



# ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ  
ПОЛУЧЕНИЯ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ  
И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**



**НОВОСИБИРСК  
2 0 1 7**

# Учебники НГТУ

---

Серия основана в 2001 году



УДК 620.3 : 539.22(075.8)

П 845

Коллектив авторов:

*В.А. Батаев, В.Г. Буров, И.А. Батаев, Е.А. Дробяз, С.В. Веселов*

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор, вед. научн. сотр. Института химии  
твёрдого тела и механохимии СО РАН *М.А. Корчагин*,  
д-р физ.-мат. наук, доцент, вед. научн. сотр. Института  
гидродинамики СО РАН имени М.А. Лаврентьева *А.А. Штерцер*

**П 845 Процессы и технологии получения наноразмерных порошков и наноструктурированных материалов : учебное пособие / В.А. Батаев, В.Г. Буров, И.А. Батаев, Е.А. Дробяз, С.В. Веселов. – Новосибирск : Из-во НГТУ, 2017. – 283 с. (Серия «Учебники НГТУ».)**

ISBN 978-5-7782-3387-4

Рассмотрены современные представления о физико-химических основах получения наноразмерных порошков и наноструктурированных материалов, дано описание процессов получения наноматериалов. Представлены результаты исследований в области технологий формирования машиностроительных материалов с наноструктурными фазами, их физико-механических и функциональных свойств. Пособие содержит материалы для самостоятельной работы студентов при изучении учебных дисциплин, посвященных изучению процессов получения порошков и наноматериалов, а также изучению их функциональных свойств.

Адресовано студентам, обучающимся по направлениям 22.04.01 – Материаловедение и технологии материалов и 28.03.02 – Нанотехнологии.

УДК 620.3 : 539.22(075.8)

ISBN 978-5-7782-3387-4

© Коллектив авторов, 2017

© Новосибирский государственный  
технический университет, 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	9
<b>Глава 1. Основные термины и определения .....</b>	<b>11</b>
Вопросы для самоконтроля .....	25
<b>Глава 2. Методы исследования наноматериалов .....</b>	<b>27</b>
2.1. Зондовые методы исследования объектов и материалов.....	30
2.1.1. Туннельная микроскопия.....	31
2.1.2. Атомно-силовая микроскопия.....	40
2.1.3. Электросиловая и магнитно-силовая микроскопия .....	49
2.1.4. Наноиндентирование.....	51
2.1.5. Зондовые методы манипулирования молекулами и атомами.....	59
2.1.6. Ближнепольная оптическая микроскопия .....	61
2.2. Электронно-лучевые методы.....	66
2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия .....	66
2.2.2. Растровая электронная микроскопия.....	70
2.3. Ионная микроскопия .....	73
2.4. Рентгеновская микроскопия .....	74
2.5. Рентгеновская, $\gamma$ -, электронная и нейтронная дифрактометрия .....	75
2.6. Спектрометрия .....	79
2.7. Интерферометрия .....	81
2.8. Проблемы нанометрологии, артефакты, эталоны .....	82
Вопросы для самоконтроля .....	83
<b>Глава 3. Физико-химические основы получения наноразмерных         порошков и наноструктурированных материалов.....</b>	<b>85</b>
3.1. Размерные эффекты и их роль в процессах синтеза наноструктурированных материалов .....	87



3.2. Самоорганизация и взаимодействие в наноразмерных и наноструктурированных материалах .....	89
3.2.1. Зарождение и рост кристаллов .....	91
3.2.2. Испарение и конденсация .....	93
3.2.3. Термическое разложение .....	94
3.2.4. Супрамолекулярная химия .....	95
3.2.5. Синтез в коллоидных системах .....	96
3.2.6. Сверхкритическое состояние веществ .....	97
Вопросы для самоконтроля .....	99
<b>Глава 4. Процессы изготовления наноразмерных порошков .....</b>	<b>101</b>
4.1. Химический синтез наночастиц и их получение в коллоидных системах .....	102
4.2. Темплатный синтез наноразмерных порошковых материалов .....	106
4.3. Методы испарения и конденсации .....	107
4.3.1. Плазмохимический синтез кристаллических нанопорошков .....	116
4.3.2. Электрический взрыв металлических материалов .....	117
4.4. Детонационный синтез наноразмерных материалов .....	120
4.5. Получение нанопорошков методом термического разложения соединений .....	121
4.6. Получение нанопорошков методами восстановления .....	122
4.7. Электрохимический метод получения наночастиц .....	123
4.8. Механическое измельчение и механохимический синтез .....	123
4.9. Химическая активность нанопорошков и их влияние на живые организмы .....	129
Вопросы для самоконтроля .....	131
<b>Глава 5. Процессы формирования консолидированных наноструктурированных материалов .....</b>	<b>133</b>
5.1. Модифицирование расплавов наноразмерными инокуляторами .....	137
5.1.1. Модифицирование металлокерамических твердых сплавов наноразмерными частицами карбида вольфрама .....	140
5.1.2. Модифицирование полимерных и металлических материалов углеродными нанотрубками .....	141



5.2. Консолидация наночастиц .....	144
5.3. Процессы изготовления наноструктурированной керамики .....	149
5.4. Формирование полупроводниковых полимерных пленочных материалов с наноразмерными частицами, выполняющими роль акцепторов .....	151
5.5. Электроискровое плазменное спекание наноструктуриро- ванных слоистых композиционных материалов .....	153
5.6. Процессы формирования нанопористых материалов .....	155
5.7. Процессы формирования наноструктурированных пленок и покрытий .....	158
5.8. Процессы формирования наноструктур в аморфных сплавах ....	161
5.9. Процессы деформационного формирования наноструктур .....	162
5.9.1. Интенсивная пластическая деформация кручением .....	164
5.9.2. Равноканальное угловое прессование .....	165
5.9.3. Винтовое прессование .....	170
5.9.4. Аккумулируемая прокатка соединением .....	170
5.9.5. Мультиосевая деформация .....	170
5.9.6. Деформация по схеме знакопеременного изгиба .....	172
5.9.7. Импульсное пластическое деформирование поверхностных слоев материалов .....	172
5.9.8. Формирование наноструктур при сварке взрывом .....	179
Вопросы для самоконтроля .....	182
<b>Глава 6. Физико-механические и функциональные свойства     наноструктурированных материалов .....</b>	<b>183</b>
6.1. Поверхности раздела в наноструктурированных материалах .....	184
6.1.1. Состояние границ зерен в нанокристаллических материалах .....	186
6.1.2. Дислокации в нанокристаллических материалах .....	188
6.2. Диффузионные процессы в наноматериалах .....	189
6.3. Неравновесное состояние наноматериалов .....	192
6.4. Физические свойства наноматериалов .....	194
6.5. Механические свойства .....	198
Вопросы для самоконтроля .....	214
<b>Глава 7. Углеродные наноматериалы .....</b>	<b>215</b>
7.1. Фуллерены и углеродные луковичи .....	215



---

7.2. Углеродные нанотрубки и графены.....	220
7.2.1. Получение углеродных нанотрубок.....	222
7.2.2. Строение графена и углеродных нанотрубок .....	227
7.2.3. Углеродная наноэлектроника .....	235
7.2.4. Заполнение углеродных наночастиц инородными материалами.....	242
7.3. Неорганические наноструктуры .....	248
7.4. Графен.....	251
7.5. Области применения углеродных наноматериалов.....	252
Вопросы для самоконтроля .....	255
<b>Глава 8. Влияние нанотехнологий и наноматериалов на человека и окружающую среду .....</b>	<b>257</b>
Вопросы для самоконтроля.....	261
Заключение .....	262
Библиографический список .....	264



## ВВЕДЕНИЕ

**Н**а всех этапах развития общества люди стремились к созданию новых методов изучения объектов в масштабных рамках, выходящих за пределы простого наблюдения, с использованием подаренных ему природой органов зрения, слуха, обоняния, осязания и вкуса. В двадцатом столетии человечеству удалось в результате упорного труда создать новейшие инструменты, позволяющие получать наглядную информацию как о структуре и строении макромира, так и о структуре и свойствах материалов на уровне субмикронных размеров. К таким инструментам следует отнести прежде всего компьютерную технику, оснащенную программным обеспечением, поддержанным мощным математическим аппаратом. Большую роль в создании систем изучения макро- и микромира играют знания о видимых и невидимых человеческим глазом электромагнитных излучениях и их взаимодействиях с веществами, о волновых процессах. Сложно переоценить достижения в области создания микромеханических устройств. Эти и другие достижения науки дали основание для выделения нового направления научно-практической деятельности человека – наноинженерии. Все промышленно развитые страны имеют программы государственной поддержки исследований в области научных исследований и практической реализации их результатов по конструированию, изготовлению и применению объектов или структур, созданных методами нанотехнологий. С 2001 г. в США реализуется национальная инициатива в области нанотехнологий, которая предусматривает государственную поддержку разработки технологий формирования материалов с размерами структурных компонентов, обеспечивающими новые, зачастую уникальные свойства. В России принята федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры нанотехнологий», которая реализуется с 2006 г. под управлением специально созданной государственной структуры «Российская корпорация нанотехнологий». В марте 2011 г. на базе корпорации создано государственное акционерное общество «РОСНАНО», задача которого – содействие реализации государственной политики по развитию nanoиндустрии. Задача, которую решает РОСНАНО, заключается в инвестировании перспективных с позиций финансовой эффективности проектов по созданию новых производств в области электроники и оптоэлектроники, телекоммуникаций, здравоохранения и биотехнологий, металлургии и металлообработки, энергетики, машино- и приборостроения, строительных и промышленных материалов, химии и нефтехимии.

Что же, собственно, такое нанотехнологии и что они могут дать человечеству? Почему «нано», если мы знаем, что мир состоит из атомов, имеющих размеры значительно меньше одного нанометра ( $10^{-9}$  м)? Может, надо достигать цели путем оперирования атомами? Конечно же,



оперировать отдельными атомами, создавая новые структуры и свойства, очень перспективное направление. Именно атомы имеют свойства, которые, с одной стороны, определяют свойства создаваемых консолидированных материалов, с другой – свойства атомов значительно отличаются от свойств этих материалов. Однако надо отметить, что на сегодняшний день отсутствует реальная возможность оперировать атомами в производственных масштабах. Появление новых средств исследования и оперирования структурами, состоящими из групп атомов или молекул, имеющих размеры в пределах меньших 100 нм, и обладающими особыми свойствами, которые отличаются от свойств консолидированных материалов, позволяет нам разрабатывать **технологии** создания этих структур – **нанотехнологии**.

В настоящее время наноматериаловедческое научное направление является одним из наиболее динамично развивающихся. Практически все промышленно развитые страны ориентированы на формирование рынка нанотехнологий. Ежегодно по проблемам, связанным с получением наноматериалов, их изучением и производством, проводятся десятки международных конференций. Несколько десятков новых журналов, организованных после 1952 г., отражают наиболее актуальную тематику современного наноматериаловедения. Представителями научного сообщества опубликованы десятки тысяч работ по различным проблемам наноматериаловедения и наноиндустрии. В России также проводятся многочисленные исследования, которые опубликованы в виде монографий, научных статей, учебных пособий [1–26].

Ожидаемый экономический эффект от внедрения результатов научно-исследовательских работ очень значителен, в связи с чем идет поиск сфер их практического применения. С развитием наноматериаловедения и нанотехнологий связывают возможность создания приборов нового поколения. Речь идет о продукции как гражданского, так и оборонного назначения. По данным информационного агентства FINMARKET (finmarket.ru от 01.12.2016), объем производства наноиндустрии России в 2016 г. составляет около 1,3 трлн руб., в 2015 г. – оценивался в 1,263 трлн руб. В то время как по оценкам экспертов Евразийской экономической комиссии, мировой рынок конечных товаров и продукции, содержащих наноматериалы и нанокomпоненты, уже составлял более одного триллиона долларов США.

Как отмечено выше, появление наноинженерии и нанотехнологий в качестве самостоятельных областей научной и инженерной деятельности связано с достижениями в области создания средств изучения и манипулирования объектами субмикронных размеров. В связи с этим логично выделить информацию о методах исследования наноматериалов в отдельный раздел пособия, но прежде необходимо ознакомиться с понятиями и терминами, используемыми в наноинженерии.

## ГЛАВА 1

### ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**Н**аучно-техническая литература, посвященная вопросам нанотехнологий и наноматериалов, изданная до 2010 г., содержит различные интерпретации определений наноматериалов и нанотехнологий. Бурное развитие научных исследований в этой области и появление наноиндустрии привело к разработке единого подхода к терминологии и появлению международных стандартов, определяющих смысл используемых терминов. Рекомендации по стандартизации Р 50.1.071 [27], вышедшие в 2010 г., в которых нашли отражение принципы, объекты стандартизации и виды документов в области стандартизации нанотехнологий, наноматериалов и продуктов наноиндустрии, положили начало однозначному использованию терминов и определений в области нанотехнологий. Ниже приведены основные термины, определенные стандартами Российской Федерации и соответствующими стандартами международной организации по стандартизации ISO.

ГОСТ Р 55416–2013/ISO/TS 80004-1:2010 Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения [28], введенный с 1 апреля 2014 г., устанавливает термины и определения, составляющие основу терминологии в области нанотехнологий и связанные единой логической структурой. В этом разделе приведены выдержки из этого стандарта.

**Нанодиапазон** – диапазон линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм. При этом в примечании стандарта отмечено, что верхняя граница (100 нм) определена как приблизительная, поскольку за ее пределами уникальные свойства, присущие нанобъектам, как правило, не проявляются. Нижняя граница введена для исключения из рассмотрения в качестве нанобъектов и наноструктур отдельных атомов или небольших групп атомов.



**Научные основы нанотехнологий** – система знаний о свойствах материи в нанодиапазоне, в которой проявляются размерные и структурные зависимости свойств и явлений, отличные от тех, которые наблюдаются у отдельных атомов, молекул или объемных материалов.

**Нанотехнология** – совокупность технологических методов, применяемых для изучения, проектирования и производства материалов, устройств и систем, включая целенаправленный контроль и управление строением, химическим составом и взаимодействием составляющих их отдельных элементов **нанодиапазона**. Управление строением включает в себя синтез материалов.

**Наноматериал** – твердый или жидкий материал, полностью или частично состоящий из структурных элементов, размер которых хотя бы по одному измерению находится в **нанодиапазоне**. Этот термин является общим для таких понятий, как **«совокупность нанообъектов»** и **«наноструктурированный материал»**. Термин «наноматериал» может быть расширен применением терминов «технический наноматериал», «промышленный наноматериал» и «побочный наноматериал» (определения приведены ниже).

**Технический наноматериал** – наноматериал, изготовленный с конкретной целью или для реализации определенной функции.

**Промышленный наноматериал** – наноматериал с определенными свойствами или определенным составом, преднамеренно изготовленный для коммерческих целей.

**Побочный наноматериал** – наноматериал, непреднамеренно образующийся в ходе процесса. К понятию «процесс» относят технологические, биотехнологические и иные процессы.

**Нанообъект** – материальный объект, линейные размеры которого по одному, двум или трем измерениям находятся в **нанодиапазоне**. Этот термин распространяется на все дискретные объекты, линейные размеры которых находятся в **нанодиапазоне**.

**Наноструктура** – композиция из взаимосвязанных составных частей различных веществ, одна или несколько из которых имеют линейные размеры в нанодиапазоне. Граница между составными частями определяется границей прекращения свойств.

**Наноструктурированный материал** – материал, имеющий внутреннюю или поверхностную наноструктуру. Настоящее определение не исключает наличия у нанообъекта внутренней или



поверхностной структуры. Рекомендуется применять термин «**нанообъект**» к элементу наноструктурированного материала, если его линейные размеры по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне.

**Нанотехнологическое производство** – преднамеренный синтез, изготовление или контроль наноматериалов, а также отдельные этапы процесса изготовления в нанодиапазоне для коммерческих целей; совокупность мероприятий, направленных на преднамеренный синтез, изготовление или контроль наноматериалов, а также отдельные этапы процесса изготовления в нанодиапазоне для коммерческих целей.

**Наноразмерный эффект** – эффект, присущий нанообъектам или участку с размерами в нанодиапазоне.

**Наноразмерное свойство** – характеристика нанообъекта или участка с размерами в нанодиапазоне.

ГОСТ Р 56085–2014 /ISO/TS 80004-4:2011, введенный в РФ с 01.03.2015 [29], расширил количество терминов и определений, данных в государственном стандарте [28], внес уточнения в часть терминов и регламентировал определения пяти видов наноструктурированных материалов: наноструктурированный порошок, нанокпозиционный материал, твердая нанопена, нанопористый материал и текучая нанодисперсная система. Далее приведены термины и определения, которые не указаны выше, или термины, которые были уточнены новым стандартом [29] (при этом необходимо отметить, что стандарт ГОСТ Р 55416–2013/ISO/TS 80004-1:2010 [28] не утратил своей силы).

**Нанодиапазон** – повторена редакция термина в ГОСТ Р 55416–2013/ISO/TS 80004-1:2010.

**Нанообъект** – повторена редакция термина в ГОСТ Р 55416–2013/ISO/TS 80004-1:2010.

**Наноматериал** – повторена редакция термина в ГОСТ Р 55416–2013/ISO/TS 80004-1:2010.

**Наночастица** – нанообъект, линейные размеры которого по всем трем измерениям находятся в **нанодиапазоне**. Вместо этого термина можно использовать термины «**нановолокно**» или «**нано-пластина**» в том случае, если размеры нанообъекта по одному или двум измерениям значительно больше, чем по третьему.



**Нановолокно** – нанообъект, линейные размеры которого по двум измерениям находятся в **нанодиапазоне**, а по третьему измерению значительно больше и отличаются от толщины более чем в три раза (наибольший линейный размер может находиться вне **нанодиапазона**).

