисперсных частиц золя лежат

в пределе от 1 до 100 нм, вследствие чего золи прозрачны на просвет. В золях частицы дисперсной фазы не связаны в пространственную структуру. Золи разделяют на коллоидные (*colloidal*) и полимерные (*polymeric*). При этом к коллоидным золям (золям из макрочастиц) принято относить золи, в которых твердая дисперсная фаза образована частицами, а к полимерным — золи, сформированные на основе разветвленных макромолекул. Механизмы гелеобразования коллоидных и полимерных зелей различны.

Гель — система, которая состоит из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Он представляет собой студенистое тело, способное сохранять форму и обладающее упругостью и эластичностью. Дать определение геля исходя из типа химических связей и взаимодействий не представляется возможным, поскольку в зависимости от типа золя в золь-гель системе происходят совершенно разные химические и физические процессы. Для полимерных гелей характерно наличие ковалентных связей между молекулами и фрагментами молекул, образующих гигантский кластер. Коллоидные гели создаются, как правило, за счет вандерваальсовых сил притяжения между агрегатами. При этом в коллоидных системах эти связи могут быть обратимыми, т. е. могут разрушаться в процессе встряхивания, а затем восстанавливаться. В полимерных системах ковалентные связи являются постоянно действующими.

Гель из полимерного золя образуется в процессе полимеризации мономеров и полимеров, находящихся в золе. Постепенно из полимеризующихся разветвленных олигомеров образуется гигантский кластер. Когда этот кластер достигнет макроскопических размеров и распространится на весь объем золя, говорят, что произошел переход золя в гель. При этом гель будет состоять, с одной стороны, из непрерывной структурной сетки — твердого скелета (остова), а с другой — из непрерывной жидкой фазы. Гель из коллоидного золя образуется по другому механизму. Частицы дисперсной фазы (мицеллы) под воздействием дисперсионных сил притяжения взаимодействуют друг с другом, образуя остов неорганического полимера.

Согласно современным представлениям, формирование геля начинается с образования фрактальной структуры золя, роста фрактальных агрегатов до таких размеров, пока они не начнут контактировать

друг с другом и сцепляться между собой, как это описывает теория перколяции (теория протекания). Около точки гелеобразования случайно расположенные соседние кластеры, состоящие из полимеров или агрегатов частиц, соединяются вместе, образуя единую структурную сетку. Точка гелеобразования соответствует порогу протекания (перколяции), когда образуется единый стягивающий кластер, как бы расширившийся по всему объему золя. После прохождения точки гелеобразования золь теряет подвижность и превращается в студень, так называемый *мокрый гель*.

Мокрый гель обычно принимает форму того сосуда, в котором находился золь. Формирование геля не останавливается в точке гелеобразования. Обычно говорят, что в процессе выдержки во времени гель стареет. Термин **старение геля** относится к процессам структурных изменений, происходящих после точки гелеобразования в мокром геле. В образовавшемся мокром геле единый кластер сосуществует с золем, который содержит множество мелких кластеров. При этом осуществляется процесс непрерывного присоединения последних к общему остову — непрерывному гигантскому кластеру. Кроме того, в гелях могут продолжаться реакции конденсации, не прошедшие до конца в золях, происходят процессы переосаждения мономеров или олигомеров, имеют место и фазовые переходы типа «твердая фаза — жидкость».

В процессе старения геля обычно происходит его усадка. Она включает деформацию сетки геля и удаление жидкости из пор. Высушенный гель называют **ксерогелем**. Объем ксерогеля в несколько раз меньше, чем объем мокрого геля. Существуют специальные приемы, которые позволяют высушить мокрый гель без разрушения его структуры. Например, современным методом получения аэрогелей является суперкритическая сушка. Для этого мокрый гель помещается в автоклав и сушится в суперкритических условиях, при которых устраняется действие капиллярных сил, препятствующих удалению жидкости из пор. После сушки ксерогели и аэрогели подвергают обжигу, в процессе которого формируется стеклообразный или керамический материал. Во время обжига происходит множество сложных физических и химических процессов, связанных с деструкцией органических фрагментов, встроенных в неорганическую сетку геля, с удалением растворителей, летучих продуктов деструк-

ции и химически связанной воды. Происходит перестройка структуры неорганического полимера — идут процессы спекания, а в ряде случаев и кристаллизации.

Таким образом, золь-гель процесс объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса. В основе наиболее известного варианта золь-гель процесса лежат реакции контролируемого гидролиза соединений в водной или органической, чаще спиртовой, среде. На первой стадии происходит формирование высокодисперсного коллоидного раствора-золя: реакции гидролиза и поликонденсации приводят к образованию коллоидного раствора — золя — частиц гидроксидов, размер которых не превышает несколько десятков нанометров. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов. Концентрирование золь с последующим гелеобразованием осуществляют путем диализа, ультрафильтрации, электродиализа, упаривания при относительно низких температурах или экстракции. Вторая стадия — нанесение золя или геля на подложку — осуществляется различными методами: методом испарения растворителя, методом мелкодисперсного распыления, центрифугирования, методом движущегося мениска, гидротермальным методом и др. Третий этап — удаление растворителя из геля. В зависимости от метода их осуществления могут быть получены различные продукты синтеза (ксерогели, амбигели, криогели, аэрогели). Общими особенностями этих продуктов является сохранение наноразмеров структурных элементов и достаточно высокие значения удельной поверхности (сотни квадратных метров на грамм), хотя объемная плотность может отличаться в сотни раз.

Таким образом, термином «золь-гель процесс» обозначают технологию получения неорганических и гибридных органо-неорганических материалов (катализаторы, адсорбенты, керамические и другие композиты) на основе превращения гомогенных растворов в золь и далее в гель.

Химическое осаждение из растворов

Общая схема процесса химического осаждения из растворов приведена на рис. 2.2. Основная сложность в формировании пленок заданного состава этим методом состоит в выборе состава и соотношения химических реагентов в маточном растворе. Кроме того, следует учитывать кинетику реакций, эффекты адгезии и смачивания подложки, что приводит к необходимости введения дополнительных компонентов — стабилизирующих агентов или поверхностно-активных веществ.

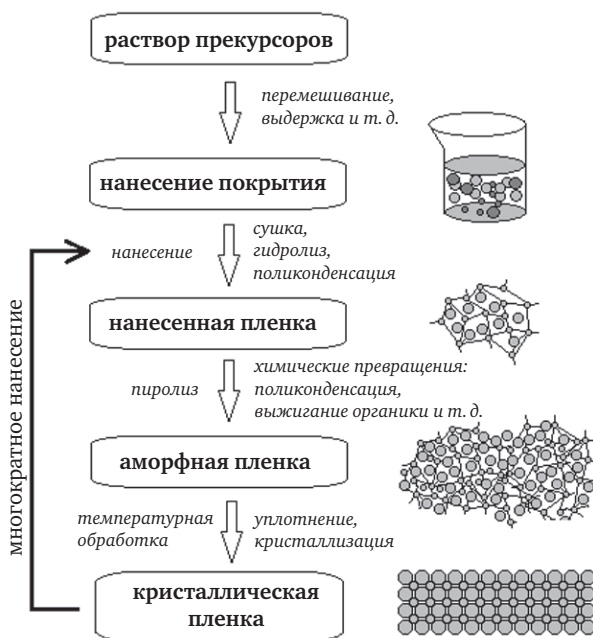


Рис. 2.2. Стадии нанесения пленок химическим осаждением из растворов

Нанесение раствора на подложку проводят с использованием следующих методов:

— нанесение на вращающуюся подложку (*spin-coating*), при котором распределение раствора по поверхности происходит за счет цен-

тробежной силы (широко применяется для нанесения пленок на гладкие подложки);

— вытягивание из раствора (*dip-coating*), при котором распределение раствора по поверхности происходит за счет адгезионных сил (широко применяется для нанесения пленок на крупные детали сложной формы);

— нанесение из аэрозоля (*spraycoating*), основанное на осаждении капель аэрозоля под действием гравитационных или электростатических сил.

После нанесения пленку подвергают высушиванию, гидролизу или полимеризации в зависимости от выбранного состава и метода получения. Термическая обработка приводит к разложению прекурсоров и образованию кристаллической фазы путем гетерогенного или гомогенного зародышеобразования. Микроструктура пленки сильно зависит от кинетики и термодинамики твердофазных реакций, происходящих при переходе от промежуточной аморфной или нанокристаллической фазы к кристаллической пленке, что зависит от химического состава покрытия. Многократное повторение этих процедур позволяет увеличивать толщину пленки или формировать многослойные покрытия. Благодаря простой реализации и низкой стоимости, метод химического осаждения из растворов широко применяется в современной микро- и нанoeлектронике, например, при изготовлении устройств памяти FeRAM (ferroelectric random access memory).

Литографические методы

Метод литографии (с греческого «lithos» — камень и «grapho» — пишу, рисую) был разработан в 1798 году Алоизием Зенефельдером в Богемии. Это была первая принципиально новая техника печати после изобретения гравюры в XV веке. На данный момент под термином «литография» понимают метод подготовки поверхности путем использования некоего шаблона, который определяет структуру конечного объекта. Эта технология используется для массового производства микросхем с использованием масок в качестве шаблона, полностью определяющего последовательность структур на поверхности полупроводника. Развитие метода литографии ориентировано

на создание топологического рисунка на поверхности монокристаллических кремниевых пластин.

Классификацию литографических методов обычно проводят по типу используемого воздействия, т. к. этот параметр во многом определяет схему всего литографического процесса, включая материалы и схемы оптических систем, требования к маскам, подложкам и т. д. Различают следующие методы литографии:

- оптическую (с использованием вакуумного ультрафиолетового излучения);

- электронно-лучевую;

- ионно-лучевую;

- рентгеновскую;

- литографию без применения излучения (печатная литография).

Современные методы литографии позволяют создавать наноструктуры с разрешением в несколько нанометров. Известны методы сканирующего нанозонда, импринтинга и «самосборки» наноструктур.

