

А. И.Гусев ,А. А.Ремпель

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



А. И.Гусев ,А. А.Ремпель

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



МОСКВА ■ ФИЗМАТЛИТ ■ 2000

УДК 539.21;
541.182;548.4;
548.7
ББК 22.37
Г-96



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований, проект № 00-02-30012.

А. И. Гусев, А. А. Ремпель. **Нанокристаллические материалы.** М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. – 224с. – ISBN 5-9221-0075-0.

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

Для специалистов в области физики твердого тела, физической химии и химии твердого тела, материаловедения, для студентов и аспирантов соответствующих специальностей. Табл. 5. Илл. 60. Библиогр. 742 назв.

Ответственный редактор профессор доктор химических наук А. Л. Ивановский.

Рецензент доктор физико-математических наук И. И. Ляпилин.

A. I. Gusev, A. A. Rempel. *Nanocrystalline Materials.* Moscow: Nauka, 2000.

For the first time a systematic description of the modern state of investigations of nanocrystalline materials is presented. The experimental results in the study of the nanocrystalline state effect on the microstructure, mechanical, thermophysical, optical and magnetic properties of solids are surveyed. The main methods for preparing isolated nanoparticles, ultrafine powders and compacted nanostructured materials are presented. Size effects in isolated nanoparticles and compacted nanocrystalline materials are discussed in detail. It is shown that the interfaces had an important part in the formation of structure and properties of compacted nanomaterials. Model concepts explaining structural features and anomalous properties of nanocrystalline solids are analyzed. Designed for specialists concerned with solid state physics, physical chemistry, solid state chemistry and material science, as well as for advanced students and postgraduate students of these specialities. 5 Tables, 60 Figures, 742 Bibliography References.

ISBN 5-9221-0075-0

©А.И. Гусев, А.А. Ремпель 2000

©ФИЗМАТЛИТ 2000

Оглавление

Предисловие редактора	5
Введение	9
1 Методы синтеза нанокристаллических порошков	19
1.1. Газофазный синтез (конденсация паров)	19
1.2. Плазмохимический синтез	24
1.3. Осаждение из коллоидных растворов	33
1.4. Термическое разложение и восстановление	36
1.5. Механосинтез	38
1.6. Детонационный синтез и электровзрыв	46
1.7. Упорядочение нестехиометрических соединений как метод создания наноструктуры	53
2 Получение компактных нанокристаллических материалов	64
2.1. Компактирование порошков	64
2.2. Осаждение на подложку	69
2.3. Кристаллизация аморфных сплавов	71
2.4. Интенсивная пластическая деформация	74
3 Свойства изолированных наночастиц и нанокристаллических порошков	79
3.1. Структурные и фазовые превращения	79
3.2. Параметр решетки	88
3.3. Фононный спектр и теплоемкость	94
3.4. Магнитные свойства	105
3.5. Оптические свойства	123

4	Микроструктура компактных нанокристаллических материалов	130
4.1.	Границы раздела в компактированных наноматериалах	130
4.2.	Особенности структуры субмикросталлических металлов	140
5	Влияние размера зерен и границ раздела на свойства компактных наноматериалов	148
5.1.	Аномалии механического поведения	148
5.2.	Теплофизические и электрические свойства	161
5.3.	Магнитные свойства	170
6	Наноструктура неупорядоченных систем	183
Заключение		190
	Список литературы	193

Предисловие редактора

Предлагаемая вниманию читателя монография А. И. Гусева и А. А. Ремпель посвящена одной из самых актуальных современных научных проблем, лежащей на стыке материаловедения, физики и химии твердого тела, — нанокристаллическому состоянию вещества. Это обновленное и дополненное переиздание монографии А. И. Гусева "Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства" (Екатеринбург: УрО РАН, 1998) — первого в отечественной и мировой литературе обобщения экспериментальных результатов и теоретических представлений о строении и свойствах не только дисперсного, но и компактного твердого тела с нанометровым размером частиц, зерен, кристаллитов или других элементов микроструктуры. Монография вызвала большой интерес, очень быстро разошлась и стала библиографической редкостью не только для читателей, но и для большинства научно-технических библиотек. Можно ожидать, что инициатива РФФИ по переизданию монографии в ее новом, расширенном варианте даст возможность познакомиться с ней более широкому кругу исследователей и инженеров, занимающихся получением и применением нанокристаллических материалов.