**Нанопластина** – нанообъект, линейные размеры которого по одному измерению находятся в **нанодиапазоне**, а размеры по двум другим измерениям значительно больше. При этом наименьший линейный размер – толщина нанопластины, а размеры по двум другим измерениям значительно больше и отличаются от толщины более чем в три раза (наибольшие линейные размеры могут находиться вне **нанодиапазона**).

**Агрегат** – совокупность сильно связанных между собой или сплавленных частиц, общая площадь внешней поверхности которой может быть значительно меньше вычисленной суммарной площади поверхности ее отдельных компонентов. Агрегаты также называют «вторичными частицами», а их исходные оставляющие – «первичными частицами». Силы, удерживающие частицы в составе агрегата, являются более прочными и обусловлены, например, ковалентными связями, или образованы в результате спекания или сложного физического переплетения частиц друг с другом.

**Агломерат** – совокупность слабо связанных между собой частиц или их агрегатов или тех и других, площадь внешней поверхности которой равна сумме площадей внешних поверхностей ее отдельных компонентов. Агломераты называют «вторичными частицами», а их исходные составляющие – «первичными частицами». Силы, скрепляющие агломерат в одно целое, являются слабыми и обусловленными, например, силами взаимодействия Ван-дер-Ваальса или простым физическим переплетением частиц друг с другом.

**Наноструктура** – композиция из взаимосвязанных составных частей различных веществ, одна или несколько из которых имеют линейные размеры в **нанодиапазоне**. Граница между составными частями определяется границей прекращения свойств.

**Наноструктурированный объект** – объект, имеющий внутреннюю или поверхностную структуру в **нанодиапазоне**. Если внешние размеры объекта находятся в нанодиапазоне, рекомендуется применять термин «**нанообъект**».



**Наноструктурированный материал** – материал, имеющий внутреннюю или поверхностную наноструктуру. Рекомендуется применять термин «**нанообъект**» к элементу наноструктурированного материала, если его линейные размеры по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне.

**Нанофаза** – область или области материала, линейные размеры которой(ых) по одному, двум или трем измерениям находятся в **нанодиапазоне**, и имеющая(ие) четкие физические или химические отличия от других областей материала. **Нанообъекты**, представляющие собой включения в другой фазе, образуют нанофазу.

**Нанопора** – полость, линейные размеры которой хотя бы по одному измерению находятся в **нанодиапазоне**. Форма и содержание полости могут быть различны. Понятие «нанопора» включает в себя понятия «микропора» (пора шириной менее 2 нм), «мезопора» (пора шириной от 2 до 50 нм) и «макропора» (пора шириной более 50 нм). Соединенные между собой нанопоры могут пропускать через себя различные вещества (проницаемость).

**Нанодисперсная система** – материал, содержащий **нанообъекты** или **нанофазы**, диспергированные в непрерывной фазе.

**Нанопена** – материал с жидкой или твердой основной фазой (матрицей), заполненный газовой фазой. Нанопена обладает низкой плотностью. Нанопена содержит наноструктурированную матрицу, состоящую, например, из полостей и стенок с размерами в **нанодиапазоне**, или/и газовую **нанофазу** из наноразмерных пузырьков (закрытая нанопена).

**Наноструктурированный порошок** – порошок, содержащий **наноструктурированные агломераты**, **наноструктурированные агрегаты** или другие частицы **наноструктурированного материала**. Термин «порошок» обозначает совокупность дискретных частиц размером менее 1 мм (см. ИСО 3252:1999, статья 1001).

**Наноструктурированный агрегат** – агрегат, сформированный из **нанообъектов**. В агрегатах нанообъекты трудноотделимы друг от друга.

**Наноструктурированный агломерат** – агломерат **нанообъектов** или агломерат **наноструктурированных агрегатов**.

**Наноструктурированная частица «ядро–оболочка»** – частица, состоящая из ядра диаметром от 1 до 100 нм и оболочки (или оболочек) толщиной от 1 до 100 нм. Если у наноструктурированной



частицы «ядро–оболочка» хотя бы один линейный размер находится в нанодиапазоне, рекомендуется применять термин «**нанообъект**».

**Наноструктурированная капсула** – капсула с оболочкой толщиной от 1 до 100 нм, предназначенная для того, чтобы в нее помещать, удерживать, переносить или высвобождать вещество.

**Нанокмпозиционный материал (нанокмползит)** – твердое вещество, состоящее из двух или более разделенных фаз, из которых одна или более являются **нанофазами**. Нанокмползит не содержит газовую нанофазу. Газовую нанофазу содержит нанопористый материал. Материал, нанофаза которого получена только методом осаждения, не является нанокмпозиционным.

**Нанокмпозиционный материал с полимерной матрицей (нанокмползит с полимерной матрицей)** – **нанокмпозиционный материал**, содержащий одну или более основную полимерную фазу.

**Нанокмпозиционный материал с полимерной матрицей, армированный глиной (нанокмползит с полимерной матрицей, армированный глиной)** – **нанокмпозиционный материал с полимерной матрицей**, содержащий **наноструктурированную** фазу глины.

**Нанокмпозиционный материал с металлической матрицей (нанокмползит с металлической матрицей)** – **нанокмпозиционный материал**, содержащий одну или более основную металлическую фазу.

**Нанокмпозиционный материал с керамической матрицей (нанокмползит с керамической матрицей)** – **нанокмпозиционный материал**, содержащий одну или более основную керамическую фазу.

**Твердая нанопена** – материал с твердой матрицей, заполненный газовой фазой. Нанопена обладает низкой плотностью. Нанопена содержит наноструктурированную матрицу, состоящую, например, из полостей и стенок с размерами в нанодиапазоне, или/и газовую нанофазу из наноразмерных пузырьков (закрытая нанопена).

**Нанопористый материал** – твердый материал с **нанопорами**. Нанопористый материал может обладать аморфной, кристаллической или аморфно-кристаллической структурой. Следует отметить, что определения понятий «**твердая нанопена**» и «**нанопористый материал**» пересекаются.





**Текучая нанодисперсная система** – гетерогенный материал, содержащий **нанообъекты** или **нанофазы**, диспергированные в непрерывной жидкой фазе.

**Наносуспензия** – текучая нанодисперсная система, содержащая диспергированную твердую фазу. Понятие «наносуспензия» не следует соотносить с термодинамическим равновесием.

**Наноэмульсия** – текучая нанодисперсная система, содержащая одну или более жидкую **нанофазу**.

**Жидкая нанопена** – текучая нанодисперсная система, заполненная газовой **нанофазой**.

**Наноаэрозоль** – текучая нанодисперсная система с газообразной матрицей, содержащая одну или более жидкую или твердую **нанофазу**, в том числе **нанообъекты**.

Государственный стандарт РФ ГОСТ ISO/TS 27687–2014 [30] помимо дублирования установленных предыдущими стандартами основных терминов «**нанодиапазон**» и «**нанообъект**», а также терминов «**наночастица**», «**агрегат**», «**агломерат**», «**нановолокно**», «**нанопластина**» вводит в качестве стандарта термины «**частица**», «**нанопроволока**», «**нанотрубка**», «**наностержень**», «**квантовая точка**».

**Частица** – мельчайшая часть вещества с определенными физическими границами. Физическая граница может быть описана как межфазная область взаимодействия.

**Нанопроволока** – токопроводящее **нановолокно**.

**Нанотрубка** – полое **нановолокно**.

**Наностержень** – твердое **нановолокно**.

**Квантовая точка** – **нанообъект**, линейные размеры которого по трем измерениям близки длине волны электрона в материале данного **нанообъекта** и внутри которого потенциальная энергия электрона ниже, чем за его пределами, при этом движение электрона ограничено во всех трех измерениях; при этом некоторые свойства квантовой точки зависят от ее размера.

В этом же стандарте [30] приведено приложение, поясняющее термины, связанные с измерением размеров частиц.

**Средний диаметр удельной площади поверхности** – диаметр, вычисленный как отношение объема частицы к удельной площади адсорбционной поверхности (это определение применимо только для непористых сферических частиц при проведении исследований



с помощью БЭТ-метода – метода математического описания физической адсорбции, основанного на теории полимолекулярной адсорбции).

**Эквивалентный диаметр** – диаметр сферы, оказывающий такое же воздействие на средство измерения для определения распределения частиц по размерам, что и измеряемая частица.

**Ультрамелкая частица** – частица с эквивалентным диаметром менее 100 нм.

Отдельным стандартом ГОСТ ISO/TS 80004-3–2014 [31] выделены термины, определяющие особый класс углеродных нанобъектов, разработка методов получения которых и разработка материалов с их применением обещают революционные достижения в различных областях человеческой деятельности.

Далее приведены термины, которые вводятся этим стандартом впервые.

**Нанолуковица** – наночастица, образованная несколькими сфероподобными концентрическими оболочками.

**Наноконус** – нановолокно или наночастица, имеющие конусообразную форму.

**Нанолента** – нанопластина, линейные размеры которой по двум измерениям находятся в нанодиапазоне в соотношении больше чем 2:1 и существенно меньше размера по третьему измерению.

**Графен** – монослой атомов углерода, в котором каждый атом связан с тремя соседними, образуя таким образом сотовую структуру. Графен является основным образующим материалом многих углеродных нанобъектов.

**Графит** – аллотропная модификация углерода, состоящая из слоев графена, расположенных параллельно друг другу и образующих трехмерную упорядоченную кристаллическую структуру (настоящее определение термина «графит» приведено в соответствии с терминологией Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) [32]; определение не противоречит существованию двух аллотропных модификаций графита: гексагональной и ромбоэдрической, отличающихся типом чередования углеродных слоев).

**Фуллерен** – молекула, состоящая из четного числа атомов углерода, образующих замкнутую выпуклую поверхность многогранника, двенадцать граней которого образованы пятиугольниками, а



остальные – шестиугольниками (настоящее определение термина «фуллерен» приведено в соответствии с терминологией Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) [32]).

**Производные фуллерена** – химические соединения, которые образованы из фуллеренов замещением углерода или ковалентным присоединением компонентов.

**Эндоэдральный фуллерен** – фуллерен, внутри оболочки которого заключены один или несколько атомов.

**Металлофуллерен** – эндоэдральный фуллерен (3.3), содержащий один или несколько ионов металлов.

**Углеродная нанолуковица** – нанолуковица, состоящая из углерода.

**Углеродное нановолокно (УНВ)** – нановолокно, состоящее из углерода.

**Графитовое нановолокно** – углеродное нановолокно, состоящее из многослойных структур **графена** (расположение слоев графена может быть произвольным по отношению к оси волокна; наличие дальнего порядка не является обязательным).

**Углеродная нанотрубка (УНТ)** – нанотрубка, состоящая из углерода (углеродные нанотрубки обычно состоят из свернутых слоев графена, в том числе одностенные углеродные нанотрубки и многостенные углеродные нанотрубки).

**Одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ)** – углеродная нанотрубка, состоящая из одного цилиндрического слоя графена (структуру ОУНТ можно представить в виде листа графена, свернутого в цилиндрическую сотовую структуру).

**Вектор хиральности ОУНТ** – векторное условное обозначение, используемое для описания спиральной структуры одностенных углеродных нанотрубок.

**Многостенная углеродная нанотрубка (МУНТ)** – углеродная нанотрубка, состоящая из вложенных друг в друга концентрических или почти концентрических слоев графена с межслоевыми расстояниями, аналогичными межслоевым расстояниям в графите (МУНТ представляет собой множество вложенных друг в друга одностенных углеродных нанотрубок цилиндрической формы в случае малого диаметра и стремящихся к многоугольному сечению по мере увеличения диаметра).



**Двустенная углеродная нанотрубка (ДУНТ)** – многостенная углеродная нанотрубка, состоящая из двух вложенных концентрических одностенных углеродных нанотрубок (несмотря на то что ДУНТ является одним из видов МУНТ, ее свойства более соответствуют ОУНТ).

**Гирляндная углеродная нанотрубка (ГУНТ)** – углеродная нанотрубка, составленная из усеченных **наноконусов графена** (по структуре ГУНТ полностью отличается от ОУНТ или МУНТ; открытые верхнее и нижнее основания усеченных **наноконусов графена** образуют соответственно внутреннюю и внешнюю поверхности **нанотрубки**).

**Углеродный наностручок** – линейный массив **фуллеренов**, заключенный в углеродную нанотрубку (углеродный наностручок можно рассматривать как пример композиционного **нановолокна**).

**Углеродный нанорог** – короткая, неправильной формы **углеродная нанотрубка**, вершиной которой является **наноконус** (углеродные **нанорога** обычно образуются в виде агрегатов).

**Углеродная нанолента** – **нанолента**, состоящая из углерода (углеродные **наноленты** чаще всего состоят из нескольких слоев **графена**).

Научные исследования и поиск приложений в области наноматериалов и наноинженерии требуют наличия единых терминов и определений для четкой интерпретации полученных достижений и взаимопонимания специалистов. В таблице приведен список международных стандартов, определяющих на сегодняшний день терминологию в различных направлениях науки и инженерной деятельности, связанных с наноматериалами и нанотехнологиями. Значительная часть международных стандартов принята в Российской Федерации в качестве государственных стандартов. Примерами таких стандартов могут быть ГОСТ Р 55720–2013 /ISO/TS 80004-7:2011, устанавливающий термины и определения в области нанотехнологий в медицине, и ГОСТ ISO/TS 80004-5:2014, устанавливающий термины и определения в области нанобиотехнологий. Следует отметить, что в России на сегодняшний день разработано более 300 государственных стандартов в области наноинженерии, большинство из которых уже введено в действие.



**Перечень международных стандартов в области наноматериалов  
и нанотехнологий**

№ п/п	Номер и год разра- ботки стандарта	Наименование стандарта
1	ISO/TR 12885:2008	Nanotechnologies – Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies
2	ISO 10801:2010	Nanotechnologies – Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method
3	ISO 10808:2010	Nanotechnologies – Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing
4	ISO/TS 10867:2010	Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy
5	ISO/TS 11251:2010	Nanotechnologies – Characterization of volatile components in single-wall carbon nanotube samples using evolved gas analysis/gas chromatograph-mass spectrometry
6	ISO/TR 11360:2010	Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials
7	ISO/TR 12802:2010	Nanotechnologies – Model taxonomic framework for use in developing vocabularies – Core concepts
8	ISO 29701:2010	Nanotechnologies – Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems – Limulus amoebocyte lysate (LAL) test
9	ISO/TS 80004-3:2010	Nanotechnologies -- Vocabulary – Part 3: Carbon nano-objects
10	ISO/TS 10798:2011	Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis
11	ISO/TS 10868:2011	Nanotechnologies – Characterization of singlewall carbon nanotubes using ultraviolet-visible/near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy



Продолжение таблицы

№ п/п	Номер и год разработки стандарта	Наименование стандарта
12	ISO/TS 11308:2011	Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis
13	ISO/TS 11888:2011	Nanotechnologies – Characterization of multi-wall carbon nanotubes – Mesoscopic shape factors
14	ISO/TS 12805:2011	Nanotechnologies – Materials specifications – Guidance on specifying nano-objects
15	ISO/TR 13121:2011	Nanotechnologies – Nanomaterial risk evaluation
16	ISO/TS 13278:2011	Nanotechnologies – Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry
17	ISO/TS 80004-4:2011	Nanotechnologies – Vocabulary – Part 4: Nanostructured materials
18	ISO/TS 80004-5:2011	Nanotechnologies – Vocabulary – Part 5: Nano/bio interface
19	ISO/TS 80004-7:2011	Nanotechnologies – Vocabulary – Part 7: Diagnostics and therapeutics for healthcare
20	ISO/TS 10797:2012	Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using transmission electron microscopy
21	ISO/TR 10929:2012	Nanotechnologies – Characterization of multi-wall carbon nanotube (MWCNT) samples
22	ISO/TR 11811:2012	Nanotechnologies – Guidance on methods for nano- and microtribology measurements
23	ISO/TS 11931:2012	Nanotechnologies – Nanoscale calcium carbonate in powder form – Characteristics and measurement
24	ISO/TS 11937:2012	Nanotechnologies – Nanoscale titanium dioxide in powder form – Characteristics and measurement



## Продолжение таблицы

№ п/п	Номер и год разработки стандарта	Наименование стандарта
25	ISO/TS 12025:2012	Nanomaterials – Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols
26	ISO/TS 12901-1:2012	Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches
27	ISO/TR 13014:2012	Nanotechnologies – Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment
28	ISO/TR 13329:2012	Nanomaterials – Preparation of material safety data sheet (MSDS)
29	ISO/TS 14101:2012	Surface characterization of gold nanoparticles for nanomaterial specific toxicity screening: FT-IR method
30	IEC/TS 62622:2012	Artificial gratings used in nanotechnology – Description and measurement of dimensional quality parameters
31	ISO/TS 13830:2013	Nanotechnologies – Guidance on voluntary labelling for consumer products containing manufactured nano-objects
32	ISO/TS 16195:2013	Nanotechnologies – Guidance for developing representative test materials consisting of nano-objects in dry powder form
33	ISO/TS 17200:2013	Nanotechnology – Nanoparticles in powder form – Characteristics and measurements
34	ISO/TS 80004-6:2013	Nanotechnologies – Vocabulary – Part 6: Nano-object characterization
35	ISO/TS 80004-8:2013	Nanotechnologies – Vocabulary – Part 8: Nanomanufacturing processes
36	ISO/TS 12901-2:2014	Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: Use of the control banding approach