Технологическая схема литографических устройств для создания нано- и микроструктур включает в себя источник излучения, оптическую систему, позволяющую сформировать нерасходящийся пучок, маску, оптическую фокусирующую систему и подложку с нанесенным фоторезистом. Время экспозиции (выдержка) определяется материалом резиста и типом используемого излучения. Для проявления топографического рисунка подложку обрабатывают «проявителем», который вымывает определенные участки резистивной пленки. Полученные таким образом подложки используют для нанесения различных материалов в полости резиста или вытравливания областей подложки, не покрытых защитным слоем. Большинство методов перенесения рисунка с маски на подложку основано на применении проекционных схем с использованием излучения или потока частиц в качестве фактора, модифицирующего поверхность образца. Поэтому значительная часть установок нанолитографии включает в себя источник когерентного излучения или элементарных частиц с узким распределением по энергиям. Для направленного воздействия на подложку также необходима система, позволяющая контролировать интенсивность воздействия (освещенность, плотность потока частиц или прилагаемое давление) в зависимости от координаты поверхности. Обычно в качестве подобных устройств выступают «маски» — ша-

блоны, определяющие, какая часть подложки будет подвержена экспонированию, а какая нет. Простейшим примером такого шаблона является пластина с прорезями, выполненная из непрозрачного для используемого излучения материала. Необходимость увеличения плотности элементов микроэлектроники на единичную площадь привела к созданию сложных систем масок и оптических устройств, позволяющих увеличить разрешающую способность метода. Поскольку большинство материалов, используемых в современной микроэлектронике, малочувствительны к излучению или потоку частиц, для лучшей репликации рисунка на поверхность подложки наносят фоточувствительный материал, называемый резистом. Свет взаимодействует с резистом, вызывая изменение его структуры или химического состава, что позволяет создать рельеф на поверхности подложки растворением экспонированной (или наоборот, неэкспонированной) части резиста. Таким образом, по типу влияния излучения на материал резисты делят на «позитивные» и «негативные». При использовании «позитивного» фоторезиста проявителем вымываются освещенные участки, при использовании «негативного» — затененные.

Например, кремниевая подложка (основа) с полимерной фоточувствительной пленкой (резистом) закрепляется под системой излучения на позиционном столе и перемещается так, чтобы на ней были последовательно обработаны все формируемые интегральные схемы (чипы). Под действием ультрафиолетового излучения, прошедшего через прозрачные места в маске (трафарете), светочувствительный слой в соответствующих местах приобретает способность к растворению и затем удаляется органическими растворителями.

Современная технология позволяет промышленно производить большие интегральные схемы с минимальными размерами элементов схемы (шириной соединительных проводов) около нескольких десятков нанометров. Используя излучения различной частоты и интенсивности удается получать все меньшее разрешение элементов схем.

Нанесение пленок методом Ленгмюра–Блоджетт

Метод Ленгмюра–Блоджетт исторически предшествовал процессу самосборки и широко использовался для подготовки и изучения оптических покрытий, биосенсоров, лиганд-стабилизированных класте-

ров золота, антител и ферментов. Метод формирования моно- и мультимолекулярных пленок был разработан Ирвингом Ленгмюром и его ученицей Катариной Блоджетт в 1930-х годах. В настоящее время данная технология, названная методом Ленгмюра–Блоджетт, активно используется в производстве современных электронных приборов.

Преимуществом метода Ленгмюра–Блоджетт является то, что он позволяет без значительных экономических затрат воспроизводимо получать молекулярные моно- и мультислой на основе органических веществ. Он не требует вакуума, высоких температур и давлений. Уникальность метода заключается в возможности послойно увеличивать толщину пленки, формирующейся на твердой поверхности, причем толщина каждого слоя определяется размерами молекулы используемого органического вещества. Метод позволяет строго контролировать структурное совершенство получаемых пленок. Пленки Ленгмюра–Блоджетт применяются в электронике, оптике, микросистемной технике, мембранной технологии, биологии.

Сама пленка формируется в результате последовательного переноса монослоев так называемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) с поверхности воды или водного раствора на твердую подложку. Монослой представляет собой слой из близко находящихся в плоскости, а не в пространстве, молекул того или иного вещества. Толщина пленки, образующейся на поверхности подложки, зависит от количества монослоев, а толщина самого монослоя определяется размером молекул используемых веществ. Метод Ленгмюра–Блоджетт дает возможность наносить на различные твердые поверхности пленки толщиной от долей до сотен нанометров и, как уже было сказано, строго контролировать толщину и структуру пленок в процессе их формирования.

Вещества, способные образовывать мономолекулярный слой или монослой на поверхности воды, являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), нерастворимыми в воде. Вообще поверхностно-активными называют вещества, которые способны накапливаться на поверхности соприкосновения двух тел или двух фаз, например, жидкости и воды. При этом на поверхности образуется слой из этих веществ с повышенной концентрацией, т. е. число молекул поверхностно-активного вещества, приходящихся на единицу площади поверхности, большое. Любое вещество, состоящее из компонент жидкого раствора или газа, при определенных условиях может проявлять поверхностную

активность, адсорбируясь под действием межмолекулярных сил на поверхности, тем самым понижая ее свободную энергию. **Адсорбцией** называют поглощение какого-либо вещества из газообразной среды или раствора поверхностным слоем жидкости или твердого тела. При этом вещество, на котором происходит процесс адсорбции, называют адсорбентом, а поглощаемое — адсорбатом. Строение молекулы поверхностно-активных веществ таково, что одна часть молекулы является гидрофильной, т. е. имеет сродство к воде, а другая — гидрофобной, или не имеющей этого сродства. Такие молекулы называют амфифильными, и при определенных условиях они могут образовывать мономолекулярный слой, состоящий из плотно расположенных молекул. Мономолекулярные слои могут образовывать и полимеры, имеющие чередующиеся по всей длине полимерной цепи гидрофильные и гидрофобные группы либо представляющие собой полимерные молекулы, состоящие из двух отрезков, один из которых содержит гидрофильные мономеры, а другой — гидрофобные. Мономерами являются низкомолекулярные соединения, способные, например, в реакции полимеризации, при которой молекула полимера образуется путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества к активному центру на конце растущей цепи, превращаться в высокомолекулярные соединения. В таком случае молекула мономера, входя в состав цепи, образует мономерное звено.

Основная идея метода заключается в формировании на водной поверхности мономолекулярного слоя амфифильного вещества и последующем его переносе на твердую подложку. В водной фазе молекулы амфифильного вещества располагаются на поверхности раздела «воздух–вода». Для формирования поверхностного мономолекулярного слоя используют сжатие поверхностного слоя с помощью специальных поршней. При последовательном изотермическом сжатии изменяется структура мономолекулярной пленки, которая проходит через ряд двумерных состояний, условно именуемых состояниями газа, жидкого кристалла и твердого кристалла. Таким образом, зная фазовую диаграмму пленки, можно управлять ее структурой и связанными с ней физико-химическими свойствами. Перенос пленки на твердый носитель осуществляют погружением в раствор и последующим извлечением из него плоской подложки, на которой при этом происходит адсорбция поверхностной пленки. Процесс

переноса мономолекулярной пленки можно повторять многократно, получая, таким образом, различные мультимолекулярные слои.

Поверхностно-активные вещества могут быть как жидкими, так и твердыми. Жидкие, например олеиновая кислота, самопроизвольно растекаются по поверхности воды, образуя мономолекулярный слой. Для формирования на поверхности воды монослоев твердых ПАВ используются растворы этих веществ в легколетучих растворителях, нерастворимых в воде. Раствор по каплям наносят на поверхность воды. По мере растекания раствора молекулы ПАВ равномерно распределяются по поверхности воды, и после испарения растворителя образуют мономолекулярный слой. Для получения пленок Ленгмюра–Блоджетт используются жидкие и твердокристаллические монослои. Они характеризуются упорядоченным расположением молекул в монослое и стабильны при высоких значениях поверхностного давления. Сформированный монослой переносится на движущуюся вверх-вниз через поверхность воды твердую подложку.

В зависимости от свойств подложки, направления движения ее сквозь монослой и состояния поверхности самого монослоя различают три типа пленок Ленгмюра–Блоджетт: *X*, *Y*, *Z*. Структуры типа *X* и *Z* могут быть получены только на специальной установке, имеющей двухсекционную ванну. Если гидрофильная подложка опускается через поверхность воды, покрытую монослоем, а поднимается через чистую поверхность воды, то формируется *X*-структура. При поднятии гидрофильной подложки через поверхность, покрытую монослоем, и погружении через чистую поверхность воды образуется *Z*-структура. В результате поднятия и погружения через поверхность, покрытую монослоем, образуется *Y*-структура.

Современные установки для получения пленок Ленгмюра–Блоджетт являются автоматизированными и позволяют работать с широким кругом таких веществ, как низкомолекулярные или высокомолекулярные, растворимые или ограниченно растворимые. Аппаратура обеспечивает высокую точность контроля и с успехом используется в современных нанотехнологиях.

2.4. Гетероструктуры

Гетероструктура (англ. *heterostructure*) — полупроводниковая структура с несколькими гетеропереходами (ГП); термин в физике полупроводников, обозначающий выращенную на подложке слоистую структуру из различных полупроводников, в общем случае отличающихся шириной запрещенной зоны. Между двумя различными материалами формируется ГП, на котором возможна повышенная концентрация носителей, и отсюда — вырожденный двумерный электронный газ. В отличие от моноструктур, гетероструктура обладает большей гибкостью в конструировании нужного потенциального профиля зоны проводимости и валентной зоны. Возможность изменять на границах ГП ширину запрещенной зоны и диэлектрическую проницаемость позволяет в гетереструктурах эффективно управлять движением носителей заряда, их рекомбинацией, а также управлять световыми потоками внутри гетереструктур.

В полупроводниковых гетероструктурах используются элементы II–VI групп (Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Te), соединения $A^{III}B^V$ и их твердые растворы, а также соединения $A^{II}B^{VI}$. Из соединений типа $A^{III}B^V$ наиболее часто используются GaAs и GaN, из твердых растворов — $Al_xGa_{1-x}As$. Использование твердых растворов позволяет создавать гетероструктуры с непрерывным, а не скачкообразным изменением состава, и непрерывным изменением ширины запрещенной зоны.

За развитие полупроводниковых гетероструктур для высокоскоростной оптоэлектроники Жорес Алферов, Россия, и Герберт Крёмер, США, в 2000 году получили Нобелевскую премию. В настоящее время в рамках развития нанотехнологий в России ведется активное развитие производств, связанных с гетероструктурами, а именно: производства солнечных батарей и светодиодов.