А. И. Гусев и А. А. Ремпель широко известны отечественному и зарубежному читателю как специалисты по нестехиометрии соединений внедрения и по атомно-вакансионному упорядочению в них. Они являются авторами посвященных этим явлениям фундаментальных монографий и обзоров в журналах "Успехи физических наук", "Успехи химии", "Physica Status Solidi". В последнее десятилетие они активно занимаются проблемой нанокристаллического состояния твердого тела.

До сих пор основная масса научной информации по нанокристаллическому состоянию вещества публиковалась в различных научных журналах и в материалах конференций. Авторы монографии взяли на себя нелегкий труд познакомить заинтересованного читателя с сотнями оригинальных исследований по нанокристаллическому состоянию, сгруппировать их по изучаемым материалам и свойствам, выявить общее и частное в результатах этих работ, заострить внимание на самых интересных и практически важных эффектах наносостояния.

Особые строение и свойства малых атомных агрегаций представляют значительный научный и прикладной интерес, так как являются промежуточными между строением и свойствами

изолированных атомов и массивного (объемного) твердого тела. Однако вопрос о том, как быстро нарастает и на каком этапе объединения атомов завершается формирование того или иного свойства массивного кристалла, до сих пор не решен. Не вполне ясно, каковы и как могут быть разделены вклады поверхностных (связанных с границами раздела) и объемных (связанных с размером частиц) эффектов в свойства наноматериалов.

Длительное время исследования в этом направлении проводились на изолированных кластерах, содержащих от двух атомов до нескольких сотен, малых частицах с размером более 1 нм и ультрадисперсных порошках. Переход от свойств изолированных наночастиц к свойствам массивных кристаллических веществ оставался белым пятном, так как отсутствовало промежуточное звено — компактное твердое тело с зернами нанометрового размера. Лишь после 1985 года, когда были созданы методы получения компактных нанокристаллических веществ, началось интенсивное заполнение отмеченного пробела в знаниях о твердом теле.

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

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Заметим, что термин "нанотехнология" относится к размерам именно структурных элементов.

В содержании монографии авторы постарались учесть как чисто научный, фундаментальный интерес к проблеме наносостояния как особого неравновесного состояния вещества, так и прикладные аспекты этой проблемы, существенно важные для

материаловедения и практического применения наноматериалов.

Монография состоит из введения, шести глав и заключения. Введение содержит краткое описание реально существующих и возможных областей применения различных нанокристаллических материалов и наноструктурных устройств.

Первая глава посвящена методам получения нанокристаллических частиц и порошков, начиная от наиболее известных методов испарения и конденсации, осаждения из коллоидных растворов и заканчивая довольно экзотическими ударно-волновым (детонационным) и электровзрывным методами. Специфичность синтеза наночастиц двумя последними методами состоит в том, что он протекает в течение нескольких микросекунд при непрерывно изменяющихся температуре и давлении, т.е. в динамических условиях, когда наиболее существенная роль принадлежит кинетике образования и роста зародышей кристаллической фазы. Особое внимание уделено обсуждению получения нанокристаллических карбидов титана и ванадия методом механохимии (ball-milling) и принципиально новым методом атомно-вакансионного упорядочения. Это не удивительно, так как карбиды переходных металлов являются основным объектом научных интересов авторов монографии.

Во второй главе рассмотрены методы получения компактных наноматериалов. Все эти методы, исключая осаждение на подложку, возникли в самое недавнее время и еще мало известны научной общественности, поэтому содержание второй главы для большинства читателей будет новым и полезным. Следует заметить, что в обзорной и монографической научной литературе можно найти описание каждого из рассмотренных в первой и второй главах методов получения дисперсных или компактных нанокристаллических материалов, однако впервые все они объединены и проанализированы с единой точки зрения.

В третьей главе речь идет об особенностях структуры и свойств изолированных наночастиц и нанопорошков. Кратко рассмотрен традиционный вопрос об особенностях плавления наночастиц. Основное внимание уделено размерным эффектам, наблюдаемым на таких фундаментальных характеристиках твердого тела как параметры кристаллической решетки, распределение собственных колебаний атомов и теплоемкость. Представляет интерес раздел о магнитных свойствах наночастиц и, в частности, о суперпарамагнетизме наночастиц ферромагнетиков.