Продолжение таблицы

№ п/п	Номер и год разработки стандарта	Наименование стандарта
37	ISO/TR 14786:2014	Nanotechnologies – Considerations for the development of chemical nomenclature for selected nano-objects
38	ISO/TR 16197:2014	Nanotechnologies – Compilation and description of toxicological screening methods for manufactured nanomaterials
39	ISO/TS 16550:2014	Nanotechnologies – Determination of silver nanoparticles potency by release of muramic acid from Staphylococcus aureus
40	ISO/TR 17302:2015	Nanotechnologies – Framework for identifying vocabulary development for nanotechnology applications in human healthcare
41	ISO/TS 17466:2015	Use of UV-Vis absorption spectroscopy in the characterization of cadmium chalcogenide colloidal quantum dots
42	ISO/TS 18110:2015	Nanotechnologies – Vocabularies for science, technology and innovation indicators
43	IEC/TS 62607-2-1:2015	Nanomanufacturing – key control characteristics for CNT film applications – Resistivity
44	ISO/TS 80004-1:2015	Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms
45	ISO/TS 80004-2:2015	Nanotechnologies – Vocabulary – Part 2: Nano-objects
46	ISO/TR 18196:2016	Nanotechnologies – Measurement technique matrix for the characterization of nano-objects
47	ISO/TR 18637:2016	Nanotechnologies – Overview of available frameworks for the development of occupational exposure limits and bands for nano-objects and their aggregates and agglomerates (NOAAs)





Окончание таблицы

№ п/п	Номер и год разработки стандарта	Наименование стандарта
48	ISO/TS 19006:2016	Nanotechnologies – 5-(and 6)-Chloromethyl-2',7' Dichloro-dihydrofluorescein diacetate (CM-H2DCF-DA) assay for evaluating nano-particle-induced intracellular reactive oxygen species (ROS) production in RAW 264.7 macrophage cell line
49	ISO/TS 19337:2016	Nanotechnologies – Characteristics of working suspensions of nano-objects for in vitro assays to evaluate inherent nano-object toxicity
50	ISO/TR 19716:2016	Nanotechnologies – Characterization of cellulose nanocrystals
51	ISO/TS 80004-12:2016	Nanotechnologies – Vocabulary – Part 12: Quantum phenomena in nanotechnology
52	ISO/TR 16196:2016	Nanotechnologies – Compilation and description of sample preparation and dosing methods for engineered and manufactured nanomaterials

### Вопросы для самоконтроля

1. Почему диапазон линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм определяется как приблизительный нанодиапазон?
2. Какой критерий материала позволяет отнести его к группе наноматериалов?
3. Что общего и в чем различие технического наноматериала, промышленного наноматериала и побочного наноматериала?
4. В каком случае к элементу наноструктурированного материала можно применять термин «нанообъект»?
5. В каком случае преднамеренный синтез, изготовление или контроль наноматериалов можно отнести к нанотехнологическому производству?
6. В чем отличие наночастицы, нановолокна и нанопластины?



7. Каким термином характеризуется эффект, присущий нано-объектам или участку с размерами в нанодиапазоне?
8. Каким термином характеризуется свойство, присущее нано-объектам или участку с размерами в нанодиапазоне?
9. В чем различие агрегата и агломерата?
10. В чем различие между нанопеной и наноккомпозитом?
11. В чем различие между наноккомпозитом и текучей нанодисперсной системой?
12. В чем различие наноаэрозоля и наноэмульсии?
13. В каком случае нановолокно можно называть нанопроволокой?
14. В каком случае нановолокно можно называть наностержнем?
15. В каком случае нановолокно можно называть нанотрубкой?
16. В чем смысл понятия «эквивалентный диаметр»?
17. Чем отличается многостенная нанотрубка от одностенной нанотрубки?
18. В чем особенность двустенных углеродных нанотрубок, являющихся представителем многостенных нанотрубок?
19. В чем различие между графеном и производными графена?
20. Что общего у графена и графитового нановолокна?

## ГЛАВА 2

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

**Н**аноинженерия как самостоятельная область научно-технической деятельности, направленная на разработку нанообъектов, возникла благодаря развитию аппаратных средств изучения материалов и веществ на субмикронном уровне и выявлению с их помощью уникальных свойств наноматериалов. Полученные обнадеживающие результаты исследований интенсифицировали поиск новых средств изучения свойств нанообъектов и наноматериалов, использование которых обеспечивает возможность их количественного описания. В свою очередь, принятые в развитых странах государственные программы в области нанотехнологий и выделенные финансовые средства стали основанием бурного развития новой области знания – «Нанометрология». Разработка федеральной целевой программы «Развитие инфраструктуры нанотехнологий» и организация Российской корпорации нанотехнологий «РОСНАНО» направлены на создание nanoиндустрии и коммерциализацию научных разработок как в области создания новых технологий и материалов, так и в направлении разработки методов и средств исследования нанообъектов и наноструктурированных материалов. Аттестация получаемых нанообъектов и наноструктурированных материалов, а также контроль процессов их формирования возможны исключительно при наличии достоверных данных об их химическом составе, размерах, тонком строении. Наиболее доступными для измерения величинами, характеризующими нанообъекты и наноструктурированные материалы, являются линейные размеры и масса. Однако оборудование, создаваемое для контроля этих величин, представляет собой сложные измерительные системы, содержащие сведения об эталоне (мере) размера или массы, сенсоры, кодирующие и декодирующие устройства, средства автоматизированной



обработки полученной информации. Чаще всего это оборудование дорогостоящее и требует высокой квалификации обслуживающего персонала. Полученные результаты измерений требуют тщательной статистико-математической обработки, так как тотальный контроль нанообъектов или элементов наноструктурированных материалов принципиально невозможен вследствие их малой величины и большого количества. Следует также учитывать, что доля погрешностей в значениях измеряемых величин при наноизмерениях весьма значительна и оценка величины этих погрешностей также может быть осуществлена математическими методами [33].

На рис. 2.1 [4] представлена диаграмма, качественно отображающая шкалу характерных размеров возможных структур, в том числе нанообъекты и наноструктуры и наиболее распространенные методы их исследования.

Основными физическими методами исследования наноструктурных объектов являются просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), рентгеноструктурный анализ (РСА). Кроме отмеченных методов, широко применяют рамановскую спектроскопию (спектроскопия комбинационного рассеяния), мессбауэровскую спектроскопию, рентгеновскую абсорбционную спектроскопию, методы, основанные на малоугловом рассеянии рентгеновских лучей и нейтронов [2, 4]. Для изучения структуры поверхности наночастиц используется методика дифракции низкоэнергетических электронов. Электроны, обладающие малой энергией (10...100 эВ), отличаются малой глубиной проникновения в объект. Поэтому дифракционная картина характеризует атомную структуру поверхностного слоя [34]. Высокоэнергетические электроны могут быть использованы для исследования поверхностного слоя при облучении скользящими лучами, что обеспечивает малую глубину проникновения электронов в поверхностный слой.

С целью определения размеров изолированных частиц может быть применен метод оценки рассеяния света. Интерпретация данных о рассеянии света на частицах осуществляется согласно теории Рэлея [4]. Метод, основанный на измерении рассеяния лазерного луча, применим для исследования частиц с размерами более 2 нм. Для изучения наночастиц с размерами менее 2 нм может быть использована масс-спектрометрия.



Методы исследования наноматериалов представлены на рис. 2.1.

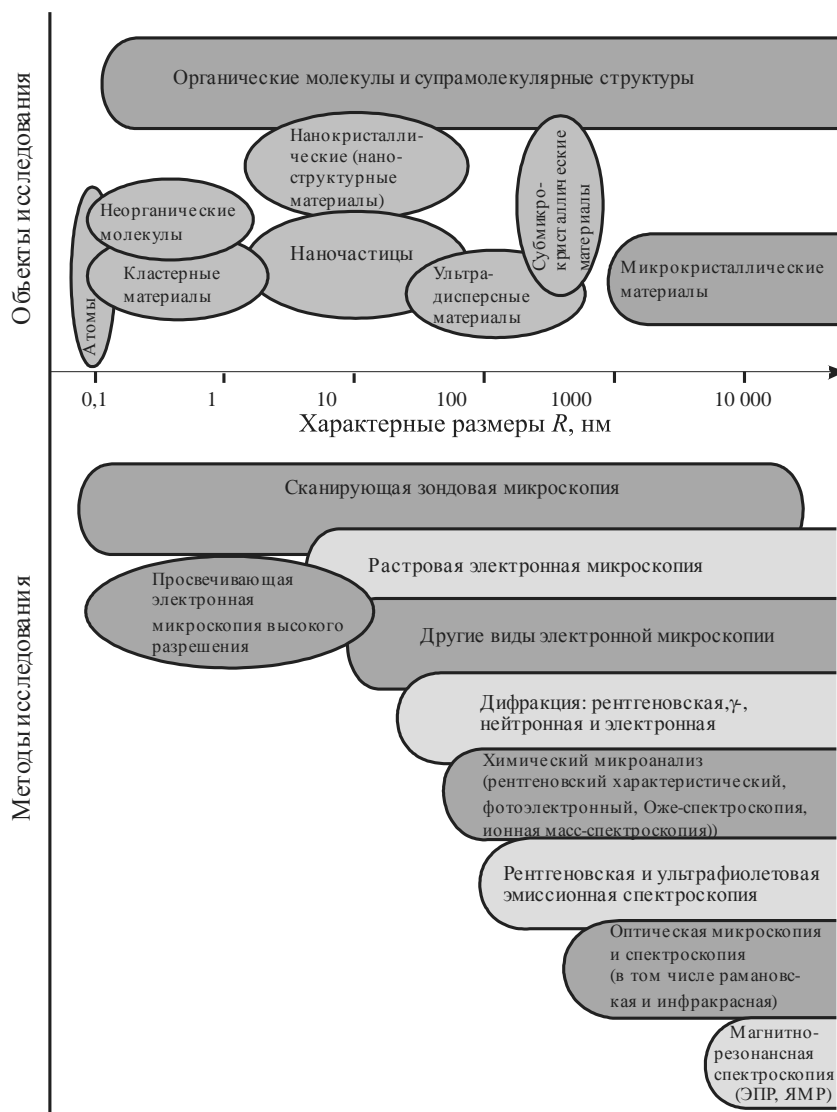


Рис. 2.1. Классификация объектов и материалов в соответствии с характерными размерами элементов структуры и наиболее распространенные методы их исследования в соответствии с пространственным разрешением (ориентировочно) [4]



## 2.1. Зондовые методы исследования объектов и материалов

Зондовые технологии, несмотря на их кажущуюся несложность, являются одними из самых «молодых». Преимущество зондовых методов заключается в возможности получения изображения поверхности в заданном масштабе, измерения твердости наноразмерных структурных элементов материалов, определения их физико-механических, диэлектрических, магнитных, трибологических и других функциональных свойств. Первым зондовым микроскопом, который позволил получить изображение поверхности был сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), изобретенный в 1981–1982 гг. немецким физиком Гердом Карлом Биннигом и швейцарским физиком Генрихом Рёрером, работавшими в лаборатории фирмы IBM. В 1986 г. они были удостоены Нобелевской премии за изобретение сканирующего туннельного микроскопа. Открытие эффекта туннелирования берет начало с разработки теории радиоактивного распада и с обнаружением в 1911–1914 гг. стационарного поля электронной эмиссии, возникающего между близко расположенными электродами. В 1962 г. американский физик Дэвид Джозефсон теоретически предсказал возможность прохождения электрического тока через тонкий слой диэлектрика, расположенный между двумя сверхпроводящими металлами. Это предсказание, названное эффектом Джозефсона, было подтверждено экспериментально в 1963 г. Дэвид Джозефсон был удостоен Нобелевской премии в 1973 г. по физике «за теоретическое предсказание свойств тока сверхпроводимости, проходящего через туннельный барьер», вместе с ним премии удостоились японец Лео Эсаки и норвежец Ивар Гиевер «за экспериментальные открытия туннельных явлений в полупроводниках и сверхпроводниках соответственно». Эта история научных открытий и достижений продолжается и в настоящее время, в 2016 г. было открыто «квантовое туннелирование воды». Будут ли разработаны новые приборы и технологии благодаря этому открытию? Это зависит от работы ученых и инженеров.

Изобретение сканирующего туннельного микроскопа стало возможным благодаря многим достижениям в области техники: технологии получения тонких токопроводящих игл (зондов), имеющих на кончике один атом; наличию прецизионных систем перемещения по двум и трем координатам с дискретностью в доли



ангстрема ( $10^{-11} \dots 10^{-10}$  м); наличию систем, регистрирующих величину тока в пределах  $1 \dots 10\,000$  пА; наличию быстродействующих компактных компьютеров, способных обрабатывать большой объем полученной информации, и др. У применения туннельного микроскопа имеется несколько ограничений, из которых наиболее значительные – наличие проводимости образца (поверхностное сопротивление тестируемой поверхности должно быть не больше  $20\text{ МОм/см}^2$ ) и электронная однородность исследуемой поверхности. В 1982 г. Герд Биннинг совместно с Кристофером Гербером и Кельвином Куэйттом создают новую модификацию зондового микроскопа – атомно-силовой микроскоп (АСМ) и немного позже в той же лаборатории Дитером Полем был создан ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ).

На схеме (рис. 2.2 [5]) представлена классификация видов сканирующей зондовой микроскопии. Использование в сканирующих зондовых микроскопах сенсоров, чувствительных к отдельным свойствам исследуемого материала поверхностного слоя, позволяет получить помимо информации о топографии поверхности сведения о структуре и важнейших физических и физико-механических свойствах в нанодиапазонном размере.

### 2.1.1. Туннельная микроскопия

Туннельный эффект проявляется при расстоянии между атомом кончика зонда и атомами исследуемой поверхности в пределах  $5 \dots 10\text{ Å}$  и разности потенциалов между ними  $0,1 \dots 1\text{ В}$ . С увеличением расстояния между зондом и исследуемым образцом величина тока ( $1 \dots 10\,000$  пА) уменьшается по экспоненциальной зависимости. Одним из основных элементов конструкции туннельных микроскопов является система прецизионного перемещения зонда относительно исследуемой поверхности. Туннельный микроскоп может использоваться в двух режимах (рис. 2.3).

Измеренное значение туннельного тока и наличие обратной связи положения зонда при перемещении по трем координатам позволяет поддерживать величину зазора между зондом и объектом при постоянном туннельном токе (рис. 2.3, *а*). Знание зависимости величины туннельного тока от расстояния между зондом и объектом позволяет расчетным путем воспроизвести топографию исследуемой поверхности по изменению величины туннельного тока при перемещении зонда по двум координатам (рис. 2.3, *б*).

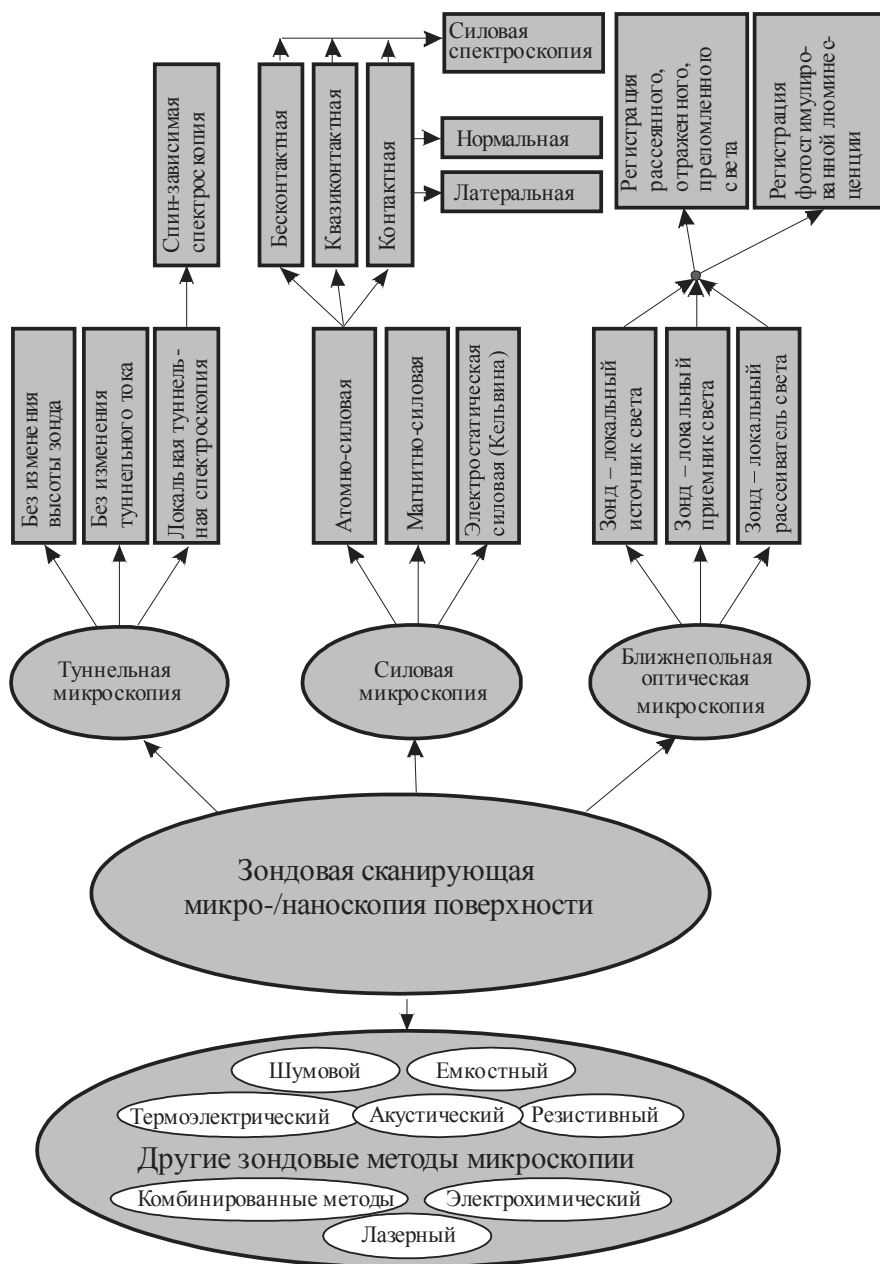


Рис. 2.2. Методы сканирующей зондовой микроскопии [5]