Для изготовления гетероструктур важно согласование (близость по значению) параметров кристаллической решетки двух контактирующих соединений (веществ). Если два слоя соединений с сильно различающимися значениями постоянных решетки выращиваются один на другом, то при увеличении их толщины на границе раздела появляются большие деформации и возникают дислокации несоответствия. В связи с этим для изготовления гетероструктур часто ис-

пользуют твердые растворы системы AlAs-GaAs, т. к. арсениды алюминия и галлия имеют почти одинаковые параметры решетки. В этом случае монокристаллы GaAs являются идеальной подложкой для выращивания на ней гетероструктур. Другой естественной подложкой является InP, которая применяется в комбинации с твердыми растворами GaAs-InAs, AlAs-AlSb и др.

Прорыв в создании тонкослойных гетероструктур произошел с появлением технологии выращивания тонких слоев. Для получения гетероструктур применяется три метода: жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ), химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). В наиболее широко используемом методе ЖФЭ осаждение эпитаксиального слоя происходит из раствора-расплава, который находится в контакте с поверхностью подложки (для $A^{III}B^V$ растворитель чаще всего элемент III группы). Метод ХОГФ применяется в основном для выращивания эпитаксиальных гетероструктур на основе полупроводников $A^{III}B^V$. В методе МЛЭ эпитаксиальные слои выращиваются осаждением на подложке атомов и молекул, потоки которых формируются в сверхвысоком вакууме.

При переходе к наноразмерной шкале скачки зон на гетеропереходах можно использовать для ограничения (конфайнмент) движения носителей заряда, и в этом случае определяющую роль будут играть размерные квантовые эффекты, т. е. будет иметь место размерное квантование. При уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба на гетеропереходах возникают композиции из объектов с квантовыми ямами, нитями (проводами), точками.

Квантовая яма — это объект, в котором движение носителей заряда ограничено в одном направлении и носители заряда являются двумерными. Основные физические явления в квантовых ямах — размерное квантование электронного спектра, квантовый эффект Холла (целочисленный и дробный).

Квантовая нить — объект, в котором движение носителей заряда ограничено уже в двух направлениях и носители заряда считаются одномерными. Основные физические явления в квантовых нитях — квантование проводимости, сильно коррелированный электронный транспорт.

Квантовая точка является квазиуменьшенной структурой, в которой движение носителей заряда ограничено во всех трех направле-

ниях. В трехмерном (3D) полупроводнике плотность состояний $N(E)$ является непрерывной функцией. Уменьшение размерности электронного газа приводит к изменению энергетического спектра от непрерывного к дискретному вследствие его расщепления (рис. 2.3). Квантовая точка обладает полностью дискретным энергетическим спектром.

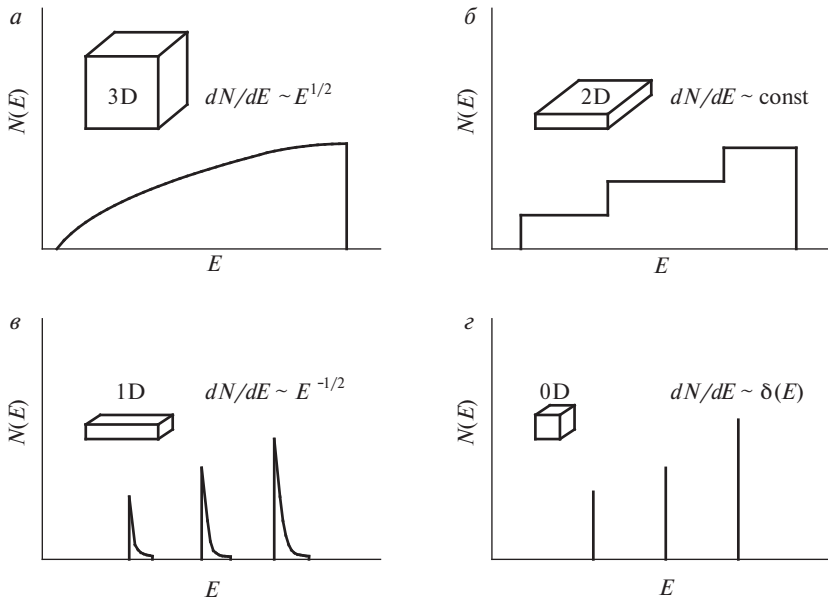


Рис. 2.3. Плотность состояний $N(E)$ для носителей заряда как функция размерности полупроводника:

a — трехмерный (3D) полупроводник; $б$ — квантовая яма (2D);
 $в$ — квантовая проволока (1D); $г$ — квантовая точка (0D)

Квантовую точку иногда называют «искусственным» атомом или «сверхатомом». Размеры квантовых точек имеют порядок нескольких нанометров. В квантовой точке валентные электроны всех атомов обобществляются подобно свободным электронам в металлах. Квантовые точки реализуют предельный случай размерного квантования в полупроводниках, когда модификация электронных свойств материалов наиболее выражена. Одно из интересных свойств квантовых

точек состоит в том, что значение ширины их запрещенной энергетической зоны может быть намного больше, чем значение в макроскопическом материале того же химического состава, причем чем меньше квантовая точка, тем больше ширина запрещенной зоны (E). Например, для массивного арсенида галлия $E = 1.52$ эВ, для квантовой точки из 933 молекул арсенида галлия $E = 2.8$ эВ, а у такой же квантовой точки, состоящей из 465 молекул, $E = 3.2$ эВ.

Квантовые точки, получаемые методами молекулярно-лучевой эпитаксии и литографии, имеют размер от 20 нм; меньшие по размеру квантовые точки с размерами от 1 до 20 нм, поверхность которых защищена органическими молекулами, предотвращающими агрегацию частиц, можно получить с помощью техники коллоидной химии.

Имеется возможность выращивать гетероструктуры с очень резкими границами раздела, расположенными настолько близко друг к другу, что в промежутке между ними определяющую роль играют размерные квантовые эффекты. Области подобного типа называют квантовыми ямами, реже — квантовыми стенками. В квантовых ямах средний узкозонный слой имеет толщину несколько десятков нанометров, что приводит к расщеплению электронных уровней вследствие эффекта размерного квантования. Гетероструктуры, в особенности двойные, позволяют управлять такими фундаментальными параметрами полупроводников, как ширина запрещенной зоны, эффективная масса и подвижность носителей заряда, электронный энергетический спектр. Гетеропереходы обычно используются для создания потенциальных ям для электронов и дырок в гетероструктурах. Например, лазер на двойной гетероструктуре делают на основе GaAs. В тонкий слой GaAs, который имеет более узкую запрещенную зону по сравнению с расположенными по его краям слоями AlGaAs, инжектируются электроны и дырки, которые рекомбинируют с испусканием фотонов.

Модулированно-легированные гетероструктуры используют для получения двумерного электронного газа с высокой подвижностью, который необходим для исследований дробного квантового эффекта Холла, а также для создания полевых и биполярных транзисторов для сверхбыстрой электроники. Комбинируя различные полупроводники, можно создать и другие интересные структуры: сверхрешетки, структуры с множественными квантовыми ямами. Если полупроводники

обладают различными постоянными решетки, то возможно создание структур с самоформирующимися квантовыми точками.

Уменьшение размеров элементов электроники до нескольких нанометров с использованием квантовых точек может быть достигнуто только при использовании нанотехнологии. Практическая трудность, которую предстоит преодолеть при создании квантовых точек, заключается во временной нестабильности наноструктур при высоких температурах. Стабильность квантовых точек определяется перескоком или диффузией малого количества атомов. Поскольку диффузионные процессы на поверхности и границе квантово-электронных элементов происходят очень быстро, постольку уже при комнатной температуре наблюдаются процессы разрушения элементов или даже их передвижение по подложке как единого целого. Решить проблему стабильности нанoeлектронных схем будет возможно при использовании многокомпонентных материалов, включающих оксиды, карбиды и нитриды металлов. Эти соединения обладают высокой температурой плавления и низкой диффузионной подвижностью атомов и потому имеют высокую термическую и временную стабильность.

В рентгеновской и ультрафиолетовой оптике применяются специальные линзы и зеркала с многослойными покрытиями из чередующихся тонких слоев элементов с большой и малой плотностью, например, вольфрама и углерода, молибдена и углерода или никеля и углерода. Два слоя имеют толщину около 1 нм, причем слои должны быть гладкими на атомарном уровне. Возможность изготовления многослойных рентгеновских линз и зеркал является одним из факторов, определяющих их применение в такой области нанотехнологии, как рентгеновская литография, с одной стороны, и в астрофизических исследованиях, с другой стороны. Достаточно подробно формирование рентгеновских зеркал описано в исследованиях, в которых рассмотрены многослойные наноструктуры никель-углерод Ni/C с периодом около 4 нм. Другими оптическими устройствами с наноразмерными элементами, предназначенными для использования в рентгеновской микроскопии, являются зонные пластинки Френеля с наименьшей шириной зоны около 100 нм и дифракционные решетки с периодом менее 100 нм.

Гетероструктуры F/S образованы чередованием нанослоев ферромагнетика и сверхпроводника. Для создания ферромагнитных

прослоек F обычно используют Fe, Co, Gd, Ni, у которых температура Кюри T_C значительно выше, чем температура сверхпроводящего перехода T_{sc} металлов (Nb, Pb, V), образующих слой S. Методами изготовления сверхрешеток типа F/S являются молекулярно-лучевая эпитаксия, электронно-лучевое напыление, магнетронное распыление при постоянном токе. Гетероструктуры типа F/S со слоями атомной толщины могут использоваться в электронике следующего поколения как логические элементы и переключатели сверхпроводящего тока, причем сверхпроводимость можно управлять с помощью слабого внешнего магнитного поля. Свойства многослойных систем F/S, в т. ч. температура перехода в сверхпроводящее состояние, зависят от толщины ферромагнитного и сверхпроводящего слоев. Толщина ферромагнитного слоя обычно менее 1 нм, толщина сверхпроводящего слоя от 10 до 50 нм. В гетероструктурах F/S температура перехода в сверхпроводящее состояние T_{sc} при увеличении толщины слоя F может не только монотонно уменьшаться, но и осциллировать. Например, в трехслойной системе Fe/Nb/Fe при увеличении толщины слоя железа d_{Fe} от 0.1 до 0.8 нм температура T_{sc} сначала уменьшается с 7 до 4.5 К, затем при увеличении d_{Fe} до 1.2 нм она растет до 5 К и при дальнейшем увеличении d_{Fe} до 3 нм температура сверхпроводящего перехода снижается до 3.2 К. В гетероструктурах F/S могут чередоваться слои металла и сплава (Nb_xTi_{1-x}/Co или V/Fe_xV_{1-x}). Представляют интерес также гетероструктуры типа сверхпроводник–ферромагнитный полупроводник (например, NbN/EuO/Pb или NbN/EuS/Pb) с туннельным переходом Джозефсона. Толщина слоя ферромагнитного полупроводника (EuO, EuS) в этих гетероструктурах составляет от 10 до 50 нм, а толщина сверхпроводящих слоев — более 200 нм.