Четвертая глава посвящена очень важному вопросу о роли межзеренных границ в компактных наноматериалах, о дефектах границ раздела, о релаксации неравновесного состояния, в котором находятся компактные наноматериалы сразу после получения. Отдельно обсуждены особенности структуры субмикросталлических материалов, получаемых с помощью интенсивной пластической деформации.

В пятой главе рассмотрено влияние размера зерен и границ раздела на механические, теплофизические, электрические и магнитные свойства компактных наноматериалов, включая нанокристаллические и квазинанокристаллические сплавы, получаемые кристаллизацией из аморфного состояния.

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

Предлагаемая вниманию читателя монография богата по фактическому содержанию и в предельно концентрированном виде включает в себя большую часть принципиально важной информации о нанокристаллическом состоянии твердого тела. При ее написании авторы использовали большое число оригинальных исследований, начиная с 1833 (!) года и вплоть до 1998 года включительно. При этом следует отметить, что более 80% всех ссылок дано на работы, выполненные после 1988 года. Таким образом, данная монография действительно отражает современное состояние исследований нанокристаллического состояния и является существенным вкладом в науку о твердом теле. Она будет полезна и интересна для широкого круга специалистов в области физики конденсированного состояния, химии твердого тела и материаловедения.

А. Л. Ивановский

Введение

Проблема получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов, соединений и сверхмелкозернистых материалов из них, предназначенных для различных областей техники, давно обсуждается в литературе. В последнее десятилетие интерес к этой теме существенно возрос, так как обнаружилось (в первую очередь, на металлах), что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств [1–15]. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм. Изучение свойств сверхмелкозернистых материалов требует учета не только их состава и структуры, но и дисперсности. Поликристаллические сверхмелкозернистые материалы со средним размером зерен от 100–150 до 40 нм называют обычно субмикроструктурными, а со средним размером зерен менее 40 нм — нанокристаллическими.

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

Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы. Нитевидные монокристаллы (усы) и поликристаллы (волокна) обладают очень высокой прочностью — например, усы графита имеют прочность примерно 24,5 ГПа — это в 10 раз выше, чем прочность стальной проволоки. Благодаря этому они используются в качестве наполнителей легких композиционных материалов аэрокосмического применения.

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

Очень важная и широкая область давнего и успешного применения малых частиц металлов, сплавов и полупроводников — катализ химических реакций. Гетерогенный катализ с помощью

высокоэффективных катализаторов из тонкодисперсных порошков или керамики с зернами нанометрового размера — самостоятельный и очень обширный раздел физической химии. Разнообразным вопросам катализа посвящены сотни книг и обзоров, десятки тысяч статей. Глубокое обсуждение проблем катализа на малых частицах как по содержанию, так и по объему выходит за рамки данной книги, поэтому кратко отметим лишь некоторые общие положения, относящиеся к каталитической активности малых частиц.

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

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

ный эффект, имеющий геометрический источник, также приводит к изменению каталитических свойств.

Геометрический эффект катализа связан с соотношением числа атомов, расположенных на поверхности (на гранях), на ребрах и вершинах малой частицы и имеющих различную координацию. Если наиболее каталитически активны атомы в малой координации, тогда каталитическая активность растет с уменьшением размера частиц. В другом случае, если каталитически активны атомы, расположенные на гранях и имеющие более высокую координацию в сравнении с атомами вершин и ребер, то повышение скорости катализируемой реакции будут обеспечивать более крупные частицы.

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

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

Обычно наночастицы проявляют каталитическую активность в очень узком диапазоне размеров. Например, родиевые катализаторы, получаемые разложением кластеров $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, закрепленных на поверхности дисперсного кремнезема, катализируют реакцию гидрирования бензола только при размере частиц 1,5–1,8 нм, т.е. фактически по отношению к этой реакции каталитически активны лишь частицы Rh_{12} . Высокая селективность каталитической активности характерна и для наночастиц таких распространенных катализаторов как палладий и платина. Так, исследования гидрогенизации этилена при температуре 520 К и

давлении водорода 1 атм с использованием в качестве катализатора платины Pt, осажденной на SiO_2 или Al_2O_3 , обнаружили отчетливый максимум скорости реакции, соответствующий размеру наночастиц платины около 0,6 нм. Столь высокая чувствительность каталитической активности к размеру малых частиц подчеркивает важность развития селективных методов получения наночастиц с точностью до 1–2 атомов. Очень узкое распределение наночастиц по размерам нужно не только для катализа, но и для микроэлектроники.