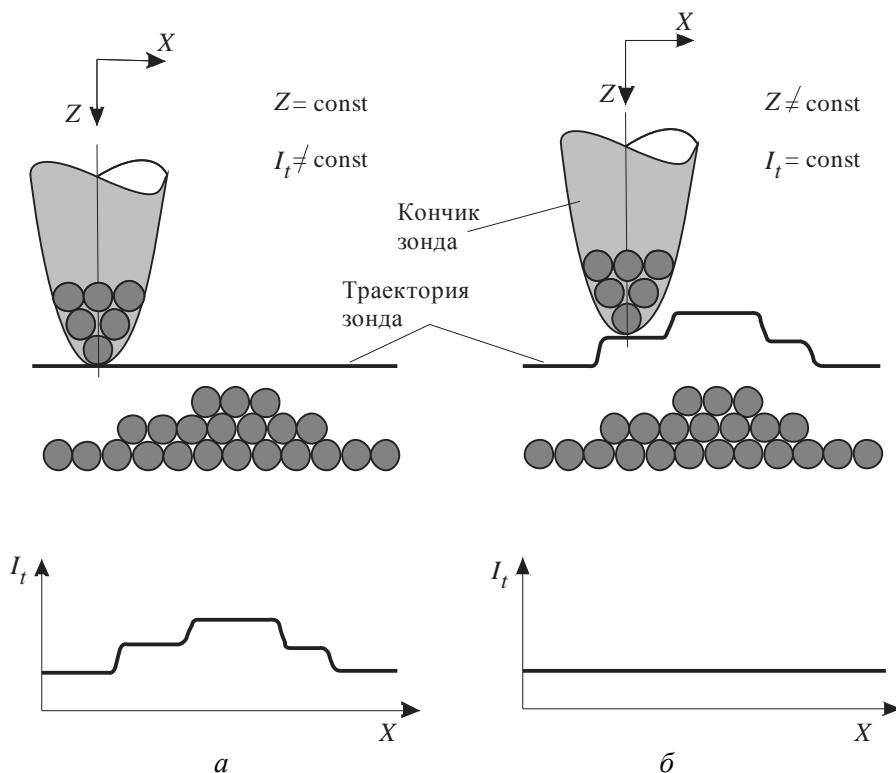


Рис. 2.3. Схемы перемещения зонда при использовании туннельного микроскопа:

$a$  – при постоянном туннельном токе;  $b$  – при воспроизведении топографии по величине туннельного тока

В качестве микродвигателей, перемещающих зонд, используются пьезокерамические элементы, меняющие свои размеры под действием подаваемой разницы потенциалов. Разработано много схем компоновки сканирующих систем, оснащенных пьезокерамическими элементами. На рис. 2.4 [35] представлены некоторые из реально применяемых схем.

Каждая схема имеет свои преимущества и недостатки. Так, например, использование трипода для одновременного перемещения зондовой головки (рис. 2.4,  $a$ ) ограничивается сложностью и асимметричностью конструкции. Широко применяемые трубчатые пьезосканеры (рис. 2.5 [5]) выполняются из пьезокерамики с радиальным направлением вектора поляризации. На цилиндрические поверхности



трубки нанесены электроды: внутри располагается общий электрод, снаружи – четыре изолированных друг от друга электрода, на которые подается напряжение величиной до нескольких сотен вольт (рис. 2.5, *а*). При подаче на электроды одинакового по величине и полярности напряжения реализуется осевая деформация трубки. Ее свободный конец перемещается в направлении  $Z$  (рис. 2.5, *б*).

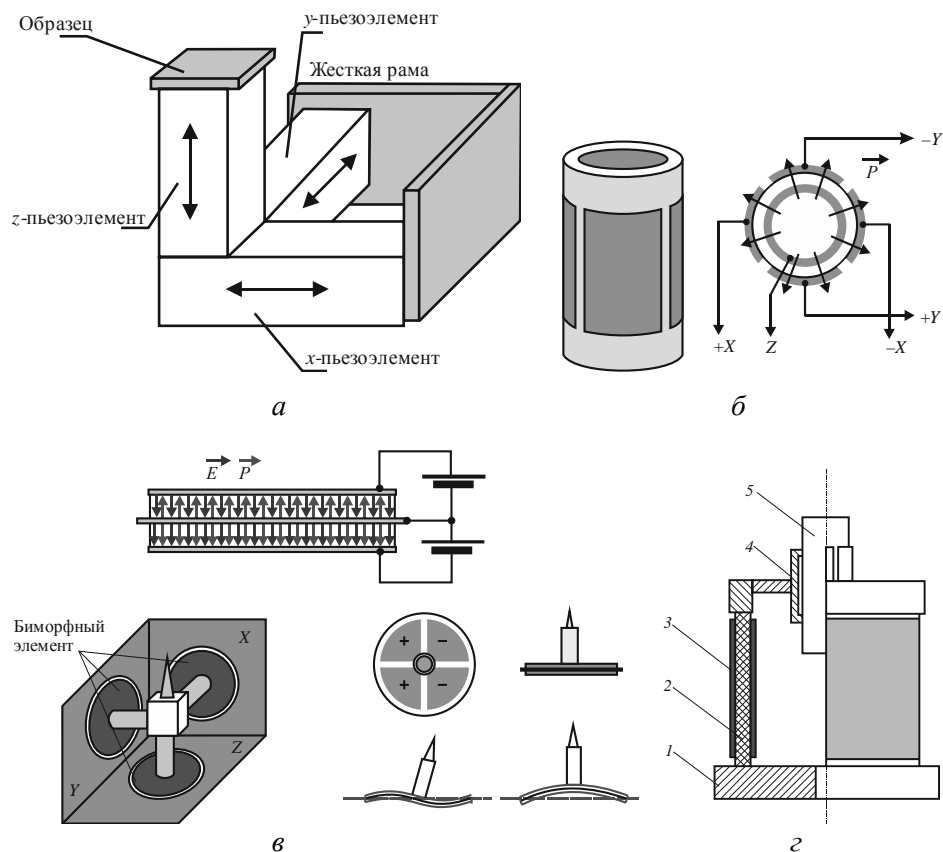


Рис. 2.4. Схемы конструкций пьезопроводов зондовых головок туннельных микроскопов:

*а* – трипод; *б* – трубчатый пьезосканер; *в* – биморфный пьезосканер; *г* – схема использования шагового пьезодвигателя (*1* – основание; *2* – пьезоэлектрическая трубка; *3* – электроды; *4* – разрезная пружина; *5* – держатель объекта) [35]

Для перемещения конца трубки вдоль оси  $X$  на электроды, расположенные по этой оси, подают напряжение разной полярности.

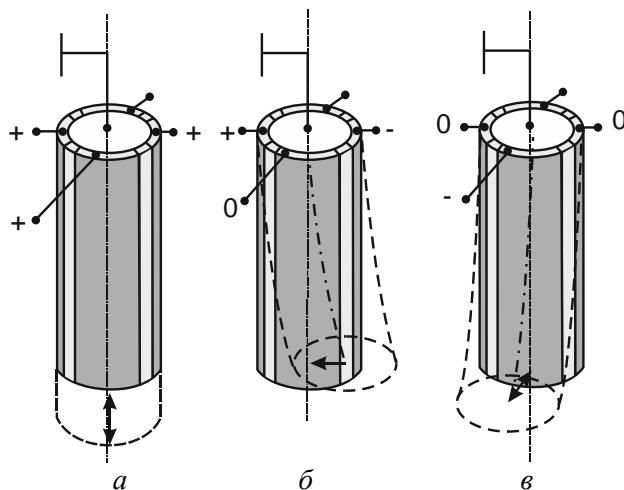


Рис. 2.5. Схема функционирования трубчатого пьезокерамического сканера:

*a* – схема подключения электродов для вертикального перемещения держателя зонда вдоль оси *Z*; *б* – схема подключения электродов для изгибания пьезокерамической трубки и перемещения держателя зонда вдоль оси *X*; *в* – схема подключения электродов для изгибания пьезокерамической трубки и перемещения держателя зонда вдоль оси *Y* [5, 35]

При этом электроды, находящиеся на оси *Y*, остаются без напряжения. В результате такого подключения один сегмент трубки, расположенный на оси *X*, укорачивается, а противоположный удлиняется. В итоге трубка изгибается и ее свободный конец с закрепленным пьезосканером перемещается по оси *X*. Аналогичным образом происходит перемещение по координате *Y*. Абсолютное удлинение трубки пропорционально коэффициенту пьезокерамики, характеризующему поперечные деформации, длине трубки, разности потенциалов между внутренним и внешним электродом и обратно пропорционально толщине пьезотрубки. Перемещение одного торца трубки относительно другого описывается уравнением

$$\Delta l = d_{\perp} \frac{l}{h} V, \quad (2.1)$$

где  $\Delta l$  – абсолютное удлинение трубки;  $l$  – длина трубки в недеформированном состоянии;  $d_{\perp}$  – коэффициент пьезокерамики



(пьезомодуль), характеризующий поперечные деформации;  $V$  – разность потенциалов между внутренним и внешним электродом.

Промышленностью серийно выпускаются пьезокерамические трубки с уже напыленными электродами двух видов: со сплошным металлизированным слоем на внутренней и внешней цилиндрических поверхностях (применяются только для осевого перемещения); со сплошным металлизированным слоем на внутренней цилиндрической поверхности и четырьмя секторами на наружной поверхности (рис. 2.5, *а*). Трубки со сплошными наружным и внутренним электродами имеют следующие размеры: наружный диаметр от 2 до 85 мм, толщину стенки от 0,6 до 8 мм и высоту от 20 до 50 мм. Трубки с напыленными сплошным внутренним и четырьмя наружными электродами имеют размеры: наружный диаметр от 2 до 20 мм, толщину стенки от 0,4 до 1 мм и высоту 30 мм. При этом осевое удлинение при максимальной разнице потенциалов на электродах (для разного типа трубок 200...1000 В) составляет от 5 до 15 мкм, и в радиальном направлении от 0,7 до 12 мкм.

Использование туннельного эффекта может быть реализовано при оснащении СТМ системами управления и обратной связи. На рис. 2.6 [35] представлена упрощенная схема управления туннельным микроскопом. Помимо предметного столика и трубчатого пьезосканера с закрепленной на его конце вольфрамовой или платино-иридиевой иглой, выполняющей роль зонда, принципиальным является наличие следующих систем: защищенного от вибраций, внешних температурных и акустических воздействий стола (корпуса) микроскопа; системы управления, состоящей из аналогового блока и комплекса аналого-цифрового и цифроаналоговых преобразователей; программного оборудования, обеспечивающего функционирование преобразователей.

Режимы функционирования микроскопа задает оператор на персональном компьютере. Он устанавливает величину напряжения для формирования туннельного тока, значение величины туннельного тока, параметры сканирования по осям  $X$  и  $Y$ . После установки режимов оператор включает сближение зонда с исследуемой поверхностью, при этом пьезокерамический сканер находится в режиме наибольшего удлинения. Сближение осуществляется посредством подачи сигнала на цифроаналоговый преобразователь ЦАП-Д, который формирует аналоговый сигнал, преобразуемый усилителем

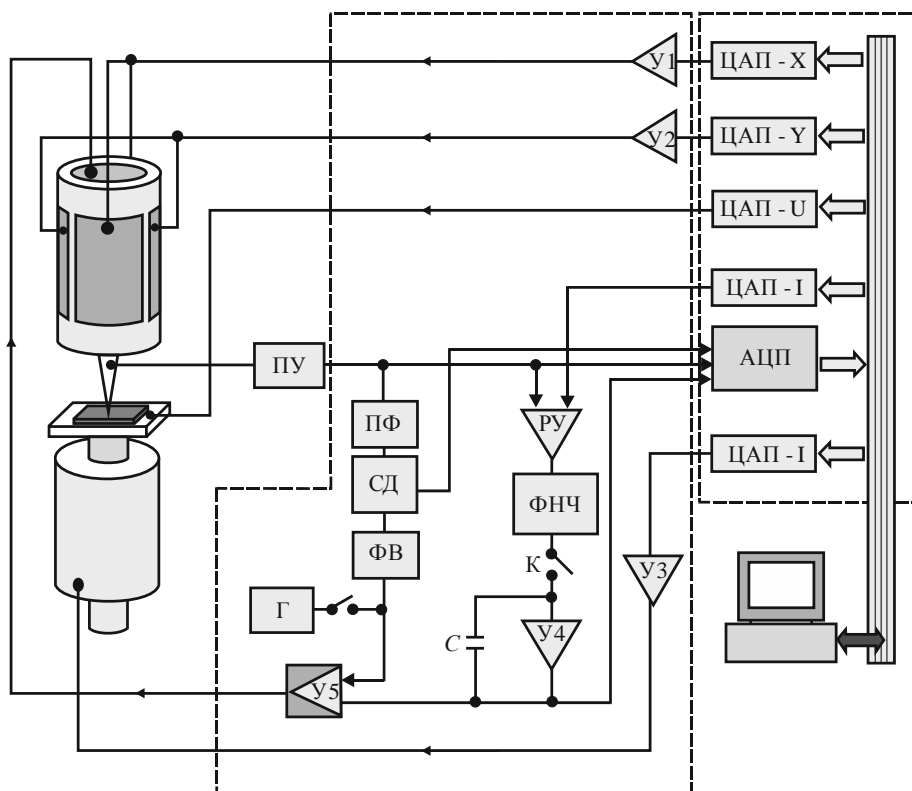


Рис. 2.6. Упрощенная схема управления туннельным микроскопом [35]

УЗ в напряжение, подаваемое на двигатель, перемещающий образец в направлении к зонду до момента появления туннельного тока. Для контроля положения зонда относительно исследуемой поверхности используется система обратной связи, которая настроена на возникновение туннельного тока. При его возникновении в процессе сближения в цепи обратной связи появляется ток, который через промежуточный усилитель ПУ дает сигнал на аналого-цифровой преобразователь, и система начинает отодвигать сканер от образца. С этого момента производится точное позиционирование исследуемой поверхности и зонда путем одновременного перемещения образца и уменьшения размера пьезокерамического сканера. При этом напряжение, обеспечивающее появление туннельного тока и установленное оператором, формируется цифроаналоговым преобразователем ЦАП-У, значение величины туннельного тока задается цифроаналоговым преобразователем ЦАП-І и поддерживается



цепью обратной связи. Этот процесс уменьшения размеров сканера (пьезокерамической трубки) продолжается до середины диапазона перемещения вдоль оси  $Z$ .

Цифроаналоговые преобразователи ЦАП- $X$  и ЦАП- $Y$  преобразуют цифровой сигнал в напряжение, подаваемое через усилители  $U1$  и  $U2$  на электроды пьезокерамической трубки, что позволяет обеспечить перемещение зонда с заданной дискретностью вдоль осей  $X$  и  $Y$ . Изменение разницы потенциалов между центральным внутренним электродом и четырьмя наружными электродами на одинаковую величину изменяет размеры пьезосканера в направлении оси  $Z$ .

Цепь обратной связи состоит из предварительного усилителя, разностного усилителя  $PY$ , фильтра низких частот ФНЧ, усилителей  $U4$  и  $U5$  собственно пьезопреобразователя, регулирующего величину туннельного расстояния между зондом и объектом.

При изменении туннельного тока вследствие изменения расстояния от зонда до объекта возникает разностный сигнал значения туннельного тока, который после усилителей  $U4$  и  $U5$  подается на электроды пьезосканера, изменяя перемещение зонда в направлении оси  $Z$  на величину изменения сканируемого профиля поверхности. Сигнал с усилителя  $U4$  поступает на аналого-цифровой преобразователь и записывается в качестве координаты рельефа.

Величина туннельного тока зависит не только от величины туннельного промежутка, но и от значения локальной работы выхода электронов в конкретном месте исследуемой поверхности. Для учета информации о распределении работы выхода в процессе сканирования к управляющему напряжению на электродах пьезосканера добавляется переменное напряжение с внешнего генератора  $\Gamma$  через усилитель  $U5$ . Частота  $\omega$  генерируемого генератором  $\Gamma$  напряжения должна быть выше частоты пропускания петли обратной связи с целью исключения отслеживания обратной связью возникающих колебаний зонда. В результате зонд начинает колебаться с малыми амплитудами:

$$\Delta Z(t) = \Delta Z_0(t) + \Delta Z_m \sin(\omega t), \quad (2.2)$$

где  $\Delta Z(t)$  – текущее значение смещения зонда по оси  $Z$ ;  $\Delta Z_0(t)$  – смещение под действием управляющего напряжения (заданного и скорректированного цепью обратной связи;  $\Delta Z_m$  – смещение под



действием переменного модулированного напряжения в конкретный момент времени;

Полосовой фильтр (ПФ) выделяет компоненту туннельного тока на частоте  $\omega$ , которая детектируется синхронным детектором (СД). На синхронный детектор СД помимо компоненты туннельного тока подается опорное напряжение с задающего генератора через фазовозвращатель (ФВ), который синхронизирует фазу сигналов. Амплитуда тока на частоте  $\omega$  записывается в память компьютера после преобразования с помощью АЦП аналогового сигнала в цифровой. Значение амплитуды тока пропорционально работе выхода электронов в конкретном месте исследуемой поверхности.