Гетероструктуры, полученные чередованием слоев нанометровой толщины, можно рассматривать как новые, не существующие в природе полупроводники с необычными свойствами. Их фундаментальные физические свойства могут существенным образом отличаться от свойств трехмерных систем. Как уже упоминалось, в двумерном электронном газе были открыты целочисленный и дробный эффекты Холла. В одномерных проводниках проводимость квантуется уже в отсутствие магнитного поля и без учета межэлектронных взаимодействий. Квантовые точки позволяют исследовать явления, протекающие в обычных системах на атомном уровне. Полностью дискрет-

ный энергетический спектр квантовых точек открывает возможность создания на их основе элементов квантовых компьютеров.

Свойства и возможности применения наноструктур целесообразно рассмотреть вместе с условиями их самоорганизации, т. е. когда большое количество нанообъектов выстраивается в стабильные и упорядоченные структуры. Выделяют четыре основные группы упорядоченных наноструктур (рис. 2.4):

- наноструктуры с периодической модуляцией твердых растворов полупроводников;
- периодически фасетированные поверхности;
- периодические структуры плоских поверхностных доменов;
- упорядоченные структуры трехмерных островков на подложке.

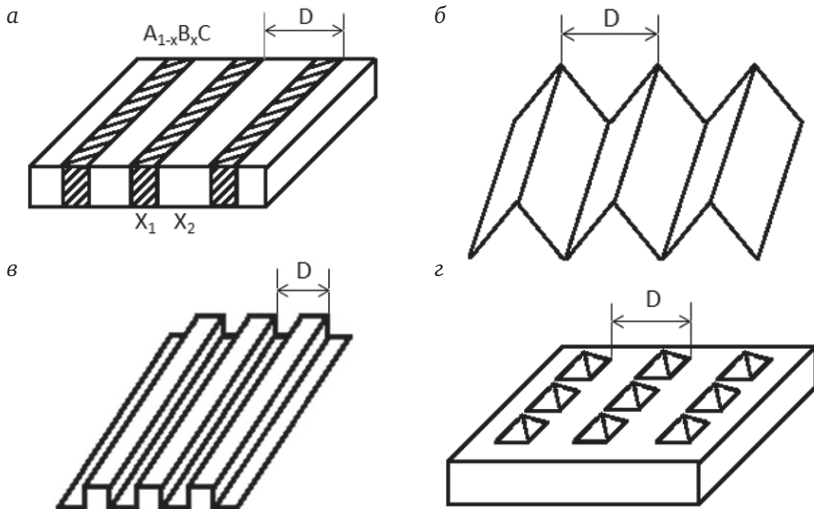


Рис. 2.4. Спонтанно упорядоченные самоорганизованные наноструктуры с периодом D в результате упорядочения различных механизмов:

- a — спинодального распада; b — кристаллографической анизотропии поверхностной энергии; v — упругой деформации; z — подавления коалесценции

Процессы самоорганизации имеют различную физическую природу и обусловлены разными механизмами. Для первой группы спонтанное возникновение упорядоченных наноструктур связано с неустойчи-

востью однородного твердого раствора относительно спинодального распада, т. к. свободная энергия твердого раствора с неоднородным составом меньше свободной энергии однородного твердого раствора.

Конечным состоянием распадающегося твердого раствора является одномерная слоистая структура концентрационных упругих доменов (рис. 2.4, а), для второй группы наноструктур (рис. 2.4, б) причиной спонтанного фасетирования плоской поверхности кристалла является ориентационная зависимость поверхностной свободной энергии. Плоская поверхность имеет тенденцию самопроизвольно трансформироваться в систему впадин и гребней. Несмотря на увеличение площади поверхности, при определенном значении периода D достигается минимум поверхностной энергии. Периодически фасетированные поверхности позволяют получать упорядоченные массивы квантовых нитей. Третья группа наноструктур (рис. 2.4, в) возникает, когда на поверхности могут сосуществовать различные фазы, островки одинаковой высоты и т. д. В этом случае на границах доменов возникают силы, создающие поле упругих деформаций, и полная энергия плоских доменов всегда имеет минимум при некотором периоде D . Такой способ синтеза также приводит к созданию квантовых нитей. Четвертую группу спонтанно упорядоченных наноструктур (рис. 2.4, г) представляют массивы трехмерных когерентно напряженных островков. Равновесное состояние в системе островков достигается благодаря обмену веществом между островками по поверхности. Анализ взаимодействия между островками показал, что если изменение поверхностной энергии при образовании одного острова отрицательно, то в системе отсутствует тенденция к коалесценции, и в этом случае возможно существование равновесного массива островков с оптимальным периодом D , т. е. возникает композиция с квантовыми точками.

Применение квантовых точек как активной среды в различных электронных приборах обеспечивает лучшие свойства по сравнению с аналогичными приборами на квантовых ямах.

Кратко рассмотрим основные электронные приборы, работающие на квантово-механических принципах. При разработке подобных приборов используются такие квантовые явления, как резонансное туннелирование, интерференция электронных волн, квантование проводимости, спиновые явления и др. Одним из первых практических применений наноразмерных гетероструктур было создание лазерных

устройств на квантовых ямах. Лазеры на квантовых ямах обладают преимуществом по сравнению с обычными полупроводниковыми лазерами. Эти приборы можно перестраивать, управляя параметрами энергетического спектра. Подбирая толщину квантовой ямы, можно добиться минимального затухания волны в оптической линии связи. Кроме того, в двумерном электронном газе легче создать инверсную населенность. В результате стало возможным создание компактных полупроводниковых лазеров, работающих при комнатной температуре и очень малых токах инжекции. Перспективными являются лазеры с использованием вместо квантовых ям квантовых точек, плотность состояний в которых существенно выше, чем в квантовых ямах.

Квантово-размерные структуры были использованы для создания резонансного туннельного диода. В нем используется квантовое явление — «туннельный эффект». Энергетическая схема прибора состоит из двух барьеров, разделенных областью с малой потенциальной энергией. Область между барьерами — это потенциальная яма, в которой есть один или несколько энергетических уровней. Характерная ширина барьеров и расстояние между ними составляет несколько нанометров. «Туннельная прозрачность» барьеров имеет ярко выраженный резонансный характер. В том случае, когда энергия электронов, налетающих на барьеры, равна энергии дискретного уровня, туннельная прозрачность резко возрастает. Ток, протекающий через двойной барьер, зависит от значений приложенного напряжения и достигает максимального значения при напряжениях, когда энергия электронов равна энергии дискретного уровня. Резонансный диод может использоваться не только как выпрямитель, но и выполнять самые разнообразные функции. В частности, на его основе созданы основные элементы современной наноэлектроники — сверхбыстродействующие биполярные транзисторы с базами толщиной в несколько нанометров.

Кроме вышеупомянутых (резонансные туннельные диоды, транзисторы, лазеры), квантовые полупроводниковые гетероструктуры нашли применение для создания светодиодов, фотоприемников, одноквантовых приемников и генераторов, устройств сверхплотной записи информации, наномеханики и др. Диоды и транзисторы, строительные блоки любой интегральной схемы являются основой создания нового поколения суперкомпьютеров.

В последнее время начались разработки нового класса наноструктур (нанооболочек, нанотрубок, наноколец и т. п.) из монокристаллических гетероструктур на основе полупроводников типа A_3B_5 , Si/GeSi и др. В основе метода формирования нанообъектов лежит процесс изгиба и сворачивания, освобожденных от связей с подложкой напряженных полупроводниковых наноразмерных гетеропленок, представляющих собой готовые элементы для создания приборов нанoeлектроники, наномеханики. По существу предложенная технология является молекулярной технологией, позволяющей манипулировать со слоями минимальной толщиной в два монослоя. При формировании нанотрубок из гетеропленок Si/GeSi, GaAs/InAs толщиной слоев в два монослоя для освобождения от связи с подложкой пленок Si/GeSi и GaAs/InAs используется селективное травление для удаления слоев Si и AlAs, дополнительно выращенных между пленками и подложкой. Наблюдается сначала изгиб пленок Si/GeSi и GaAs/InAs (каждый слой содержит два молекулярных монослоя) после селективного удаления слоев Si и AlAs и далее самосворачивание пленки Si/GeSi в трубку-свиток. Предложенная технология дает принципиальную возможность получать самые разнообразные трехмерные нанооболочки и создавать на их основе сложные наноприборы различного функционального назначения.

Многообещающими являются наноструктуры, в которых роль функциональных элементов выполняют отдельные молекулы. Это приводит к дальнейшей миниатюризации электронных устройств, повышению их быстродействия и информационной емкости. Вполне вероятно, что чипы интегральных схем по размерной шкале переместятся до отдельных молекул и на первое место через какое-то время, в частности, когда будут решены проблемы температурной стабильности, выйдет молекулярная нанoeлектроника.

2.5. Кристаллизация аморфных сплавов

Нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Аморфные сплавы (их называют также металлическим стеклами) получают разными методами, основой которых является быстрый переход компонентов сплава из жидкого

состояния в твердое. Из-за аморфной структуры магнитные сплавы обладают высокой магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой. Из-за аморфной структуры конструкционные сплавы отличаются высокой механической прочностью, устойчивостью к растрескиванию и большая микротвердость.

Аморфные металлические сплавы являются новым перспективным классом материалов. Аморфное состояние сплава характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов упаковки. Такое состояние достигается сверхбыстрым охлаждением материала из газообразного, жидкого или ионизированного состояния. Существуют следующие методы получения аморфных сплавов:

- высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление материала на охлаждаемую жидким азотом подложку (позволяет получать слои толщиной до 5 мм);

- химическое или электролитическое осаждение ионов металлов на подложку;

- оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом;

- лазерная обработка смеси порошков при быстром отводе тепла от расплава;

- сверхбыстрая закалка из жидкого состояния.