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

Детальный анализ влияния размеров малых частиц металлов и сплавов, осажденных на носитель, можно найти в обзоре [16], а также в обзорах [17,18], посвященных катализу с использованием металлических сплавов и палладия.

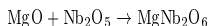
Катализ на малых металлических частицах можно рассматривать как проявление химического размерного эффекта. Так, в реакции гидрирования бензола, с использованием в качестве катализатора полученных разложением металлоорганических комплексов наночастиц никеля или палладия на подложке SiO_2 , с уменьшением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

Резкое изменение скорости реакции гидрогенизации циклопентана и метилциклопентана, отнесенной к одному поверхностному атому металла-катализатора, наблюдается при использо-

вании наночастиц Pt, Ir, Pd, Rh, нанесенных на стекло, SiO₂ или Al₂O₃, когда доля поверхностных атомов в частице металла-катализатора приближается к единице [16].

Как химический размерный эффект можно рассматривать также сдвиг энергии связи $3d_{5/2}$ внутреннего уровня Pd в зависимости от размера частиц палладия [16,18]. Для частиц Pd размером более 4–5 нм энергия связи $3d_{5/2}$ -уровня равна приблизительно 335 эВ, т.е. значению, характерному для объемного палладия. Уменьшение размера наночастиц Pd от 4 до 1 нм сопровождается (независимо от того, является ли материал подложки проводником (углерод) или изолятором (SiO₂, Al₂O₃, цеолиты)) ростом энергии связи $3d_{5/2}$ -уровня. Наиболее вероятной причиной положительного сдвига является размерная зависимость электронной структуры палладия, а именно — уменьшение числа валентных d -электронов. Аналогичный сдвиг энергии связи $4f_{7/2}$ -внутреннего уровня наблюдается на наночастицах платины [16].

Проявлением химического размерного эффекта является также повышение химической активности, наблюдаемое в тонкопленочных гетероструктурах. Например, в двухслойных оксидных гетероструктурах MgO/Nb₂O₅ реакции типа



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

Наночастицы и нанослои широко применяются в производстве современных микроэлектронных устройств. Примером могут служить слоисто-неоднородные наноструктуры — сверхрешетки, в которых чередуются твердые сверхтонкие слои (толщиной от нескольких до ста параметров кристаллической решетки или 1–50 нм) двух различных веществ — например, оксидов. Такая структура представляет собой кристалл, в котором наряду с обычной решеткой из периодически расположенных атомов, существует сверхрешетка из повторяющихся слоев разного состава. Благодаря тому, что толщина нанослоя сравнима с дебройлевской длиной волны электрона, в сверхрешетках на электронных свойствах реализуется квантовый размерный эффект. Использование эффекта размерного квантования в таких наноструктурах позволяет создавать электронные устройства с повышенными быстродействием и информационной емкостью. Простейшим электронным устройством такого типа является,

например, двухбарьерный диод $\text{AlAs}/\text{GaAs}/\text{AlAs}$, состоящий из слоя арсенида галлия толщиной 4–6 нм, расположенного между двумя слоями арсенида алюминия AlAs толщиной 1,5–2,5 нм. В рентгеновской и ультрафиолетовой оптике применяются специальные зеркала с многослойными покрытиями из чередующихся тонких слоев элементов с большой и малой плотностью — например, вольфрама и углерода или молибдена и углерода; каждая пара слоев имеет толщину около 1 нм, причем слои должны быть гладкими на атомарном уровне. 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.