Регистрация вольт-амперных характеристик туннельного зазора в конкретном месте исследуемой поверхности осуществляется в следующей последовательности: отключается обратная связь электронным ключом К; напряжение на внутреннем электроде пьезосканера поддерживается конденсатором  $C$  (зонд на короткое время не изменяет положения над поверхностью), на туннельный промежуток подается напряжение  $U(t)$  пилообразной формы и синхронно в аналого-цифровом преобразователе регистрируется информация о туннельном токе с выхода предварительного усилителя ПУ. После замыкания электронного ключа К система обратной связи восстанавливает состояние туннельного контакта, соответствующее заданному значению туннельного тока. Запись вольт-амперных характеристик может многократно повторяться для формирования усредненных зависимостей туннельного тока от напряжения.

Наличие указанных систем позволяет использовать СТМ практически в автоматизированном режиме и получать реконструированное изображение топографии исследуемой поверхности в пределах перемещений зонда. Следует отметить, что сканирующей туннельной микроскопии, как методу исследования, присущи погрешности, связанные как с собственно процессом измерения, так и с внешними воздействиями. К таковым относятся погрешности, связанные с геометрией поверхности. Соотношение глубины впадин и высоты выступов на исследуемой поверхности с их шагом и формой могут приводить к получению недостоверной информации. Для исключения влияния изменяющейся температуры в процессе сканирования используют конструкции сканеров с дополнительными компенсаторами. Для исключения влияния адсорбированных на



*Рис. 2.7. Внешний вид СТМ «УМКА», выпускаемого концерном «Наноиндустрия» и автономной некоммерческой организацией «Институт нанотехнологий Международного фонда конверсии»*

исследуемую поверхность атомов газа используют микроскопы с вакуумными камерами, все СТМ снабжаются столами, предотвращающими воздействие вибраций. Столы нередко снабжаются микроприводами для облегчения выбора зоны исследования и предварительной настройки микроскопа.

За десятилетия, прошедшие с момента изобретения туннельного микроскопа, разработаны и запатентованы сотни, если не тысячи конструкций, позволяющих выполнять те или иные дополнительные функции. Несмотря на сложность системы управления, сканирующие туннельные микроскопы весьма компактны. На рис 2.7 представлена фотография СТМ «УМКА», выпускаемого концерном «Наноиндустрия» и автономной некоммерческой организацией «Институт нанотехнологий Международного фонда конверсии». Микроскоп имеет следующие основные технические характеристики:

- размер образца  $8 \times 8 \times (0,5...4,0)$  мм
- поле сканирования  $6 \times 6$  мкм;
- шаг сканирования 0,08/0,008 нм;
- шаг измерения по вертикали не хуже 0,02 нм;
- время сканирования кадра  $5 \times 5$  мкм не более 5 мин;
- время выхода системы на рабочий режим не более 2 мин;
- повышенная виброустойчивость, помехозащищенность.

СТМ «УМКА» комплектуется устройством для заточки игл.

### **2.1.2. Атомно-силовая микроскопия**

Принципиальное различие между сканирующим туннельным и атомно-силовым микроскопом (АСМ) заключается в том, что в АСМ для детектирования рельефа используется силовое взаимодействие микромеханического зонда с исследуемой поверхностью,





которое может быть контактным, прерывистым и бесконтактным. В качестве микромеханического зонда используется кантилевер (рис. 2.8) – чувствительная к очень малым нагрузкам микрооптическая балка, закрепленная в его основании и имеющая на свободном конце иглу конической или пирамидальной формы с углом при вершине от  $20$  до  $70^\circ$  и радиусом на острие от  $1$  до  $90$  нм (в зависимости от решаемых задач).

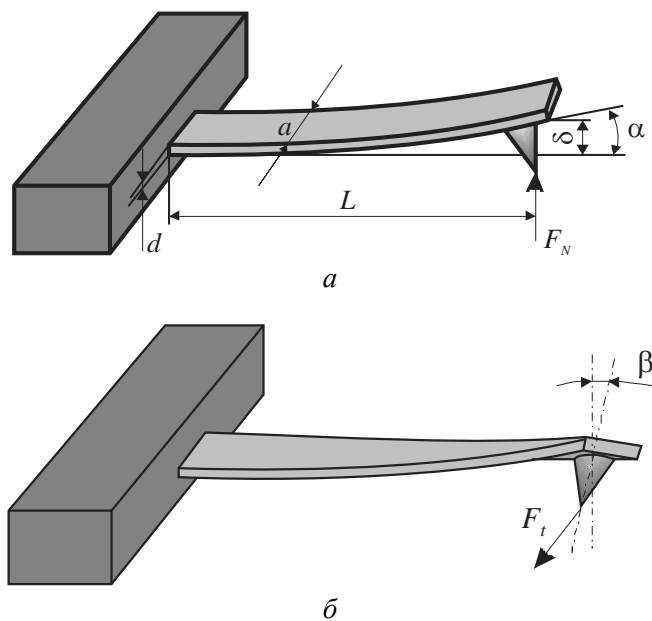


Рис. 2.8. Кантилевер атомно-силового микроскопа:  
 а – изгиб; б – кручение кантилевера под действием нормальной силы  $F_N$  и тангенциальной (латеральной) силы  $F_t$  соответственно [5];  $a$ ,  $d$ ,  $L$  – ширина, толщина и длина кантилевера соответственно;  $\alpha$  – угол изгиба;  $\beta$  – угол скручивания кантилевера;  $\delta$  – отклонение свободного конца микромеханической балки

Кантилеверы АСМ могут иметь различное конструктивное исполнение и размеры, обеспечивающие коэффициент жесткости  $10^{-3} \dots 10$  Н/м. Для измерения их деформации могут быть применены различные методы. Широкое распространение среди них получил метод оптического рычага [5]. Особенности реализации этого метода схематически представлены на рис. 2.9.

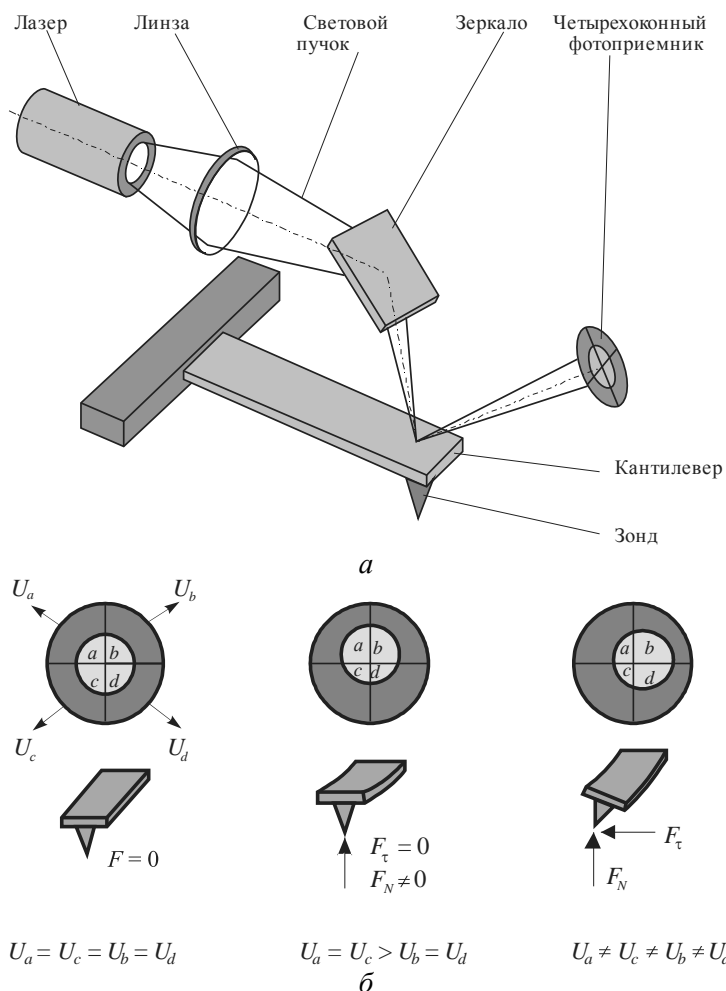


Рис. 2.9. Схема измерения сил взаимодействия зонда с поверхностью методом оптического рычага [5]:

$U_a, U_b, U_c, U_d$  – сигналы, вырабатываемые сегментами  $a, b, c$  и  $d$  фотоприемника соответственно

Метод основан на отражении лазерного луча, падающего на тыльную сторону кантилевера, и регистрации этого сигнала четырехконным фотоприемником; с этой целью микробалки имеют с противоположной игле стороны зеркальное покрытие из золота или алюминия. В том случае, если кантилевер не деформирован ( $F = 0$ ), сигналы в каждом из четырех окон равны ( $U_a = U_b = U_c = U_d$ ) (рис. 2.9, б). При возникновении нормальной силы  $F_N$  кантилевер



изгибается и лазерный луч отражается таким образом, что сигнал в окнах  $a$  и  $b$  превышает сигнал в окнах  $c$  и  $d$  ( $U_a = U_b > U_c = U_d$ ).

В том случае, если зонд деформируется под действием двух составляющих силы – нормальной  $F_N$  и латеральной  $F_\tau$ , все четыре сигнала в окнах фотоприемника не равны между собой по величине. Это дает возможность раздельно измерять обе составляющие силы взаимодействия зонда с поверхностью объекта. Кроме отмеченного метода оптического рычага для регистрации изгиба кантилевера могут быть применены интерферометрический метод (рис. 2.10, б), а также методы, основанные на использовании пьезоэлектрического (рис. 2.10, в) и пьезорезистивного (рис. 2.10, г) эффектов.

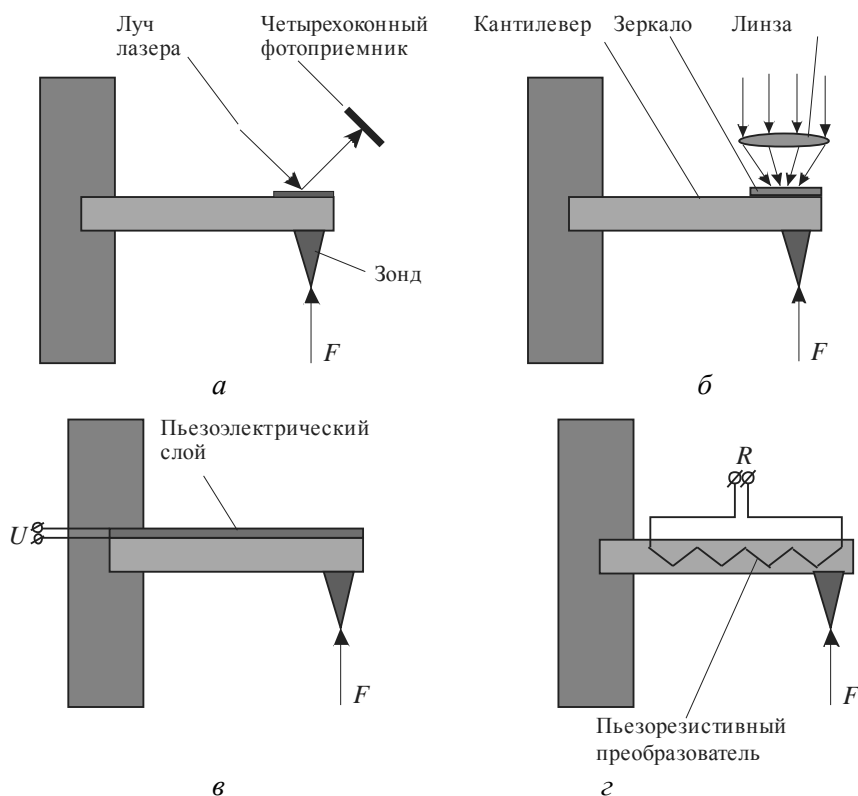


Рис. 2.10. Методы регистрации изгиба кантилевера в атомно-силовой микроскопии [5]:

$a$  – метод оптического рычага;  $б$  – интерферометрический метод;  $в$  – по пьезоэлектрическому эффекту;  $г$  – по пьезорезистивному эффекту



Так как кантилевер с зондом является основным элементом АСМ, для решения различных задач разработано множество их конструкций и исполнений. С позиции выполнения зондом своих функций важным условием является образование вблизи его кончика атомно-острых выступов [5]. Широкое распространение получили зонды, выполненные из кремния. Зонды из кремния формируют методами фотолитографии и травления. Кантилеверы для бесконтактного сканирования могут выполняться с токопроводящим покрытием из металлов Au, Pt, Cr, W и других, для контактного – с алмазоподобным износостойким покрытием. На зонды, предназначенные для реализации технологии магнитно-силовой микроскопии, наносят покрытия из ферромагнитных материалов (Fe, Co и др.). Для сканирования узких впадин, близких по форме к вертикальным, применяются вискерные зонды, имеющие дополнительно к игле вискер на ее конце, длина вискера на два порядка больше радиуса зонда. Зонды с вискером (усоподобный монокристалл) из гидрофобного механически устойчивого материала имеют радиус 10 нм и длину вискера  $1 \pm 0,2$  мкм, а зонды с вискером из алмазоподобного углерода имеют радиус 1 нм при длине вискера до 200 нм. Освоена технология изготовления зондов, оснащенных одностенными углеродными нанотрубками, отношение длины которых к их диаметру достигает величины 1000 и более. Зонды с углеродными нанотрубками обладают высокой гибкостью и стойкостью к повреждениям и могут применяться для исследования поверхностей с глубоким профилем [5].

В зависимости от расстояния между зондом и исследуемой поверхностью зонд может отталкиваться от объекта (на малых расстояниях) или притягиваться к нему (на больших расстояниях) [5]. Схематически зависимость силы взаимодействия от расстояния между зондом и исследуемой поверхностью представлена на рис. 2.11. Отмеченные силы взаимодействия используются при реализации различных режимов атомно-силовой микроскопии – контактных, бесконтактных и полуконтактных (квазиконтактных).

АСМ оснащены, как правило, устройствами обратной связи, обеспечивающей защиту зонда от механических повреждений при взаимодействии с большими выступами, которые имеются на поверхности исследуемого объекта. При сканировании в контактном режиме острие иглы кантилевера контактирует с поверхностью

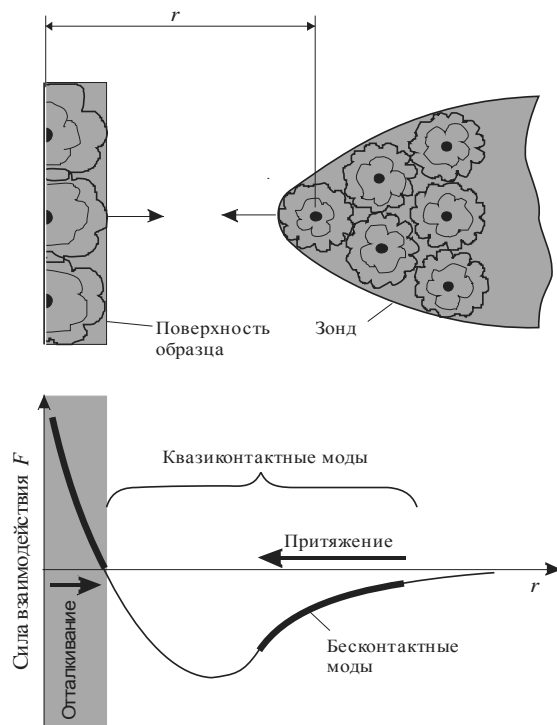


Рис. 2.11. Схема возникновения и использования межатомных сил в различных модах атомно-силовой сканирующей микроскопии [5]:

$r$  – расстояние между зондом и исследуемой поверхностью. На участке  $AB$  возможно измерение локальной жесткости материала при контактном взаимодействии, на участке  $BC$  – бесконтактная механическая спектроскопия

с постоянной силой  $F_N$ , а система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба микромеханической балки. Сканирование в бесконтактном режиме исключает наличие латеральных сил, при сканировании используется пьезовибратор, который передает кантилеверу колебания частотой, близкой к резонансным. При изменении сил взаимодействия между кончиком иглы и поверхностью происходит сдвиг резонансной частоты и фазы колебаний в каждой точке, которые записываются при постоянной амплитуде колебаний кантилевера, поддерживаемой системой обратной связи. Сканирование в полуконтактном режиме также осуществляется с использованием колебаний кантилевера.

Контактный режим работы АСМ позволяет получать информацию о топологии исследуемой поверхности, а также о ряде физических характеристик, например, о величине локальной жесткости, адгезии, силах трения и др. [5]. Характер взаимодействия зонда с исследуемой поверхностью объекта в режиме сближения и удаления схематически показан на рис. 2.12 [5].