Последний метод наиболее отработан и исследован и является основным методом получения аморфных сплавов. Производство лент, фольг и проволок (толщиной до 100 мкм и шириной до 200 мм) проводится по схеме подачи струи жидкого металла на вращающийся водоохлаждаемый (медный) барабан с гладкой поверхностью. Иногда используют также схему извлечения жидкого металла из ванны расплава быстровращающимся водоохлаждаемым диском, погруженным вертикально (горцом) в расплав. Еще один способ заключается в расплавлении сплава токами высокой частоты, вытягивании и быстром охлаждении аморфной нити толщиной до 200 мкм жидкой средой. При нанесении на нить перед охлаждением стеклообразного покрытия способ используют для получения стеклометаллических аморфных композиционных материалов.

Возможность получения аморфного состояния определяется химическим составом и скоростью охлаждения. Последняя обычно составляет от 10^5 до 10^{10} °C/с. С точки зрения выбора химического состава сплава существует два подхода. При первом подходе для получения

аморфной структуры в состав сплавов вводят специальные легирующие элементы — аморфизаторы в количестве до 30 %. В качестве аморфизаторов обычно используют В, С, Cr, N и др. Другой подход связан с выбором сплавов, имеющих определенную базовую эвтектику, которая образуется при взаимодействии ряда фаз–аморфизаторов. Данные фазы легируют с целью понизить температуру плавления и подавить образование зародышей кристаллов при затвердевании сплава. Этот подход позволяет получать кроме микроизделий (ленты, фольги, проволоки) также и объемные материалы толщиной до 10 мм.

Аморфное состояние сплавов является метастабильным, поэтому после аморфизации часто проводят отжиг, в процессе которого частично происходит переход к более стабильному состоянию. Однако метастабильность остается, и при нагреве от 0.4 до 0.65 $T_{пл}$ материал переходит в кристаллическое состояние. В связи с этим наряду с аморфным большой интерес стал появляться и к нанокристаллическому состоянию аморфизирующихся сплавов. В ряде случаев для получения аморфного состояния проводят предварительную обработку (например, высокоскоростную закалку) заготовок, а такие заготовки часто называют прекурсорами.

Для ряда объемно-аморфизирующихся сплавов, например для сплавов на основе железа, возможно получение нанокристаллической или аморфно-нанокристаллической структуры непосредственно при закалке расплава со скоростью охлаждения немного ниже критической скорости образования аморфного состояния. Однако для большинства сплавов при таком подходе получается неоднородная нестабильная структура. Поэтому, как правило, для получения наноструктуры используется контролируемая кристаллизация сплавов из аморфного состояния при термообработке. В качестве перспектив рассматривается получение нанокристаллической структуры путем инициации процессов кристаллизации в процессе деформирования аморфного материала. Аморфные металлические сплавы получают с помощью быстрого (со скоростью, большей или равной 10^6 К/с) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана. Этот метод называется *спиннингованием*. Для создания наноструктуры проводится отжиг. Отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой.

Как пример можно рассмотреть аморфный магнитожегкий сплав $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Аморфный сплав с таким химическим составом был получен спиннингованием и затем подвергнут релаксационному отжигу при температуре 673 К в течение 2 ч. Для формирования нанокристаллической структуры аморфный сплав был дополнительно отожжен при температуре 873 К в вакууме 10^{-5} Па в течение 1 ч. Размер зерен кристаллической ОЦК фазы $\alpha\text{-Fe}$ (Zr), выделившихся в аморфной матрице, был определен с помощью электронной микроскопии высокого разрешения и составляет около 10 нм. Исследователи большое внимание уделили изучению структуры аморфной матрицы, в которую вкраплены наночастицы $\alpha\text{-Fe}$. В частности, в процессе исследования атомной структуры матрицы с помощью современных методов электронно-позитронной аннигиляции обнаружено в ней повышенное содержание атомов циркония, концентрирующихся в местах зарождения зерен ОЦК фазы $\alpha\text{-Fe}$ (Zr).

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

Мягкими магнитными материалами являются Si-содержащие стали, поэтому первоначальные попытки улучшения мягких магнитных свойств путем кристаллизации аморфных сплавов были выполнены на сплавах системы Fe-Si-B с добавками меди, но получить в этой системе сплавы с нанокристаллической структурой не удалось. Только введение в аморфный сплав Fe-Si-B помимо Cu добавок переходных металлов IV–VII групп позволило в результате кристаллизации получить наноструктуру. Кристаллизация аморфных сплавов Fe-Cu-Nb-

Si-B в температурном интервале от 700 до 900 К позволила получить сплав с однородной нанокристаллической структурой. В этом сплаве в аморфной матрице равномерно распределены зерна ОЦК фазы α -Fe (Si) размером около 10 нм и кластеры меди размером менее 1 нм. Предварительная (перед кристаллизационным отжигом) деформация прокаткой аморфных сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B или их низкотемпературный отжиг позволяют уменьшить размер зерна до 5 нм.

Исследования методами аннигиляции позитронов показали, что температурная стабильность сплавов $(\text{Fe}_3\text{Si})_{95}\text{Nb}_5$ обусловлена сегрегацией атомов Nb в интерфейсах. Благодаря своей тугоплавкости ниобий препятствует полной рекристаллизации сплава.

В результате кристаллизации быстротвердеющих аморфных алюминиевых сплавов Al-Cr-Ce-M (где M = Fe, Co, Ni, Cu) с содержанием более 92 ат. % Al образуется структура, содержащая аморфную фазу и выделившиеся в аморфной фазе икосаэдрические наночастицы (диаметр частиц варьируется от 5 до 12 нм), богатые Al.

2.6. Магнитные наноматериалы

Интересны магнитные наноструктуры, в которых проявляется гигантское магнетосопротивление. Они представляют собой многослойные пленки из чередующихся слоев ферромагнитного и немагнитного металлов, например, в наноструктуре Co-Ni-Cu/Cu чередуются ферромагнитный слой Co-Ni-Cu и немагнитный слой Cu. Слои имеют толщину порядка длины свободного пробега электрона, т. е. несколько нанометров. Меняя напряженность внешнего магнитного поля от 0 до некоторого значения H , можно так изменять магнитную конфигурацию многослойной наноструктуры, что электросопротивление будет меняться в очень широких пределах. Это позволяет использовать магнитные наноструктуры как сверхчувствительные детекторы магнитного поля. В наноструктуре Co-Ni-Cu/Cu наибольшее значение гигантского магнетосопротивления получено для очень тонких слоев Cu — около 0.7 нм.

В современных микросхемах массового производства для включения-выключения транзистора необходимо около 1000 электронов. Благодаря миниатюризации количество необходимых электронов

должно уменьшиться до десяти. Кроме того, уже ведутся работы по созданию одноэлектронного транзистора.

В физике известно устройство из двух пластин конденсатора и подвешенного между ними металлизированного шара. Приложение к пластинам постоянного напряжения заставляет шар качаться и переносить заряд. В нановарианте такой наномаятник или электронный челнок может работать на частотах около 100 МГц и переносить одиночные электроны. Предполагается, что подобное устройство может служить элементом квантового компьютера или прерывателем тока.

Магнитные наноматериалы применяют для получения магнитотвердых материалов, которые отличаются большой удельной энергией, тем большей, чем больше остаточная индукция B_r и коэрцитивная сила H_c материала. К магнитотвердым относят материалы с $H_c > 4$ кА/м. Магнитотвердые материалы используются главным образом для постоянных магнитов. В области магнитной записи наноматериалы используются для повышения плотности хранения информации путем уменьшения площади бита — очень малой области магнитного носителя, намагниченного в определенном направлении. Эффект гигантского магнетосопротивления наноматериалов применяется в различных датчиках и считывающих устройствах. Также магнитные частицы находят широкое применение в медицине. Так, например, магнитные частицы применяются в качестве магнитных контрастных веществ при магнитно-резонансной томографии, гипертермических веществ, в которых магнитные частицы селективно нагреваются за счет использования высокочастотного магнитного поля (например, при термической гипертермии опухолей).

Магнитные наноматериалы получают путем создания нанокompозитов с использованием магнитных наночастиц и путем напыления магнитных пленок из наночастиц на подложку. Наноматериалы, обладающие гигантским магнетосопротивлением, получают путем растворения магнитных нанокластеров одного металла в матрице другого металла, который обладает хорошей проводимостью.

При получении сильных магнитотвердых наноматериалов используется то свойство, что при уменьшении частицы и достижении некоторого критического размера она становится однодоменной, что сопровождается увеличением коэрцитивной силы H_c до максимума. Механизмом перемагничивания однодоменной частицы становит-

ся когерентное вращение магнитных моментов в частице, в отличие от простого роста доменов с направлениями магнитного момента, совпадающими с направлением магнитного поля в макровеществе. В то же время тепловые флуктуации магнитного момента минимальны по сравнению с флуктуациями при меньших диаметрах молекулы. Эти два условия и обуславливают максимум коэрцитивной силы. Для достижения большей плотности записи данных на магнитные носители уменьшают размер самого бита. Это приводит (при переходе к наноразмерным битам) к тепловым флуктуациям магнитного момента и к вероятности изменения направления магнитного момента и потери данных. Для предотвращения этого используют частицы с большими значениями намагниченности насыщения. В таких частицах потенциальный барьер, который необходимо преодолеть для изменения магнитного момента, $E_{\text{пот}} = KV$ намного выше тепловой энергии $E_{\text{теп}} = k_B T$. В результате вероятность изменения направления магнитного момента (преодоление им потенциального барьера) снижается до приемлемого уровня. Также при этом имеет место взаимное влияние магнитных моментов между битами, что приводит к взаимной переориентации магнитных моментов. Поэтому наноразмерные кластеры размещают на расстоянии, обеспечивающее минимально допустимое магнитное взаимодействие, не приводящее к ощутимой взаимной ориентации магнитных моментов частиц.