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

Малый размер зерен обуславливает большую развитость и протяженность межзеренных границ раздела, которые при размере зерна от 100 до 10 нм содержат от 10 до 50 % атомов нанокристаллического твердого тела. Кроме того, сами зерна могут иметь различные атомные дефекты — например, вакансии или их комплексы, дисклинации и дислокации, количество

и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах размером 5–10 мкм и более. Наконец, если размеры твердого тела по одному, двум или трем направлениям соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими размерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны и т.д.), то на соответствующих свойствах будут наблюдаться размерные эффекты. Таким образом, в самом широком смысле слова под размерными эффектами следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие собственно изменения размера частиц и одновременного возрастания доли поверхностного вклада в общие свойства системы. Благодаря отмеченным особенностям строения, нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине в настоящее время уменьшение размера зерен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твердого тела. Действительно, имеются сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков (температуру Кюри, коэрцитивную силу, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков, о появлении эффектов памяти на упругих свойствах металлов и существенном изменении их теплоемкости и твердости, об изменении оптических и люминесцентных характеристик полупроводников, о появлении пластичности боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии являются достаточно хрупкими. Сочетание в нанокристаллических материалах высокой твердости с пластичностью обычно объясняют затруднениями в активации источников дислокации из-за малых размеров кристаллитов, с одной стороны, и наличием зернограничной диффузионной ползучести, с другой стороны [13]. Наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на 5–6 порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллах, однако механизмы диффузионных процессов в нанокристаллических веществах поняты далеко не полностью, и в литературе по этому поводу имеются противоположные объяснения. До сих пор остается дискуссионным вопрос о микроструктуре нанокристаллов, т.е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объемов на свойства нанокристаллов.

Обычно, когда речь идет о неравновесном метастабильном состоянии, предполагается, что в соответствие ему можно поста-

вить некоторое реально существующее равновесное состояние — например, метастабильному стеклообразному (аморфному) состоянию соответствует равновесное жидкое состояние (расплав). Особенность нанокристаллического состояния, по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества, заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре и развитости границ равновесного состояния.

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

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

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

свойства непрерывной и гладкой или же она имеет скачки, изломы и другие особенности. К сожалению, пока реально такой эксперимент осуществить невозможно.

В механике сплошных сред успешно развивается рассмотрение нанокристаллического твердого тела как ансамбля взаимодействующих зернограницных дефектов. Этот подход наиболее полезен при изучении компактных наноматериалов. Например, для анализа симметричных свойств поликристаллов при изменении характерных масштабов структурной гетерогенности, т. е. размеров зерен, в [19] используется теория калибровочных полей [20,21], развитая для описания структурных и физических свойств материалов с дефектами. Согласно [19], при уменьшении размеров зерен наблюдается топологический переход от уединенных волн ориентационно-сдвиговой неустойчивости, характерных для обычного поликристаллического состояния, к пространственно-периодическим структурам дефектов, формирование которых непосредственно обуславливает переход в нанокристаллическое состояние. Такой топологический переход в ансамбле зернограницных дефектов сопровождается резким изменением характеристик связности и показателей скейлинга.

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

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

Наиболее свежими по фактическому содержанию являются четвертая и пятая главы, в которых анализируются структура и свойства компактных наноматериалов. Почти все описанные в них результаты получены после 1988 года. Подавляющее большинство исследований компактных нанокристаллических материалов так или иначе сосредоточено вокруг нескольких проблем. Одной из них является проблема микроструктуры компактных наноматериалов и ее стабильности, состояния межзеренных границ и их релаксации; непосредственное изучение микроструктуры проводится различными электронно-микроскопическими, дифракционными и спектроскопическими методами. К этим исследованиям достаточно близки работы по изучению структуры компактных наноматериалов косвенными методами (изучение фоновых спектров, калориметрия, исследования температурных зависимостей микротвердости, модулей упругости, электрокинетических свойств). Ожидается, что компактные наноматериалы найдут наибольшее применение как конструкционные и функциональные материалы новых технологий и как магнитные материалы, поэтому в пятой главе особое внимание уделено механическим и магнитным свойствам компактных наноматериалов. Последовательное обсуждение структуры и свойств изолированных наночастиц и компактных наноматериалов должно составить единое представление о современном состоянии исследований этого особого состояния вещества, выявить между изолированными наночастицами и компактными наноматериалами общее и особенное.

В монографии наряду с литературными данными обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований нанокристаллических материалов, выполненных авторами и поддержанных грантом 99-03-32208а Российского фонда фундаментальных исследований.

Глава 1

Методы синтеза нанокристаллических порошков

1.1. Газофазный синтез (конденсация паров)

Изолированные наночастицы обычно получают испарением металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. Это самый простой способ получения нанокристаллических порошков. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют сегрегации (кластеры).