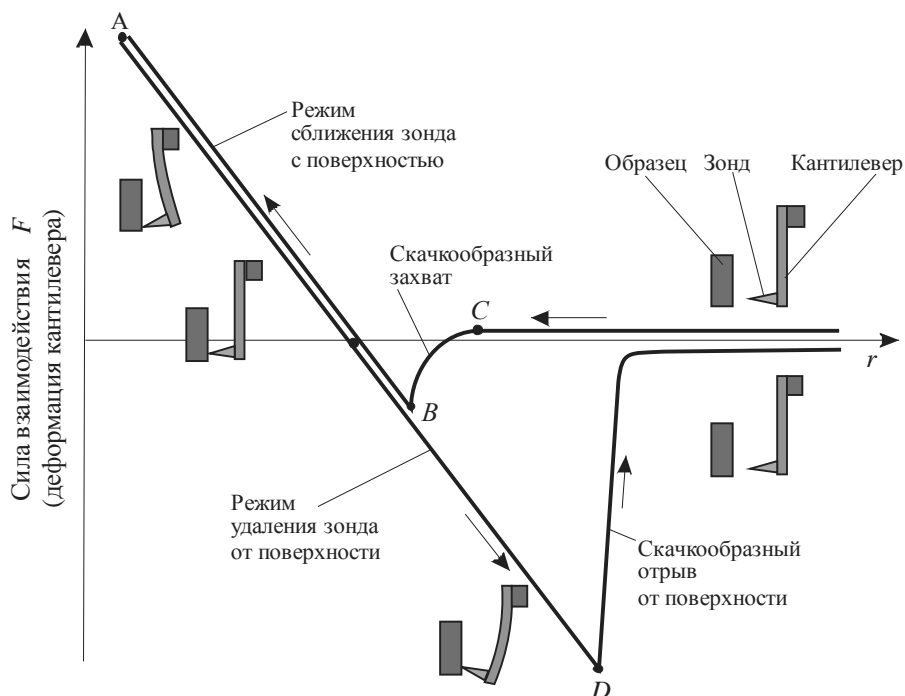


Рис. 2.12. Схематическое изображение зависимости силы взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с твердой поверхностью от расстояния между ними в режиме сближения и удаления на воздухе [5]

На большом удалении зонда от поверхности сила притяжения между ними мала. При уменьшении расстояния зонд сильнее притягивается к объекту и на участке  $CB$  возможен скачкообразный захват зонда. При достижении точки  $B$  зонд начинает отталкиваться от объекта и кантилевер изгибается в другую сторону. Удаление зонда от исследуемой поверхности приводит к разгрузке кантилевера (точка  $B$ ) до нуля. Однако вплоть до точки  $D$  зонд удерживается поверхностью за счет адгезионных сил. В точке  $D$  происходит скачкообразный отрыв зонда от объекта. В условиях абсолютно



упругого взаимодействия зонда с поверхностью ветви 1 (приближение зонда к поверхности) и 2 (удаление зонда от поверхности) практически совпадают [5]. Создание атомно-силовых микроскопов послужило толчком к разработке множества различных зондовых нанотехнологий.

В отдельных случаях могут быть реализованы динамические режимы АСМ, основанные на использовании непрерывных колебаний зонда на собственной частоте кантилевера. На рис. 2.13 [5] представлены схемы бесконтактного и квазиконтактного динамического режимов атомно-силовой микроскопии. В основу динамических режимов АСМ, связанных с колебаниями кантилевера, положено наличие зависимости параметров вынужденных колебаний от расстояния между кончиком зонда и поверхностью.

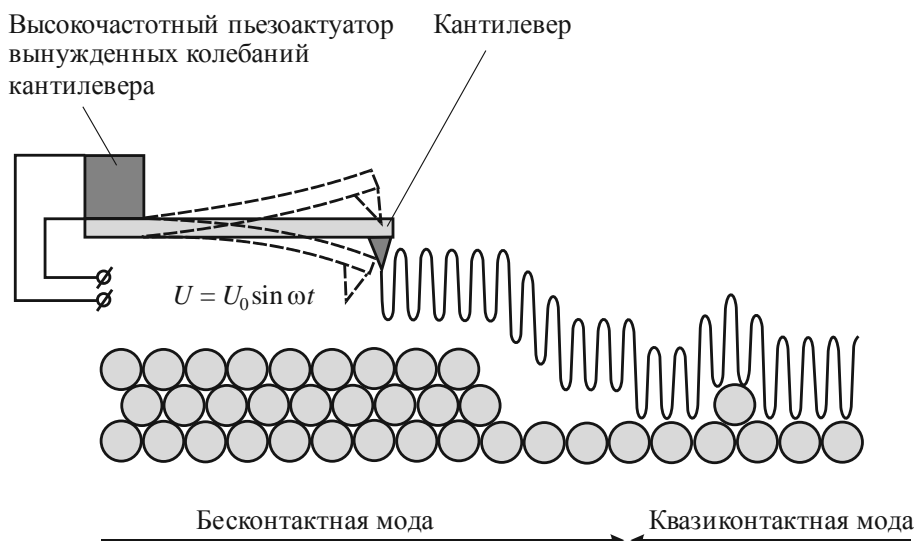


Рис. 2.13. Бесконтактная и квазиконтактная динамические моды атомно-силовой микроскопии [5]

Бесконтактный динамический режим АСМ используют при изучении мягких материалов, например биологических. Амплитуда колебаний зонда в этом случае мала (1 нм), а датчик смещения кантилевера обладает высокой чувствительностью. Квазиконтактный динамический режим АСМ применяют при изучении жестких объектов, например металлов. Амплитуда колебаний зонда при его использовании составляет 10...100 нм. Квазиконтактный режим



предполагает касание зондом объекта при максимальном отклонении кантилевера в сторону исследуемой поверхности [5]. Среднее расстояние между зондом и поверхностью в процессе сканирования поддерживают цепи обратной связи. Упрощенная схема управления атомно-силовым микроскопом при использовании в контактном режиме представлена на рисунке рис. 2.14 [35].

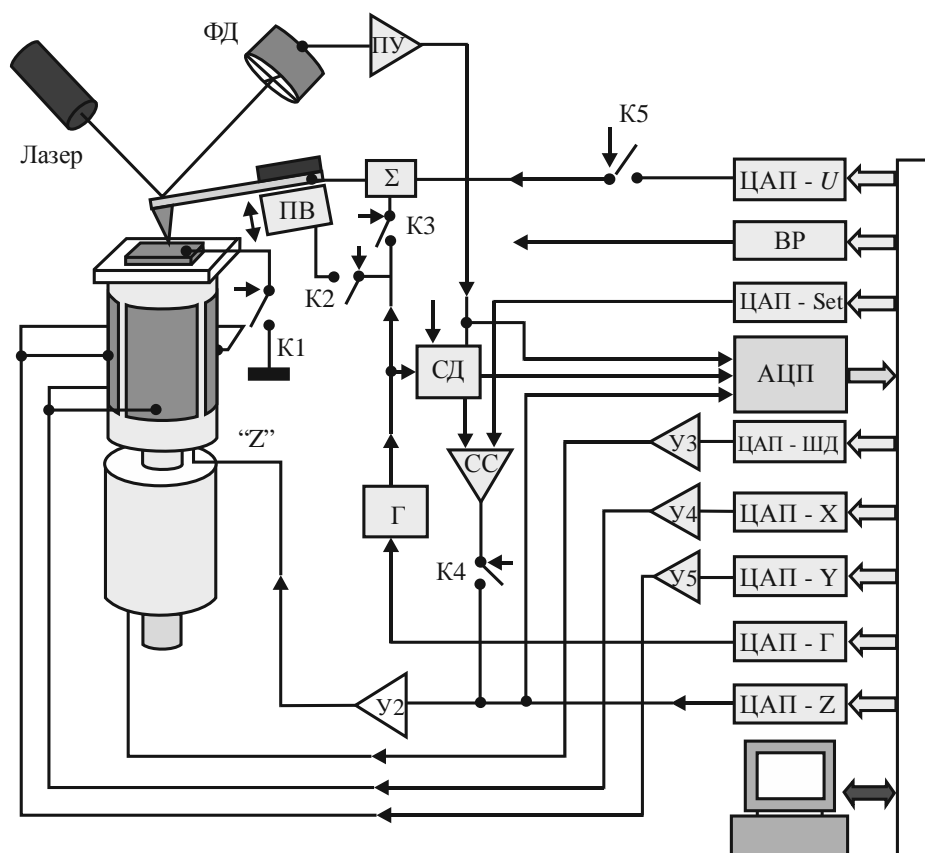


Рис. 2.14. Упрощенная схема управления атомно-силовым, электросиловым и магнитно-силовым микроскопом [35]:

К1 – К5 – электронные ключи, ВР – выходной регистр; Г – генератор возбуждения колебаний кантилевера; ЦАП-Г двухканальный цифроаналоговый преобразователь для формирования величины амплитуды и частоты сигнала на генератор; ПВ – пьезовибратор; СД – детектор амплитуды и фазы колебаний кантилевера; СС – схема сравнения





Перед началом исследования поверхности с использованием микроскопа измеряются амплитудно-частотная (АЧХ) и фазочастотная (ФЧХ) характеристики кантилевера в отведенном от поверхности положении путем подачи переменного напряжения синусоидальной формы с генератора Г через замкнутый ключ К2 на пьезовибратор ПВ и на синхронный детектор СД (опорное напряжение). Колебания кантилевера приводят к появлению переменной составляющей на частоте возбуждения в токе фотодиода. Цифроаналоговый преобразователь ЦАП-Г формирует пилообразное управляющее напряжение, перестраивающее частоту генератора Г в диапазоне, заданном оператором. Напряжение с фотодиода передается через предварительный усилитель ПУ на синхронный детектор СД. Запись амплитуды и фазы сигнала фиксируется в памяти компьютера посредством преобразования аналогового сигнала в цифровой преобразователем АЦП, после обработки результатов сканирования (записанных амплитудно-частотных и фазочастотных характеристик) на экран компьютера выводится необходимая визуальная картина исследуемых параметров.

### 2.1.3. Электросиловая и магнитно-силовая микроскопия

Электросиловая микроскопия (ЭСМ) – разновидность атомно-силовой микроскопии, которая использует взаимодействие зонда кантилевера с электрическим полем над поверхностью образца [35]. В ЭСМ используются зонды с проводящим покрытием для исследования тонких слоев диэлектрических или полупроводниковых материалов, размещенных на проводящей подложке. На рис. 2.15 [35] представлена схема исследования диэлектрических свойств материала методом ЭСМ, предусматривающим два прохода зонда: первый проход выполняется в полуконтактном режиме, когда на зонд накладываются вынужденные колебания с частотой, близкой к резонансной; второй – на некотором расстоянии  $Z_0$  (расстояние обеспечивается пьезоприводом) по траектории, повторяющей сканируемый рельеф) и переменным напряжением между токопроводящей подложкой и зондом с частотой, равной частоте вынужденных колебаний. Изменения амплитуды колебаний кантилевера будут зависеть от изменения диэлектрических свойств образца (емкости между зондом и образцом в конкретных местах траектории).

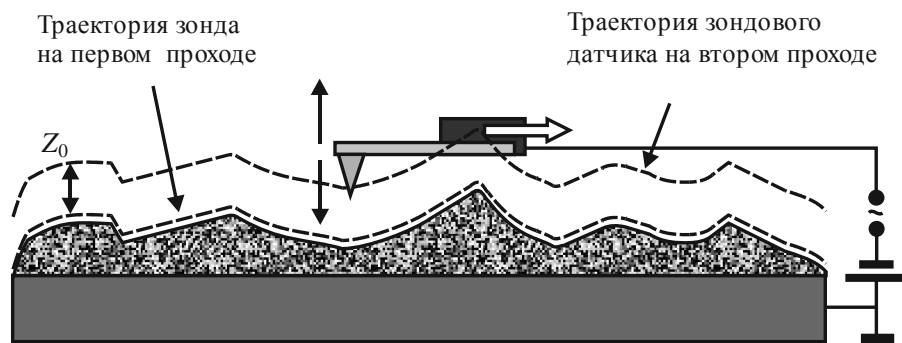


Рис. 2.15. Схема измерения диэлектрических свойств материалов в электрическом поле [35]

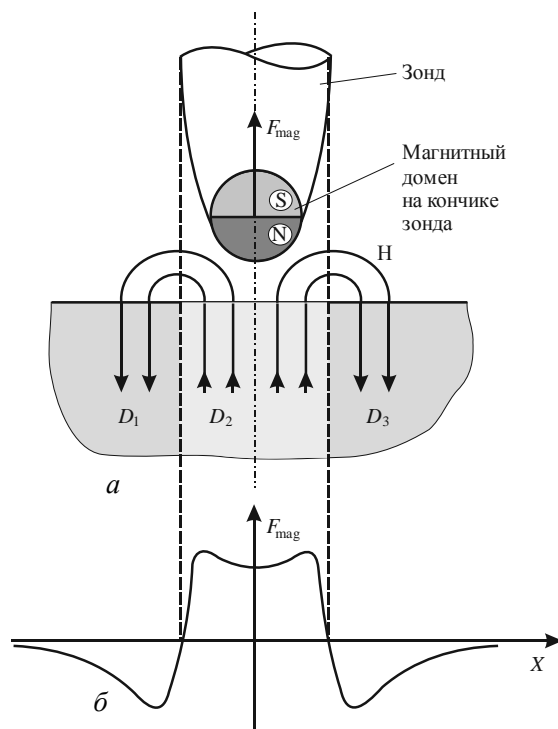


Рис. 2.16. Принцип работы магнитно-силового сканирующего микроскопа [5]:

$F_{mag}$  — сила магнитного взаимодействия;  $H$  — магнитное поле образца в области расположения зонда;  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  — магнитные домены в исследуемом образце



Электросиловая микроскопия может быть использована для поиска дефектов в электрических схемах, для обнаружения связанных зарядов, для чтения информации, представленной в виде зарядов на поверхности.

Магнитно-силовая микроскопия (MFM) является разновидностью атомно-силовой микроскопии, в которой в качестве силового воздействия используется взаимодействие магнитного момента исследуемой поверхности и тонкого слоя ферромагнетика, нанесенного на поверхность зонда кантилевера [5]. Авторами метода являются И. Мартин и К. Викрамасингх. На рис. 2.16 представлена схема принципа функционирования сканирующего магнитно-силового микроскопа.

Магнитно-силовая микроскопия может быть реализована однопроходным или двухпроходным сканированием. Однократное сканирование выполняется при исследовании гладких поверхностей; если исследуемый объект имеет сильно развитую поверхность, рельеф которой существенно влияет на результат магнитных измерений, то реализуют методику, основанную на двукратном сканировании.

При первом сканировании, выполненном в контактном и квазиконтактном режиме, строится обычное АСМ-изображение поверхности. Повторно тот же участок сканируют на таком расстоянии от поверхности, при котором ван-дер-ваальсовы силы становятся значительно ниже магнитных. Изображение поверхности, избавленное от влияния геометрических характеристик, получают вычитанием первой матрицы чисел из второй [5].

#### 2.1.4. Наноиндентирование

Контактная атомно-силовая микроскопия, позволяющая использовать контролируемое силовое воздействие на объект, на сегодняшний день является незаменимой для определения физико-механических свойств нанообъектов. Совокупность методов определения твердости, модуля упругости, оценки вязкости и энергии разрушения, оценки пористости и других характеристик материалов в пределах субмикронного (до сотен и тысяч атомных слоев) и наноразмерного диапазона получило название наноиндентирования [5]. Для наноиндентирования используют аттестованные инденторы. Несмотря на то что твердость не является фундаментальным свойством материала, которое можно однозначно связать с определенным физиче-

ским процессом структурных преобразований, этот показатель информативен, чувствителен к изменению структурного состояния и по этим причинам очень часто применяется при исследовании различного рода материалов. При наноидентировании имеется возможность получения диаграмм «усилие внедрения–глубина погружения индентора» ( $P - h$ ) и вычисление в результате соответствующих расчетов более десяти параметров, характеризующих материал на наноуровне [5]. После специальной обработки при использовании полученных при наноиндентировании данных может быть построена кривая зависимости «напряжение–деформация».

На рис. 2.17 показаны общий вид и схема сканирующего нанотвердомера «НаноСкан», позволяющего в локальных участках оценивать свойства тонких пленок и покрытий. Прибор одновременно с измерением рельефа с высоким пространственным разрешением проводит оценку модуля упругости и твердости поверхностного слоя. Особенности устройства и эксплуатации прибора описаны в работе [36]. В 2014 г. федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» была разработана флагманская модель прибора «НаноСкан-4D», представляющая собой многофункциональный измерительный комплекс, созданный по модульному принципу и реализующий более 30 различных измерительных методик [37].

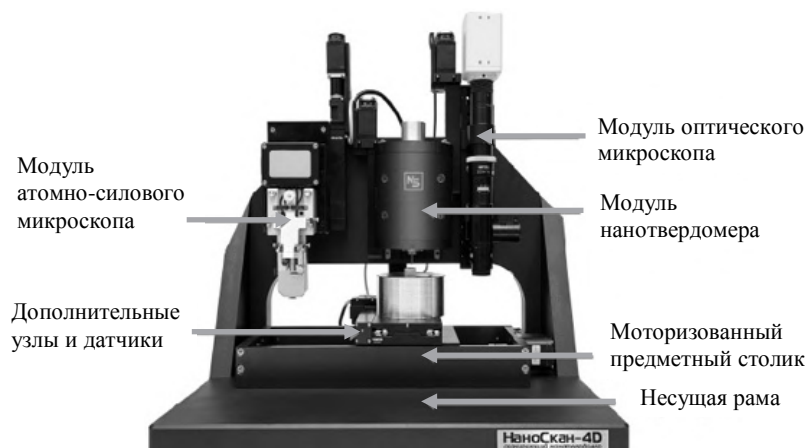


Рис. 2.17. Измерительный блок сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-4D+» [37]



В состав комплекса, помимо компьютера с программным обеспечением, входят:

- модуль нанотвердомера, имеющий большой диапазон рабочего хода и поэтому обеспечивающий измерение твердости широкого спектра материалов – от пластиков и резин до оксида алюминия;

- модуль оптического микроскопа для осуществления вывода увеличенного изображения исследуемой области объекта на экран монитора компьютера;

- модуль атомно-силового микроскопа, выполняющий измерение топографии поверхности, геометрии отпечатков и царапин, исследование магнитных и электрических неоднородностей;

- датчик латеральной нагрузки для измерения латеральной нагрузки при царапании и многоцикловом истирании, а также определения коэффициента трения в процессе трибологических испытаний;

- встраиваемый трехкоординатный лазерный гетеродинный интерферометр, позволяющий проводить измерения в реальном времени;

- модуль увеличения нормальной нагрузки индентирования, позволяющий увеличить нагрузку на индентор до 40 Н.