Эффект гигантского магнетосопротивления основан на том, что ориентальная ориентация магнитных моментов магнитных кластеров влияет на скорость рассеяния электронов проводимости с определенной ориентацией спина (вверх или вниз) и соответственно на сопротивление, при этом электроны проводимости должны рассеиваться магнитными кластерами прежде, чем поменяют направление спина, т. е. произойдет релаксация спина. Таким образом, если разделить электронный ток на составляющие с разной поляризацией спина, то рассеяние (и соответственно сопротивление) на магнитной частице, соответствующим образом ориентированной магнитным полем, для каждой составляющей будет различно (большее рассеяние происходит при противоположной ориентации). Эффект возрастает с понижением температуры. В результате при воздействии на материал магнитным полем направления магнитных моментов кластеров изменяются и изменяется сопротивление. Эффект гигантского магнетосопротив-

ления имеет место и в керамике, в температурной области перехода из ферромагнитного или полупроводникового в парамагнитное или металлическое состояние.

В магнитно-резонансной томографии применяются магнитные наночастицы, которые легко поглощаются определенными живыми биологическими тканями. Впоследствии томограф настраивают на частоту резонанса этих частиц. В таком случае наночастицы играют роль маркеров, поскольку содержатся лишь в этих определенных тканях. Использование магнитных наночастиц в лечении раковых заболеваний происходит из-за того, что переориентация магнитных частиц в магнитном поле приводит к истиранию, т. е. повреждению клеточных мембран раковых клеток. Избирательность наночастиц обеспечивают обособленные пептидные группы, имитирующие гормоны.

Ферромагнитные жидкости находят применение в изготовлении качественно новых дисплеев, создании кратковременного сцепления между ферромагнитными деталями, герметизации вращающихся деталей, создании дифракционных решеток с регулируемым периодом и т. д.

Ферромагнитные жидкости представляют собой коллоидный раствор, состоящий из наноразмерных магнитных частиц нанометрового размера, покрытых ПАВ для предотвращения их агрегации. При наложении магнитного поля частицы начинают выстраиваться в цепочки, параллельные полю. Чем больше прикладывается поле, тем более упорядоченную структуру образуют частицы. В итоге такую систему можно использовать в качестве ультратонких качественно новых дисплеев.

При образовании упорядоченной структуры происходит переход вещества из жидкого в твердое состояние, так как магнитные силы начинают преобладать над тепловым движением. Это свойство используется для создания временного сцепления между ферромагнитными двигающимися деталями, для герметизации люфта между вращающейся деталью и корпусом. При помещении тонкой пленки такой жидкости в сильное постоянное магнитное поле, направленное перпендикулярно пленке, частицы, связанные в цепочки образуют двумерную гексагональную решетку. Если незначительно менять поле, то будет меняться период решетки. В результате образуется дифракционная решетка с управляемым периодом.

2.7. Интенсивная пластическая деформация

Весьма привлекательным способом получения компактных нано- и субмикрористаллических материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД). В основе этого метода лежит формирование сильно фрагментированной и разориентированной структуры с большеугловыми (высокоугловыми) границами между зернами, имеющей признаки рекристаллизованного аморфного состояния. ИПД применима в основном к пластически деформируемым материалам. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом достигается истинная логарифмическая степень деформации ϵ от 4 до 7. Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удастся достичь компактированием нанопорошков.

Для этих методов существует ряд требований: преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами между зернами (именно в этом случае наблюдаются качественные изменения свойств материалов), необходимость обеспечения стабильности свойств материала за счет однородного формирования наноструктур по всему объему материала, отсутствие механических повреждений и трещин, несмотря на интенсивное пластическое деформирование материала. Эта группа методов позволяет получать объемные беспористые металлические наноматериалы. Следует, однако, отметить, что диапазон размеров зерен материалов, получаемых рассматриваемыми методами, часто превышает 100 нм, т. е. формально многие из этих материалов уже нельзя считать наноматериалами. Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, отличается сильной неравновесностью из-за малой плотности свободных дислокаций и преимущественно большеугловым характером границ зерен. Поэтому для обработанных изделий применяют дополнительную термообработку или дополнительное пла-

стическое деформирование при повышенных температурах и большой степени деформации.

Отжиг нанокристаллических материалов приводит к эволюции их микроструктуры, которую условно можно разделить на два этапа. На первом этапе в результате отжига при температуре, составляющей примерно одну треть температуры плавления, происходит релаксация напряжений, переход границ зерен из неравновесного в более равновесное состояние и незначительный рост зерен. Дальнейший рост температуры отжига или увеличение его длительности вызывают собирательную рекристаллизацию, т. е. укрупнение зерен. Первый этап отжига хорошо виден при измерении микротвердости пластически деформированных материалов, таких как Cu, Pd и Ti.

В процессе пластической деформации повышается плотность дислокаций, происходит измельчение зерна, возрастает концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки. Совокупность этих изменений способствует образованию специфической микроструктуры. Основные закономерности формирования структуры в процессе пластической деформации определяются сочетанием параметров исходного структурного состояния материала и конкретными условиями деформирования, а также механикой процесса деформации.

При прочих равных условиях основная роль в формировании структуры и свойств материала принадлежит механике процесса деформации: если она обеспечивает однородность напряженного и деформированного состояния по всему объему материала, то процесс деформации является наиболее эффективным. Основной особенностью структуры субмикрокристаллических материалов, полученных деформационными методами, является неравновесность границ зерен, которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений являются тройные стыки зерен. Свидетельством неравновесности являются диффузный контраст границ и изгибные контуры экстинкции в зернах, наблюдаемые на электронно-микроскопических изображениях таких материалов. Ширина межзеренных границ в субмикрокристаллических материалах составляет, по разным оценкам, от 2 до 10 нм. Неравновесные границы зерен содержат большое количество дислокаций, а в стыках зерен существуют нескомпенсированные дисклинации. Плотность дислокаций внутри зерен существенно меньше, чем на границах.

Дислокации и дисклинации создают дальнедействующие поля напряжений, концентрирующиеся вблизи границ зерен и тройных стыков, и являются причиной избыточной энергии границ зерен. Например, для субмикроструктурной меди со средним размером зерен около 200 нм избыточная энергия межзеренных границ достигает $0.5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$. Было отмечено различие микроструктур Ni и Cu, полученных одинаковой по значению интенсивной пластической деформацией: в субмикроструктурном никеле размер большинства зерен был около 100 нм, тогда как в субмикроструктурной меди размер зерен был от 5 до 100 нм и зерна меди содержали больше дефектов (дислокаций, двойников), чем зерна субмикроструктурного никеля. Это означает, что в субмикроструктурном Ni перераспределение дислокаций в энергетически более выгодные конфигурации (например, в ряды дислокаций) происходит уже в процессе интенсивной пластической деформации, тогда как в субмикроструктурной меди такое перераспределение даже не начинается. Данные результаты показывают, что микроструктура любого материала, полученного интенсивной пластической деформацией, должна сильно различаться на разных стадиях деформации; кроме того, она весьма существенно зависит от вида деформации (давление, сдвиг или кручение) и ее параметров (температура, деформация, скорость и продолжительность приложения деформации).

Кручение под квазигидростатическим давлением (кручение под давлением, КД, КГД) (англ. *torsion under quasi-hydrostatic pressure*) — метод интенсивной пластической деформации, осуществляемый путем одновременного сжатия тонкого образца между двумя бойками и его кручения в результате поворота одного из бойков на определенный угол.

Основная деформация при методе КД осуществляется за счет кручения образца. Прилагаемое соосно давление, достигающее обычно несколько гигапаскалей, играет двоякую роль. Во-первых, оно создает в центральной части образца область квазигидростатического сжатия, препятствующего разрушению образца. Во-вторых, оно увеличивает силу трения между бойками и образцом. Благодаря большой силе трения, крутящий момент от подвижного бойка передается образцу, и он деформируется кручением.

Метод кручения под высоким давлением (рис. 2.5) основан на принципе наковален Бриджмена, в которых образец помещается

между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько гигапаскалей, а затем прилагается деформация с большими степенями (10 и более). Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Размер образцов до деформации обычно не превышает 20 мм в диаметре и 1 мм по высоте. После деформации высота образцов уменьшается до 0.2 мм. Существенное измельчение структуры наблюдается уже после деформации наполоборота, но для создания однородной наноструктуры требуется, как правило, деформация в несколько оборотов.

При использовании КД средний размер зерен может уменьшиться до 100 нм, он определяется условиями деформации: давлением, температурой, скоростью деформации и видом обрабатываемого материала.

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

$$e = \ln(\theta R/l),$$

где θ — угол вращения в радианах. Результаты многих исследований показывают, что после нескольких оборотов структура образца измельчается как на его периферии, так и в центральной части и в целом структура оказывается однородной по всему объему образца.

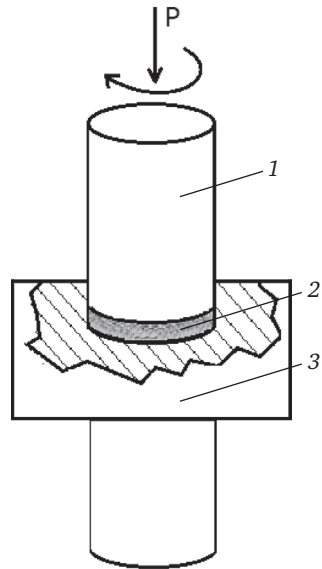


Рис. 2.5. Схема метода кручения под высоким квазигидростатическим давлением:

1 — пуансон, 2 — образец,
3 — суппорт

В настоящее время КД применяют преимущественно для изучения физики интенсивной пластической деформации. КД при комнатной температуре или при более низких температурах используют для получения нанокристаллической структуры в металлах, сплавах, интерметаллидах и керамиках. КД чистых металлов приводит к формированию равноосной структуры со средним размером зерен от 50 до 100 нм. В сплавах получаемый размер зерен может быть значительно меньше. Механизм интенсивной деформации зависит от многих факторов, в частности, от типа кристаллической решетки и энергии дефекта упаковки. Процесс формирования наноструктуры носит ярко выраженный стадийный характер.