Первые работы в этом направлении были выполнены в 1912 году [1,2]. Изучение испарения Zn, Cd, Se и As в вакууме, а также в водороде, азоте и углекислом газе показало, что размер получаемых частиц зависит от давления и атомного веса газа. Авторы [3] испаряли золото с нагретой вольфрамовой нити и при давлении азота 0,3 мм рт.ст. (40 Па) получили в конденсате сферические частицы диаметром от 1,5 до 10 нм. Они обнаружили, что размер частиц зависит от давления газа и, в меньшей степени, от скорости испарения. Конденсация паров алюминия в H_2 , He и Ar при различном давлении газов позволила получить частицы размером от 100 до 20 нм [4]. Позднее методом совместной конденсации паров металлов в Ar и He удалось получить высокодисперсные сплавы Au-Cu и Fe-Cu, образованные сферическими частицами диаметром 16–50 нм [5,6]. Вариантом конденсации пара металла в газовой атмосфере является предложенный еще в XIX веке метод диспергирования металла с помощью электрической дуги в жидкости и последующей конденсации металлического пара в парах жидкости [7]; позднее этот метод был усовершенствован авторами [8–10]. Первый

обширный обзор [11], посвященный детальному обсуждению метода конденсации и образованию высокодисперсных частиц металлов путем конденсации металлического пара, появился в 1969 году. Некоторые теоретические особенности конденсации в перенасыщенном паре, которая протекает через образование и рост зародышей (кластеров), рассмотрены в обзоре [12].

Получаемые испарением и конденсацией нанокристаллические частицы размером ≤ 20 нм имеют сферическую форму, а более крупные частицы могут быть огранены. Распределение нанокристаллов по размерам является логарифмически нормальным и описывается функцией

$$F(d) = (\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g)^{-1} \exp[-(\ln d - \ln d_g)^2 / 2 \ln^2 \sigma_g], \quad (1.1)$$

где d — диаметр частицы; d_g — средний геометрический диаметр; σ_g — дисперсия; $\ln \sigma_g = \{\sum [n_i (\ln d_i - \ln d_g)^2] / \sum n_i\}^{1/2}$. Анализ показывает, что большинство распределений наночастиц металлов, полученных методом испарения и конденсации, описывается формулой (1.1) со значениями $\sigma_g = 1, 4 \pm 0, 2$. В изолированных нанокристаллах нет дислокации, но могут возникать дисклинации, энергетически более выгодные в очень малых кристаллах [13].

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

Испарение металла может происходить из тигля, или же металл поступает в зону нагрева и испарения в виде проволоки, в виде впрыскиваемого металлического порошка или в струе жидкости. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным излучением, электронно-лучевым нагревом. Испарение и конденсация могут происходить в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в том числе в струе плазмы.

Конденсация парогазовой смеси с температурой 5000–10000 К может происходить при ее поступлении в камеру с большими сечением и объемом, заполненную холодным инертным газом; охлаждение будет происходить как за счет расширения, так и благодаря контакту с холодной инертной атмосферой. Существуют установки, в которых в камеру конденсации коаксиально

поступают две струи — парогазовая смесь подается вдоль оси, а по ее периферии поступает кольцевая струя холодного инертного газа. В результате турбулентного смешивания температура паров металла понижается, увеличивается пересыщение, и происходит быстрая конденсация. Благоприятные условия конденсации металлических паров создаются при адиабатическом расширении в сопле Лавали, когда в результате быстрого расширения создается высокий градиент температуры и происходит почти мгновенная конденсация пара.

Самостоятельной задачей является собирание полученного конденсацией нанокристаллического порошка, так как его отдельные частицы настолько малы, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаясь под действием силы тяжести. Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры и центробежное осаждение; в некоторых случаях применяется улавливание жидкой пленкой.

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

1. Образование наночастиц происходит при охлаждении пара в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа; внутренняя граница зоны конденсации находится вблизи испарителя, а ее внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда; при давлении, равном нескольким сотням Па, внешняя граница зоны конденсации находится внутри реакционной камеры диаметром, не меньшим 0,1 м, и в процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа.
2. При увеличении давления газа до нескольких сотен Па средний размер частиц сначала быстро увеличивается, а затем медленно приближается к предельному значению в области давлений более 2500 Па.
3. При одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т.е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз.

В зависимости от условий испарения металла (давление газа, расположение и температура подложки) его конденсация может происходить как в объеме, так и на поверхности реакционной