Модульная конструкция дает возможность проводить широкий спектр исследований материалов в субмикронном и нанометровом диапазонах, а также манипулировать атомами и молекулами, захватывая их зондом и перенося в заданное место.

Модуль нанотвердомера используется для следующих измерений:

- твердости в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р 8.748–2011 (ИСО 14577-1:2002) [38], ГОСТ 9450–76 [39], ГОСТ 2999–75 [40];

- измерение твердости царапанием (склерометрии);

- силовой спектроскопии;

- динамического измерения жесткости;

- механической нанолитографии;

- измерения жесткости микробалок и мембран;

- определения зависимостей твердости и модуля упругости от глубины внедрения индентора;

- автоматизированного построения двумерных и трехмерных карт распределения твердости и модуля упругости по поверхности;

- адгезии методом прилипания-скольжения;

– проведение усталостных испытаний циклическим индентированием;

– измерений в жидкой среде.

На рис. 2.18 изображена диаграмма «нагрузка–глубина внедрения индентора» при многоцикловом индентировании [37].

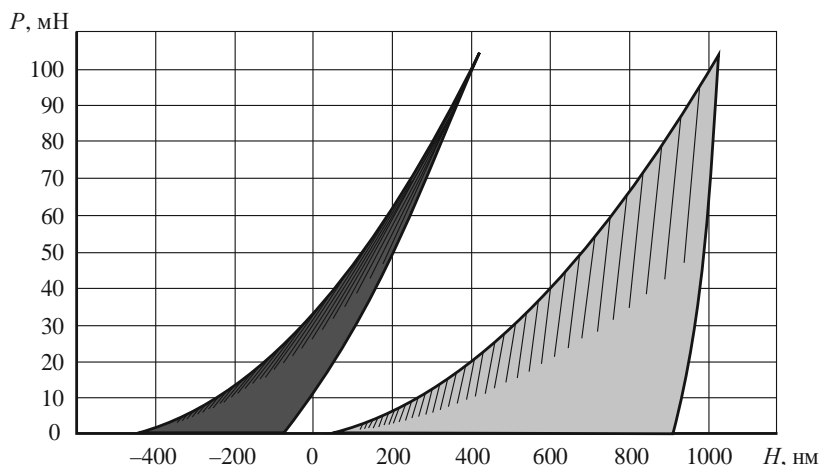


Рис. 2.18. Диаграмма «нагрузка–глубина внедрения индентора» при многоцикловом индентировании [37] (слева диаграмма для плавленого кварца, справа – для стали)

Модуль оптического микроскопа позволяет позиционировать рабочую область атомно-силового микроскопа и индентора твердомера, измерять микроэлементы на исследуемой поверхности.

Модуль атомно-силового микроскопа функционирует в следующих режимах:

- атомно-силовая контактная микроскопия (AFM);
- атомно-силовая микроскопия в режиме прерывистого контакта (VAFM);
- сканирующая туннельная микроскопия (STM);
- атомно-силовая микроскопия высоких магнитных полей образца (M-AFM);
- атомно-силовая микроскопия электропроводности и электрических потенциалов образца (EAFM);
- атомно-силовая микроскопия упругих свойств образца (FM-AFM);



- атомно-силовая микроскопия трения на поверхности образца (LF-AFM);
- атомно-силовая микроскопия вязкости образца (V-AFM);
- атомно-силовая микроскопия адгезионных свойств образца (AD-AFM);
- литография в режиме атомно-силовой микроскопии (AFM-LIT);
- измерение твердости по изображению восстановленного отпечатка;
- расчет расширенного набора параметров шероховатости по двумерным и трехмерным изображениям рельефа поверхности в соответствии с рекомендациями международных стандартов ISO 3274, ISO 4287, ISO 13565 и ISO 16610.

«НаноСкан-4D+» снабжается модулем встраиваемого трехкоординатного лазерного интерферометра, который предназначен для решения задач сертификации и контроля продукции наноиндустрии, а также для контроля метрологических характеристик других сканирующих зондовых микроскопов.

Модуль увеличения нормальной нагрузки индентирования позволяет проводить измерение твердости исследуемого материала при различных нагрузках без смены индентора. Это особенно важно при изучении наноструктурированных композиционных материалов.

Примерами использования наноиндентирования для определения физико-механических свойств материалов в нанодиапазоне могут быть определение контактной усталости и оценка вязкости разрушения материалов. Многократное воздействие наноиндентора на исследуемую поверхность позволяет изучать процессы контактного разрушения на площадках нанометрового размера. На рис. 2.19 отражена динамика накопления повреждений при развитии наноконтактной усталости [5].

Ось ординат соответствует уровню энергии  $W_p$ , которая затрачивается на пластическую деформацию материала в единичном цикле нагружения. На первых трех циклах нагружения происходит снижение диссипации энергии  $W_p$  в зоне взаимодействия индентора с объектом. После 250 циклов нагружения поверхности величина  $W_p$  резко возрастает. Объясняется этот скачок образованием микротрещины в зоне нагружения. Методом наноиндентирования

установлено, что в условиях наноконтакта несущая способность материала может многократно превышать его макроскопический предел текучести [5].

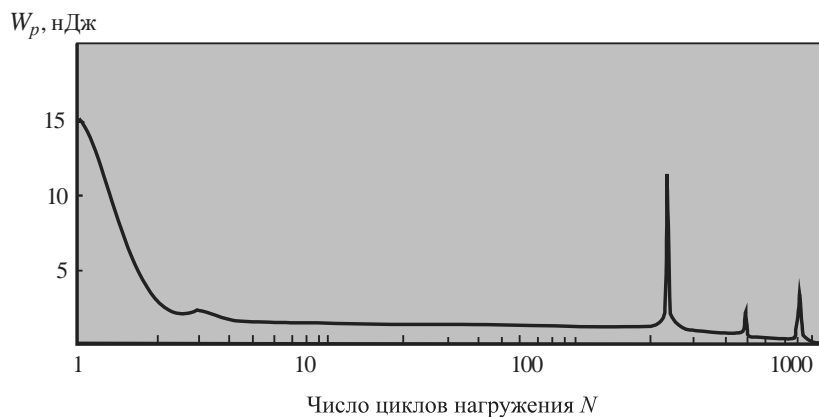


Рис. 2.19. Зависимость энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию частично стабилизированной керамики  $ZrO_2$ , от количества циклов усталостного нагружения [5]

Важнейшей характеристикой материалов конструкционного назначения является вязкость разрушения (трещиностойкость)  $K_{Ic}$ . Методика стандартных испытаний предполагает подготовку в исходных образцах трещин и дальнейшее их нагружение до разрушения. На миниатюрных образцах такая методика не может быть реализована по ряду обстоятельств. Кроме того, длительное время используется метод определения трещиностойкости, основанный на вдавливании в материал индентора и измерении длины возникающей трещины. Используется он при исследовании хрупких материалов: стекол, керамик, твердых сплавов, карбидов и др. Технология наноиндентирования позволяет оценивать трещиностойкость объектов малых объемов или покрытий малой толщины. Метод непрерывного вдавливания индентора является единственным, позволяющим получить количественную оценку вязкости разрушения покрытий и слоев толщиной от десятка нанометров до единиц микрометров [5]. Образование трещин в материале, обусловленное нанесением отпечатка, фиксируется на диаграмме «нагрузка  $P$ –смещение индентора  $h$ » в виде моды неустойчивой деформации (характерной ступеньки на кривой). Неустойчивость деформации может





проявляться на ветвях, соответствующих как нагружению, так и разгрузке материала (рис. 2.20).

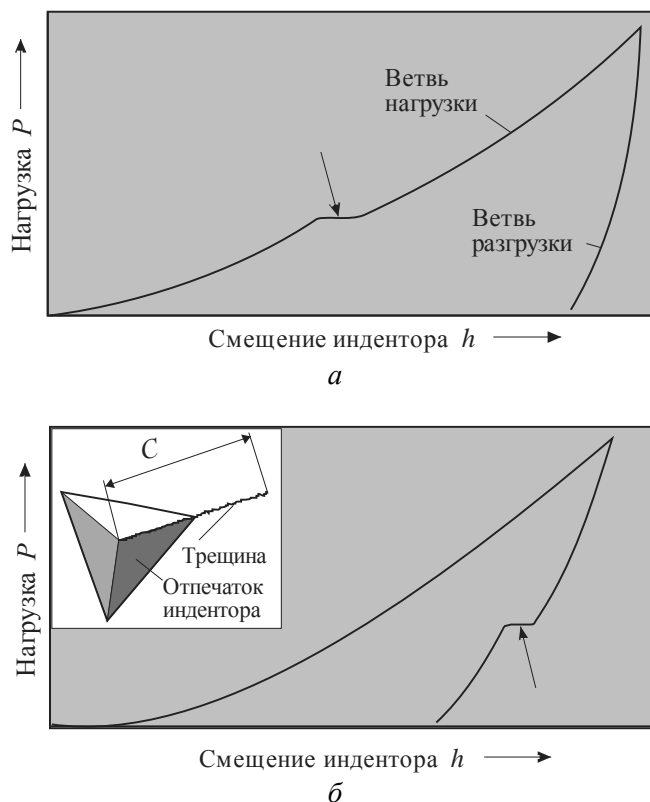


Рис. 2.20. Схематическое изображение скачкообразной неустойчивости на диаграммах нагружения, фиксируемых в процессе наноиндентирования [5], горизонтальные участки на диаграммах, отмеченные стрелками, соответствуют образованию трещины в процессе нагружения объекта (а) и разгрузки (б)

В работах Ю.И. Головина показано, что при увеличении скорости деформирования германия и кремния наблюдается скачкообразный рост динамической вязкости разрушения. При достижении скоростью деформации некоторой величины трещины совсем не образуются (рис. 2.21) [5]. Объясняется обнаруженный эффект тем, что в локальных областях в связи с малым количеством дислокаций

реализуется «гомогенный» (бездислокационный) механизм зарождения трещин, требующий приложения более высоких напряжений. Ю.И. Головин предположил, что наблюдаемое при нагружении пластическое течение материала происходит за счет генерирования и перемещения точечных дефектов, а не дислокаций.

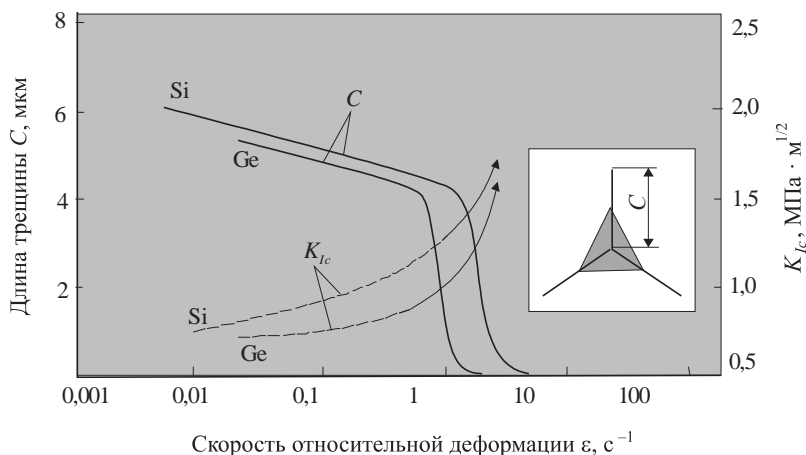


Рис. 2.21. Зависимость длины трещины  $C$  и критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  от скорости относительной деформации для кремния и германия [5]

Используя измерительную систему «Наноскан», разработанную в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов (г. Троицк), удалось на наноуровне оценить трещиностойкость хрупких сверхтвердых материалов, в частности карбида кремния [36]. Критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  рассчитывался по ширине отпечатка, формирующегося в процессе царапания поверхности трехгранной алмазной пирамидой, и длине образующихся на берегах царапин трещин при использовании зависимости следующего вида:

$$K_{Ic} = 0,035 \left( \frac{L}{a} \right)^{-1/2} \left( \frac{CE}{H} \right)^{2/5} Ha^{1/2} C^{-1}, \quad (2.3)$$

где  $H$  – твердость материала;  $E$  – модуль упругости;  $L$  – длина радиальной трещины;  $a$  – полуширина отпечатка;  $C$  – коэффициент стеснения, равный 2 для хрупких материалов.



При использовании такой технологии исследования появились основания сделать вывод, что уменьшение масштаба индентирования до субмикронного уровня позволяет наблюдать пластическое течение традиционно хрупких сверхтвердых материалов.

### **2.1.5. Зондовые методы манипулирования молекулами и атомами**

Зондовые методы позволяют не только получать сведения о топографии поверхности и свойствах материалов в нанодиапазоне, но и манипулировать отдельными молекулами и атомами. В настоящее время уже освоены такие операции, как захват отдельных атомов, перенос их на новое место, атомная сборка проводников шириной в один или несколько атомов, инициирование локальных химических реакций. Хорошо известны примеры получения из отдельных атомов изображений иероглифов, аббревиатуры IBM и даже опубликованного в мае 2013 г. самого маленького в мире мультфильма, который называется «A Boy and His Atom» («Мальчик и его атом»). В созданной анимации ученые фирмы IBM манипулировали с использованием туннельного микроскопа атомами углерода на медной подложке. Манипуляция атомами осуществляется с помощью иглы-зонда, для этого используют два способа – горизонтальный и вертикальный. Схематически они изображены на рис. 2.22 [5]. Горизонтальная манипуляция реализуется путем подвода зонда к месту над выбранным на поверхности атомом, перемещения зонда вниз до точки «касания» с атомом и последующего смещения параллельно поверхности образца. При соблюдении оптимальных режимов (туннельного тока) атом захватывается зондом и смещается вместе с ним в выбранную позицию. На следующем этапе иглу отводят от поверхности, а атом остается в новом положении.

Способ вертикальной манипуляции заключается в подводе к атому зонда, захвате атома, отрыве его от поверхности, переносе и «сбросе» в необходимое положение. Открепление атома осуществляют переключением напряжения на зонде. Разработанные в настоящее время технологические приемы обеспечивают слишком маленькую производительность, потому их нельзя применять в производственных целях. Применяемые технологии имеют лабораторный немассовый характер.



Рис. 2.22. Схемы горизонтального (а) и вертикального (б) перемещения атомов с использованием сканирующего туннельного микроскопа [5]

Зондовая микроскопия позволяет не только осуществлять атомный дизайн, но и оперировать с объектами в виде молекул. В настоящее время отрабатываются технологии резки длинных молекул, захвата их зондом, прикрепления полученных фрагментов к электродам. Методы зондовой микроскопии используются при разработке процессов нанолитографии, представляющей собой «рисование» на поверхности структур с размерами в десятки нанометров [5]. К практической реализации в большей степени пригодны процессы литографии, основанные на следующих принципах: химическом окислении и модифицировании поверхности при взаимо-



действии движущейся иглы с поверхностью объекта; осаждении органических молекул с движущегося острия; контролируемом нанонаукаливании или наноцарапании.

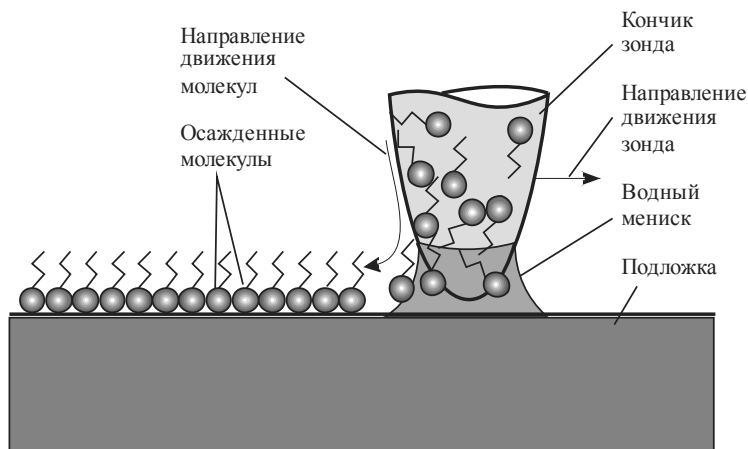


Рис. 2.23. Осаждение молекул на подложку движущимся зондом [5]

Технология нанолитографии – «напописьменность», напоминающая процесс получения изображения пером и чернилами, схематически показана на рис. 2.23 [5]. Молекулы, находящиеся на поверхности зонда, движутся к его кончику и, попадая на поверхность, формируют изображение. Разработанные процессы нанолитографии характеризуются малой производительностью, что является основным фактором, сдерживающим их практическое применение в массовых масштабах. Объясняется это «последовательным» принципом действия всех сканирующих методов. Возможность осуществления с высокой точностью механического царапания поверхности зондом атомно-силового микроскопа или направленного окисления поверхности под зондом путем подачи на него электрического потенциала представляется перспективной для использования в процессах нанолитографии [17].

### 2.1.6. Ближнепольная оптическая микроскопия

Размер минимального размера пятна, которое можно получить фокусированием электромагнитного излучения, называется дифракционным пределом. Дифракционный предел для оптических



приборов, открытый в 1873 г. Эрнстом Аббе, связан с явлением дифракции электромагнитных волн, которая не позволяет уменьшить размер пятна. Разрешающая способность оптического микроскопа  $\delta$  ограничена дифракционным пределом, определяемым по формуле

$$\delta \approx \frac{0,5\lambda}{n}, \quad (2.4)$$

где  $\delta$  – минимальный диаметр наблюдаемого объекта;  $\lambda$  – длина волны света;  $n$  – коэффициент преломления среды.