В чистых ГЦК-металлах (металлы с гранцентрированной кристаллической решеткой) с высокой энергией дефекта упаковки (Cu, Ni) последовательность структурных превращений следующая. По мере увеличения деформации кручением до n около 0.1 (n — число оборотов подвижного бойка) дислокации сосредотачиваются в границах субзерен (ячеек), которые представляют собой области зерен произвольной формы, свободные от дислокаций и отделенные от других областей малоугловыми границами. При дальнейшем увеличении деформации до n около 1 размеры субзерен уменьшаются, а степень разориентировки между ними увеличивается. При этом происходит постепенный переход от субзеренной (ячеистой) структуры к зеренной, содержащей преимущественно большеугольные границы зерен.

Интенсивная пластическая деформация сплавов, наряду с формированием наноструктуры, может приводить к формированию метастабильных состояний, например, пересыщенных твердых растворов и метастабильных фаз. В интерметаллидных соединениях после КД может наблюдаться нарушение дальнего порядка вплоть до полного разупорядочения.

Наноматериалы, полученные КД, характеризуются высоким уровнем внутренних напряжений и значительными искажениями кристаллической решетки. В таких наноматериалах могут возникать аномалии некоторых фундаментальных свойств, например, модулей упругости, температур Кюри и Дебая, намагниченности насыщения. Наноматериалы, полученные ИПД, обладают, как правило, высокими прочностными свойствами при относительно низких температурах

и высокой пластичностью и сверхпластичностью при повышенных температурах. В последнее время метод КД используют и при высоких температурах для получения в высокотемпературных сверхпроводящих керамиках острой кристаллографической текстуры и высокой плотности дефектов, служащих центрами пиннинга магнитного потока.

Равноканальное угловое прессование (РКУП) — один из распространенных методов интенсивной пластической деформации (рис. 2.6). Метод заключается в продавливании (экструзии) материала через наклонные каналы с одинаковой площадью поперечного сечения. Процедуру зачастую повторяют несколько раз. Технология была разработана в 1973 году в СССР.

Формирование однородной структуры в наибольшей степени достигается при использовании стационарного процесса деформирования, основанного на схеме простого сдвига. Сущность процесса состоит в продавливании заготовки через два пересекающихся под углом 2Φ от 90 до 150° канала равноугольного поперечного сечения. На плоскости пересечения каналов сосредоточена однородная локализованная деформация простого сдвига с интенсивностью

$$\Delta\Gamma = 2\text{ctg}\Phi.$$

Наиболее целесообразно использование углов 2Φ , близких к 90° , при которых достигается самый высокий уровень интенсивности деформаций при незначительном росте контактных давлений. Для сведения к минимуму контактного трения используется смазка.

Многочисленная циклическая обработка материала по этой схеме обеспечивает сверхвысокие интенсивности деформации $\Gamma = N \cdot \Delta\Gamma = 2N \text{ctg}\Phi$, где N — число циклов. Полученный материал находится

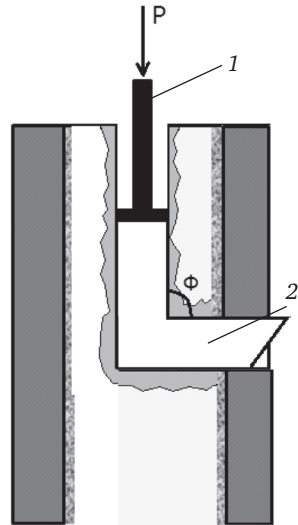


Рис. 2.6. Схема метода равноканального углового прессования:

1 — пуансон, 2 — заготовка

в однородном напряженно-деформированном состоянии, но поперечные размеры заготовки не изменяются. Истинная логарифмическая степень деформации определяется по формуле

$$e = \text{Arsh} (\Gamma/2) = \ln \{(\Gamma/2) + [(\Gamma/2)^2 + 1]^{1/2}\},$$

где Arsh — обратный гиперболический синус.

Деформационное воздействие РКУП создает различные дефекты кристаллов сплава, изменяя при этом микроструктуру материала. В отличие от многих других способов деформационной обработки (например, наклеп, волочение), РКУП морфологически однородно уменьшает размер зерен и изменяет их форму. Метод равноканального углового прессования (см. рис. 2.6) обеспечивает получение более крупных размеров деталей с диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм. Температура процесса в зависимости от обрабатываемого материала выбирается комнатной или слегка повышенной. Важной проблемой является сохранение целостности получаемых образцов для малопластичных и труднодеформируемых материалов. Метод позволяет формировать ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен в диапазоне от 200 до 500 нм.

Метод применяется для получения высокоплотных наноструктурированных материалов с высокой морфологической однородностью зерна из массивных пластически деформируемых заготовок. Сдвиговая деформация образца происходит при пересечении им области контакта между каналами. При неоднократном повторении процедуры РКУП происходит систематическое увеличение деформации, приводящее к последовательному уменьшению размера зерна за счет формирования сетки сначала малоугловых, а затем и большеугловых границ. Эта особенность метода позволяет подвергать интенсивной пластической деформации не только пластичные, но и труднодеформируемые металлы и сплавы. Угол, под которым пересекаются каналы пресс-формы, имеет большое значение.

РКУП может использоваться и для управления кристаллографической текстурой объемных конструкционных материалов.

Уменьшение до субмикронного размера зерна обрабатываемых металлов и сплавов может приводить к значительному улучшению их механических свойств, в частности, к повышению пределов проч-

ности и текучести, а также к появлению у них способности к сверхпластическому деформированию, что представляет большой интерес для современной аэрокосмической промышленности.

Метод интенсивной пластической деформации применялся для получения нано- и субмикрористаллической структуры таких металлов, как Cu, Pd, Fe, Ni, Co, сплавов на основе Al, Mn и Ti.

Интенсивная пластическая деформация применяется для получения наноструктуры не только металлов, сплавов и интерметаллидов с достаточно высокой пластичностью, но и некоторых соединений с большой хрупкостью. Интересно, что после равной по величине пластической деформации размер зерен в хрупких соединениях был меньше, чем в металлах. Методом кручения под квазигидростатическим давлением из крупнодисперсного (размером частиц от 2 до 5 мкм) порошка нестехиометрического карбида титана $TiC_{0,62}$ впервые получили компактный нанокристаллический образец размером зерен в пределах от 30 до 40 нм.

Методом кручения под квазигидростатическим давлением 8 ГПа был получен нанокристаллический монооксид титана. Размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей был оценен по графику Вильямсона–Холла и составил около 40 нм. Кроме того, было обнаружено, что период кубической решетки монооксида титана в результате механической обработки увеличился на 0.4 пм, что свидетельствует о заметном изменении концентрации титановых вакансий. К структурным вакансиям в этом соединении приковано пристальное внимание ученых, поскольку именно такие вакансии определяют свойства монооксида. На примере монооксидов титана, ванадия и ниобия, а также других нестехиометрических соединений переходных металлов IV и V групп можно с успехом исследовать влияние наносостояния на нестехиометрию и содержание вакансий в различных подрешетках наноструктурированных материалов.

2.8. Конструкционные наноматериалы

Наноматериалы конструкционного назначения на сегодняшний день являются наиболее востребованными для решения различных проблем новой техники. Основные материалы данного класса — это

металлические, керамические, полимерные и композиционные. Для получения наноматериалов в консолидированном виде в основном используется четыре метода: порошковая металлургия (компактирование нанопорошков), кристаллизация из аморфного состояния, интенсивная пластическая деформация и различные методы нанесения наноструктурных покрытий. Исследования по созданию конструктивных наноматериалов, пригодных для широкого практического применения, находятся на начальной стадии развития и требуют использования разнообразных нанотехнологий.

Применимость того или иного материала определяется комплексом свойств, включающим соотношение между прочностью, пластичностью и вязкостью. Значительный интерес к объемным наноматериалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства существенно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. В этом плане перспективными являются исследования по усовершенствованию существующих и разработке новых сталей и сплавов с нанокристаллической структурой. Прирост прочностных свойств сталей и сплавов за последние десятилетия достигался главным образом за счет легирования и изменения фазового состава. В последние годы для улучшения механических характеристик сталей и сплавов начали использовать и другие подходы, основанные на формировании у материалов микро- и нанокристаллической структуры.

Прочность нанокристаллических материалов при растяжении существенно превышает прочность крупнокристаллических аналогов и при этом сохраняется лучшее соотношение между прочностью и пластичностью (рис. 2.7).

Для получения в сталях и сплавах нанокристаллической структуры в основном используются методы интенсивной пластической деформации. Например, широко известная нержавеющая аустенитная сталь 12X18N10T с размером зерна 100 нм после равноканального углового прессования при комнатной температуре имеет предел текучести 1340 МПа, практически в 6 раз превышающий предел текучести этой стали после термообработки. При этом пластичность сохраняется на достаточно высоком уровне ($\delta = 27\%$). Прочность низкоуглеродистых малолегированных сталей с субмикрокристаллической структурой при комнатной температуре может быть в 2.5 раза выше, чем серийно выпускаемых, при сохранении пластичности и высокой вязкости.

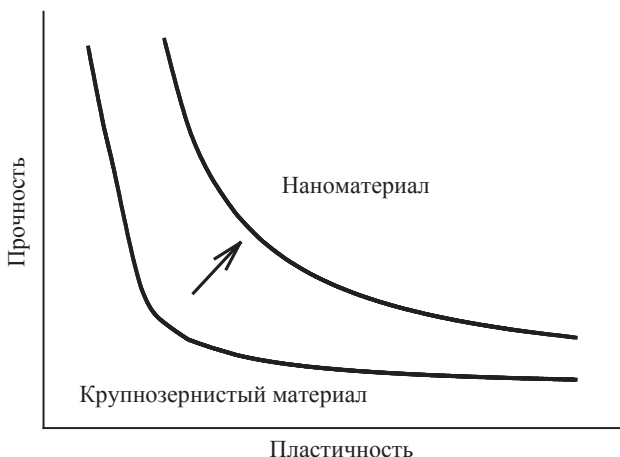


Рис. 2.7. Соотношение между прочностью и пластичностью для крупнозернистых материалов и наноматериалов

В последнее время большое внимание уделяется разработкам сталей, дисперсионно упрочненным оксидами (ДУО-сталей), к которым относят стали, упрочненные наночастицами. Такие стали характеризуются повышенными значениями длительной прочности и радиационной стойкости при высоких температурах, что позволяет использовать их в качестве конструкционных материалов ядерных реакторов нового поколения.

При переходе к наноструктурному состоянию наблюдается улучшение механических характеристик и у различных сплавов. Наноструктурный чистый титан, полученный интенсивной пластической деформацией, имеет более высокие прочностные свойства ($\sigma_B = 1100$ МПа) и близкие значения пластичности по сравнению с широко используемым сплавом Ti-6Al-4V. Титановые сплавы типа VT1, VT8 и другие в наноструктурном состоянии (размер зерна меньше либо равен 100 нм) имеют прочностные характеристики в полтора — два раза более высокие по сравнению с крупнозернистыми аналогами. При этом пластичность сохраняется. Такая же картина наблюдается и для известного жаропрочного сплава RSR Rene 80 при переходе к субмикроскопической структуре.

Уменьшение размера зерна способствует проявлению сверхпластичности. Например, относительное удлинение до разрушения никеля размером зерна 35 нм при температуре 420 °С составило около 1000 %, а в субмикрористаллическом сплаве Al-3%Mg-0.2%Se при температуре 400 °С получено удлинение 2280 %. У алюминиевых сплавов с нанокристаллической структурой значительно повышается износостойкость.

К конструкционным и функциональным наноматериалам можно отнести и многослойные композиты с наноразмерными величинами отдельных слоев. Подобные нанокompозиты получают различными физико-химическими методами осаждения, толщина слоев в которых изменяется от нескольких до десятков нанометров. Многослойный нанокompозит Mo-W толщиной 50 мкм, состоящий из слоев молибдена и вольфрама толщиной 4 нм, имеет твердость и прочность в 15 раз выше по сравнению с аналогичными характеристиками соответствующих сплавов. Более высокие значения прочности и характеристики проводимости имеют многослойные нанокompозиты на основе Fe-Al, Fe-Cu с толщиной слоев около 20 нм.

Одно из новых направлений использования наноматериалов — это водородная энергетика, в частности, получение, накопление и хранение водорода. С этой целью разрабатывается ряд новых наноматериалов для решения задачи каталитического преобразования углеводородов в водородосодержащее топливо. Использование материалов с нанокристаллической структурой в качестве катализаторов гетерогенных химических процессов приводит к увеличению каталитической активности до 4 раз, что позволяет повысить степень конверсии углеводородного сырья в водородное топливо. Например, на основе системы Ni-Al могут быть изготовлены каталитические покрытия с образованием интерметаллидов Ni₃Al с нанокристаллической структурой и высокой удельной поверхностью (до 10 м²/г), обеспечивающей высокую каталитическую активность катализатора. Испытания показали, что степень конверсии водородного топлива увеличивается до 75 %, что на 15 % выше, чем у известных аналогов.

Нанокompозиты являются также эффективным материалом для создания конструкций накопителей и хранения водорода. Одним из эффективных материалов — геттеров — являются интерметаллиды системы Ti-Al. Дополнительное введение ниобия в систему Ti-Al

приводит к повышению адсорбции водорода за счет образования наноразмерных фаз типа Ti_2AlNb с орторомбической решеткой, в результате чего происходит увеличение водородопоглощения в пять раз.

Следует отметить, что в магнитных материалах (например, сплав типа Finemet) с нанокристаллической структурой достигаются наивысшие значения магнитной проницаемости и индукции насыщения. Одно из объяснений возникновения высоких магнитных свойств в нанокристаллических материалах сводится к следующему.

Если размер зерна магнитных включений в материале меньше критического, то их можно считать однодоменными. В этом случае происходит когерентное вращение векторов намагниченности, что приводит к увеличению коэрцитивной силы. Однако при дальнейшем уменьшении размера зерна магнитных частиц происходит уменьшение коэрцитивной силы. Зерно такого размера называют супермагнитным. Наноматериалы подобного магнитного класса находят применение в создании магнитных экранов, обеспечивающих эффективную защиту от постоянных и переменных внешних магнитных полей.

Заключение

Итак, вашему вниманию были предоставлены основные положения научной дисциплины «Материалы и методы нанотехнологий». Из учебного пособия видно, что исследования последних десятилетий существенно расширили представления об эффектах, связанных с размерами частиц, зерен, кристаллитов трехмерных наноматериалов. Длительное время основное внимание ученых было сосредоточено на изучении наночастиц, свойства которых являются промежуточными между свойствами изолированных атомов и поликристаллического твердого тела. Создание методов получения компактных наноматериалов, в которых строительные блоки имеют нанометровые размеры, позволило перейти к изучению свойств твердого тела в наноструктурированном состоянии. В настоящее время основными методами получения компактных наноматериалов являются: компактирование изолированных нанокластеров, полученных испарением и конденсацией, осаждением из растворов или разложением прекурсоров; кристаллизация аморфных сплавов; интенсивная пластическая деформация; упорядочение сильно нестехиометрических соединений и твердых растворов. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, ни один из них не является универсальным, так как наилучшим образом применим для вполне определенного круга веществ и материалов.

Для теоретического осмысления экспериментальных результатов, полученных на изолированных наночастицах и компактных наноматериалах, большое значение имеет разделение поверхностных (связанных с границами раздела) и объемных (связанных с размером частиц) эффектов. В настоящее время эта задача далека от полного разрешения.

Наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов по границам зерен, на 6 порядков пре-

восходящей таковую в обычных поликристаллах, однако механизмы диффузионных процессов в наноматериалах далеко не полностью изучены и в литературе, по этому поводу имеются противоречивые мнения. До сих пор остается дискуссионным вопрос о микроструктуре нанокристаллов, т. е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объемов на свойства нанокристаллов.

Новые стабильные при повышенных температурах наноматериалы будут создаваться на основе многокомпонентных систем с привлечением тугоплавких металлов и соединений. Соединения металлов с кислородом, азотом и углеродом, имеющие высокую температуру плавления и высокую термическую стабильность, станут основными компонентами нанокристаллических материалов будущего, поскольку позволят создать наноматериалы, стабильно работающие и не меняющие свои свойства в течение всего срока эксплуатации. Именно тугоплавким оксидам, нитридам и карбидам металлов суждено проявить себя в нанотехнологиях будущего.

Наука о наноматериалах и нанотехнологиях в полной мере должна стать междисциплинарной с привлечением физики, химии и биологии.

Библиографический список

Основной список

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

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

Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 3. 203–216.

Генералов М. Б. Криохимическая нанотехнология : учеб. пособие / М. Б. Генералов. М. : Академкнига, 2006. 325 с.

Гусев А. И. Нанокристаллические материалы : учеб. / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. М. : Физматлит, 2000. 224 с.

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

Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах : учеб. / Г. Николис, И. Пригожин. М. : Мир, 1979. 512 с.

Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. М. : Изд-во хим. литературы, 1968. С. 51.

Ремпель А. А. Гибридные наночастицы на основе сульфидов, карбидов, оксидов / А. А. Ремпель // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. № 4. С. 857–869.

Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А. А. Ремпель // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 474–500.

Таланов В. М. Методы синтеза наноструктур и наноструктурированных материалов : учеб. пособие / В. М. Таланов, Г. П. Ерейская. Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2011. 284 с.

Уваров Н. Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н. Ф. Уваров, В. В. Болдырев // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 4. С. 307–329.

Дополнительный список

Gusev A. I. Nanocrystalline Materials / A. I. Gusev, A. A. Rempel. Cambridge : Cambridge International Science Publishing, 2004. 351 p.

Schaefer H.-E. Nanoscience: The science of the small in physics, engineering, chemistry, biology and medicine / H.-E. Schaefer. Berlin : Heidelberg, 2010, 763 p.

Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы : учеб. пособие / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. М. : Академия, 2005. 192 с.

Валиев Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства : учеб. / Р. З. Валиев, И. В. Александров. М. : Академкнига, 2007. 398 с.

Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии : учебник / А. И. Гусев. М. : Физматлит, 2005. 416 с.

Лякишев Н. П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н. П. Лякишев, М. И. Алымов // Российские нанотехнологии. 2006. № 1–2. С. 71–81.

Нанотехнологии и наноматериалы : учеб. пособие / Н. А. Азаренков, А. А. Веревкин, Г. П. Ковтун, С. В. Литовченко. Харьков : Нац. науч. центр «Харьковский физико-технический институт», 2009. 69 с.

Рамбиди Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий : учеб. / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. 456 с.

Рыжонков Д. И. Наноматериалы : учеб. пособие // Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.

Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии : учеб. пособие / В. В. Старостин. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 431 с.

Суздаев И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов : учеб. / И. П. Суздаев. М. : ЛИБРОКОМ, 2009. 592 с.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Методы синтеза наночастиц и нанопорошков	8
1.1. Конденсация паров и газофазный синтез	8
1.2. Плазмохимический синтез	17
1.3. Осаждение из коллоидных растворов	26
1.4. Химическая конденсация	34
1.5. Пиролиз	35
1.6. Механохимический синтез	39
1.7. Дезинтеграция.....	47
1.8. Детонационный синтез.....	53
1.9. Электровзрыв	57
1.10. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	59
1.11. Термоциклирование вблизи температуры структурных фазовых переходов	60
Глава 2. Получение компактных двумерных и трехмерных наноматериалов	67
2.1. Компактирование нанопорошков	67
2.2. Нанокерамика.....	78
2.3. Осаждение и напыление на подложку	81
2.4. Гетероструктуры	103
2.5. Кристаллизация аморфных сплавов	112
2.6. Магнитные наноматериалы	116
2.7. Интенсивная пластическая деформация.....	120
2.8. Конструкционные наноматериалы	127
Заключение.....	132
Библиографический список	134



РЕМПЕЛЬ АНДРЕЙ АНДРЕЕВИЧ

профессор, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией нестехиометрических соединений Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, профессор кафедры ФМПК ФТИ УрФУ. Область научных интересов: физическая химия наноматериалов, методы получения и аттестации наноматериалов, структура наноматериалов, размерные эффекты в наноматериалах, теория фазовых переходов и эффекты атомно-вакансионного упорядочения в сильно нестехиометрических соединениях, структурные вакансии и дефекты в твердом теле



ВАЛЕЕВА АЛЬБИНА АХМЕТОВНА

доцент, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, доцент кафедры ФМПК ФТИ УрФУ.

Область научных интересов: методы синтеза и аттестации наноматериалов, нестехиометрические наноксиды, двойная дефектность в оксидах переходных материалов, структурные вакансии, влияние упорядочения вакансий на физические свойства материалов, магнитная восприимчивость, аннигиляция позитронов в структурных вакансиях