Согласно формуле (2.4) теоретически с помощью оптического микроскопа в воздушной среде можно увидеть объекты размером не более 180...200 нм в фиолетовом диапазоне видимого спектра, фактически же размером 200...300 нм. Применение иммерсии (жидкой, как правило, среды с коэффициентом преломления ~1,5) позволяет разглядеть в оптические микроскопы объекты размером не меньше 200 нм. В 1928 г. ирландский изобретатель Эдвард Синг (Е.Н. Synge) предложил схему оптического микроскопа, позволяющую обойти дифракционный предел, но лабораторное подтверждение этой возможности было получено Е.А. Эшем (Е.А. Ash) в Лондонском University College только в 1972 г. Изобретение туннельного микроскопа позволило группе исследователей из Цюрихской лаборатории фирмы IBM во главе с Дитером Полем (D.W. Pohl) использовать оптику в видимом диапазоне электромагнитного излучения для получения оптических изображений с разрешением  $\lambda/20$ . Для реализации идеи создания сканирующего ближнепольного оптического микроскопа (СБОМ), помимо изобретения СТМ и знания о поведении электромагнитного поля при прохождении света через отверстие с диаметром намного меньшим длины волны [35], необходима оптика, которая имела бы апертуру намного меньшую длины волны.

На рис. 2.24 представлена схема конструкции зонда на основе оптоволоконна.

В полной мере реализовать потенциальные возможности СБОМ удалось после решения таких технических задач, как повышение энергетической эффективности зондов и обеспечение надежного контроля расстояния между зондом и поверхностью, которое не



может быть однозначно определено по зависимости величины сигнала от расстояния. Для решения задачи обеспечения контроля расстояния в СБОМ вводятся дополнительные блоки для выполнения функций СТМ или АСМ.

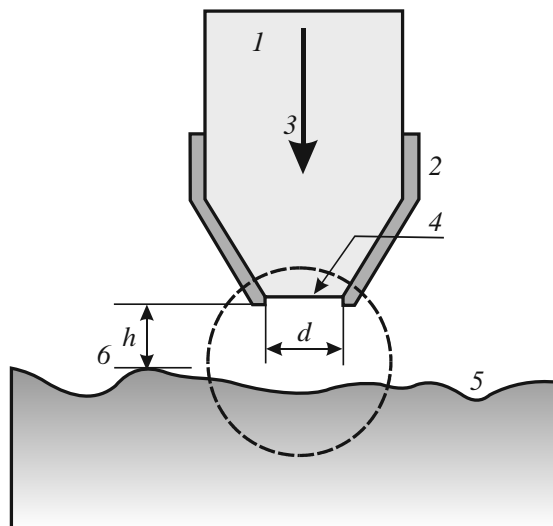


Рис. 2.24. Схемы конструкции зонда сканирующего ближнепольного оптического микроскопа:

1 – заостренное оптоволокно; 2 – металлическое покрытие; 3 – лазерное излучение (возможны другие схемы освещения зоны исследования); 4 – апертура  $d \ll \lambda$ ; 5 – исследуемая поверхность; 6 – расстояние  $h < \lambda$  между зондом и исследуемой поверхностью [41]

Блок-схема СБОМ представлена на рис. 2.25 [41]. Запись изображения осуществляется по двум каналам: первый – для воспроизведения рельефа поверхности; второй – для регистрации локального распределения показателя преломления в тончайшем приповерхностном слое. Контраст на изображениях определяется процессами отражения, преломления, поглощения и рассеяния света, которые, в свою очередь, зависят от локальных оптических свойств образца. СБОМ представляет собой сложный измерительный комплекс, для работы с которым необходима высокая квалификация оператора.

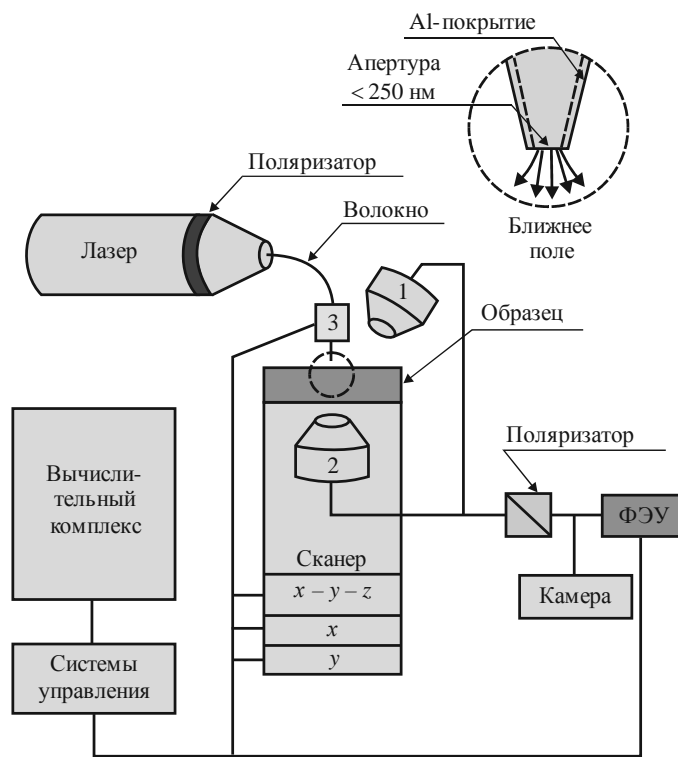


Рис. 2.25 Упрощенная блок-схема сканирующего ближнепольного оптического микроскопа:

1 – микрообъектив, функционирующий в отраженном свете; 2 – микрообъектив, функционирующий в проходящем свете; 3 – шаговый двигатель для перемещения зонда [41]

Для практической реализации технологии ближнепольной микроскопии разработано несколько разновидностей соответствующих приборов (рис. 2.26).

В этих приборах используются волноводы и диафрагмы, поперечные размеры которых значительно меньше длины волны падающего света. Свет за предел диафрагмы почти не испускается. В то же время при взаимодействии с близко расположенным объектом некоторая часть энергии электромагнитного поля преобразуется в обычные распространяющиеся моды [5]. Эта энергия может быть зафиксирована высокочувствительным фотоприемником.



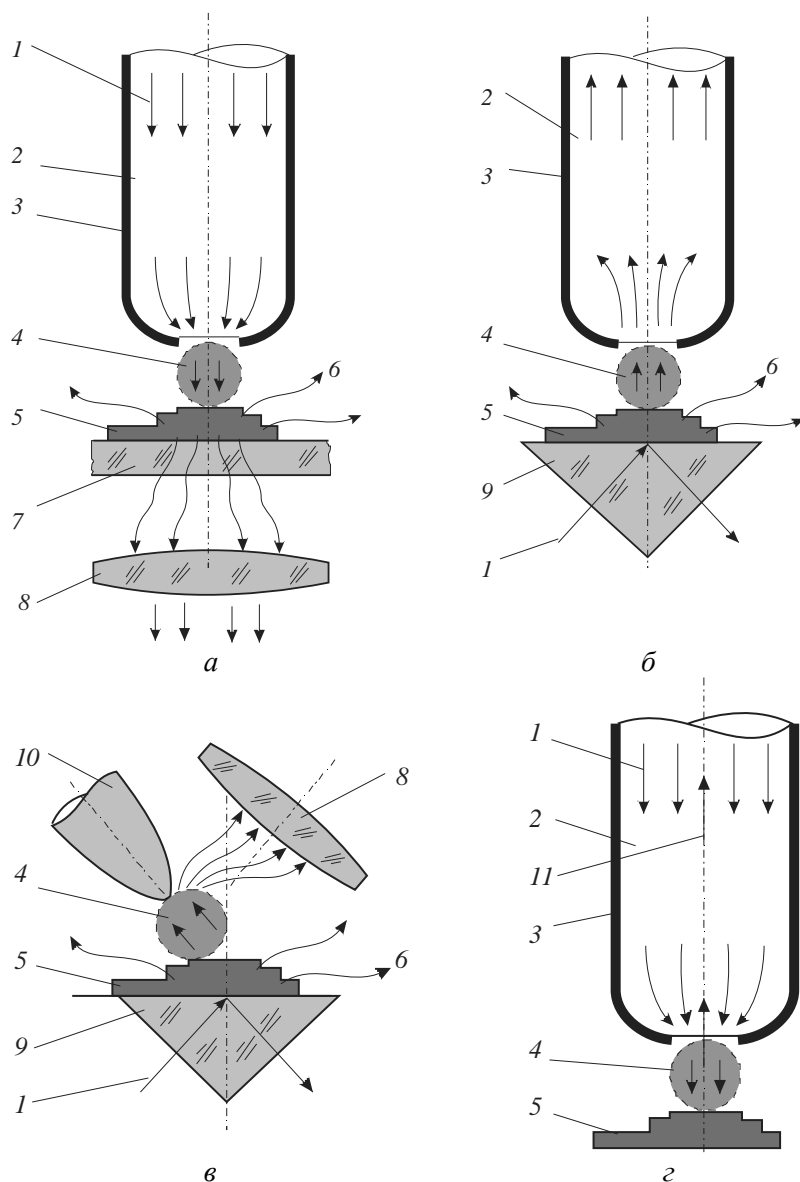


Рис. 2.26. Основные разновидности ближнепольной зондовой оптической микроскопии [5]:

*a, б* – на просвет; *в* – на рассеяние; *г* – на отражение; 1 – падающий пучок света; 2 – световод; 3 – отражающая стенка световода; 4 – область ближнего поля ( $R < \lambda$ ); 5 – образец; 6 – рассеянный свет; 7 – прозрачная подложка; 8 – собирающая линза (объектив); 9 – призма; 10 – зонд; 11 – отраженный свет



## 2.2. Электронно-лучевые методы

### 2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия, как совокупность методов исследования материалов, основана на двойственности свойств электронов – свойств заряженной частицы и волновых свойств. Открытие электрона как частицы принадлежит немецкому физику Иоганну Эмилю Вихерту и английскому физику Джозефу Джону Томсону. В 1924 г. французский физик Луи де Бройль установил, что электрон, движущийся со скоростью значительно меньшей скорости света, обладает волновыми свойствами, и длина волны  $\lambda$  равна разности постоянной Планка и импульса:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (2.5)$$

где  $h$  – постоянная Планка (коэффициент, связывающий величину энергии кванта электромагнитного излучения с его частотой;  $p$  – импульс электрона, который может быть рассчитан для малых скоростей по формуле

$$p = \sqrt{2meU}, \quad (2.6)$$

для релятивистских скоростей

$$p = \sqrt{\left(\frac{eU}{C}\right)^2 + 2meU}, \quad (2.7)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $m$  – масса электрона;  $U$  – ускоряющее напряжение;  $C$  – скорость света.

Карпускулярные свойства заряженной частицы позволяют разогнать электрон в глубоком вакууме до высоких скоростей с использованием электростатического или электромагнитного поля, а волновые свойства дают возможность использовать электростатические и электромагнитные линзы для фокусировки электронного луча. Электронный луч, прошедший через образец толщиной 0,1 мкм и тоньше, увеличивается линзами и, проецируясь на флуоресцентный экран, формирует изображение с разрешением до 1 Å. При этом скорость электронов, которая зависит от величины уско-



ряющего напряжения, приводит к уменьшению значений длины волны и соответственно к улучшению разрешающей способности микроскопа. При электрическом поле, ускоряющем электрон, с разностью потенциалов в 200 кВ длина волны составляет 0,0025 нм, а с разностью потенциалов в 400 кВ – 0,0016 нм.

Первый просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) был создан в 1931 г. у учеными Берлинского технического университета Максом Кноллом и Эрнстом Руской. В конце тридцатых годов прошлого столетия немецкая фирма Siemens приступила к коммерческому производству ПЭМ. Многие научно-технические достижения XX столетия позволили сделать электронные микроскопы широко применяемыми не только в научных лабораториях, но и в производстве. К таким достижениям следует отнести создание катодов с холодной автоэмиссией, надежных систем обеспечения высокого вакуума, полупроводниковых приборов с зарядовой связью, развитие компьютерных средств сбора и обработки данных.

Сравнение упрощенных оптических схем просвечивающего электронного микроскопа и светового микроскопа показано на рис. 2.27, на котором показано пять линз. Электронная пушка выполняет функцию осветительной системы. Электроны эмитируются катодом. Под действием ускоряющего напряжения, приложенного между катодом и анодом, электроны устремляются к аноду. Часть электронов попадает в центральное отверстие анода и перемещается по колонне. Чем больше ускоряющее напряжение, тем выше скорость электронов, движущихся по колонне, и тем соответственно выше их энергия. Электроны, прошедшие в отверстие анода, попадают в зону действия ряда электромагнитных линз. Сформированный электронной пушкой пучок электронов попадает в конденсорную линзу, которая освещает объект. Его изображение переносится на экран объектной и проекционной линзой.

Малый телесный угол первичного электронного луча обеспечивается конденсорными линзами. Это позволяет добиться хорошего освещения исследуемого участка объекта. Первое изображение объекта формируется в объективной линзе. В дальнейшем оно увеличивается промежуточной и проекционной линзами. Проекционная линза формирует конечное изображение, которое может быть зафиксировано фоточувствительной матрицей или отправлено на флуоресцирующий экран микроскопа.

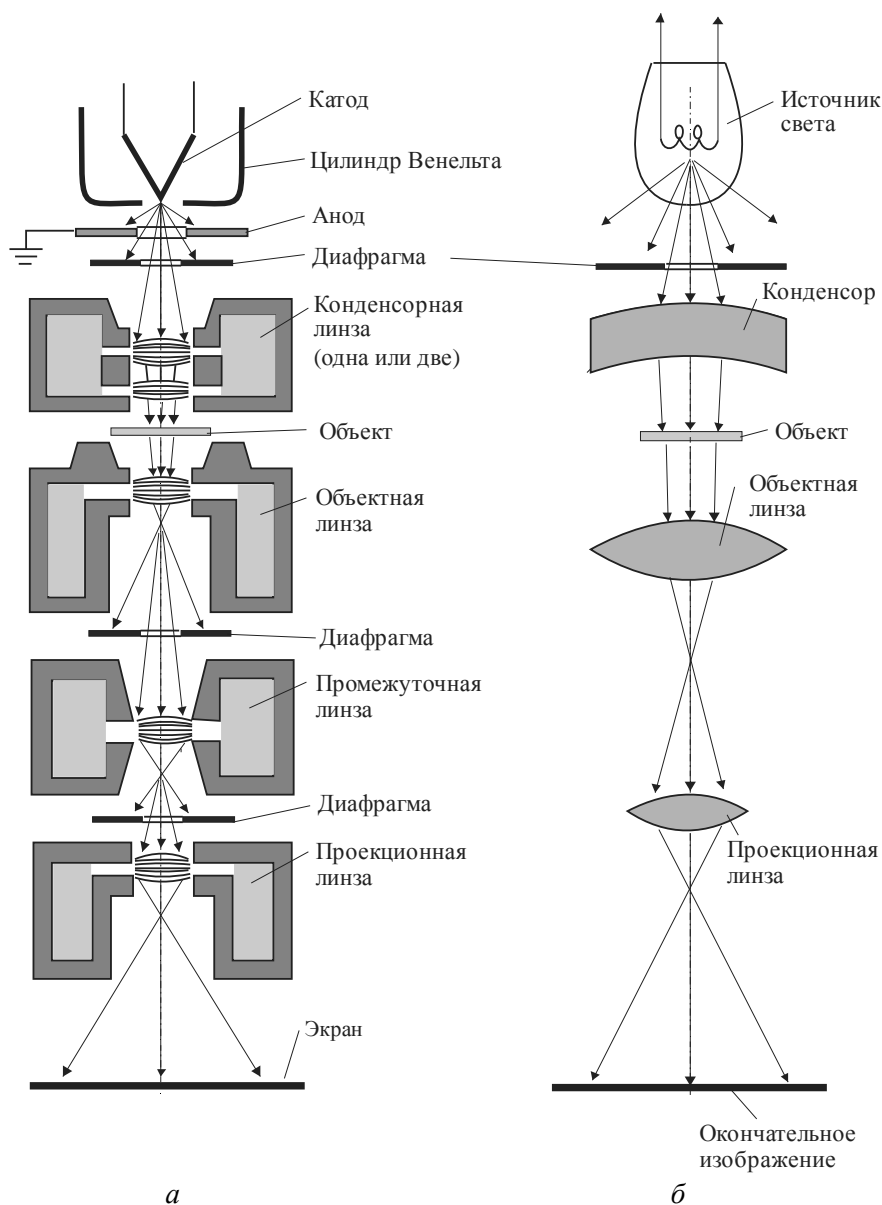


Рис. 2.27. Основные узлы просвечивающего электронного (а) и светового (б) микроскопов

Принцип получения изображения в просвечивающем электронном микроскопе основан на рассеянии электронов объектом. Электроны, проходящие через объект, взаимодействуют с атомами



объекта и отклоняются от прямолинейного направления (рассеиваются). При упругом рассеянии скорость электронов меняется по направлению и не изменяется по величине. При неупругом рассеянии происходит изменение скорости электронов как по величине, так и по направлению. После прохождения через объект электроны имеют вид расходящегося пучка. Часть рассеянных электронов не попадает в отверстие апертуры, установленной в задней фокальной плоскости объектива. Участвия в формировании изображения эти электроны не принимают. Это позволяет получить четкое, контрастное изображение объекта. Чем меньше диаметр апертуры, тем более четким получается изображение. Чем большей рассеивающей способностью обладает изучаемый участок объекта, тем более темным будет его изображение.

Фокусировка изображения объекта осуществляется путем изменения фокусного расстояния объектной линзы. Для изменения фокусного расстояния изменяют величину тока, протекающего через обмотку объектной линзы.

Электронные микроскопы позволяют реализовать режим работы в темном поле (когда через отверстие апертуры проходит не основной, а рассеянный пучок), а также получать дифракционные картины от выбранного с помощью селекторной диафрагмы участка образца.

Одним из наиболее эффективных методов исследования материалов с нанокристаллической структурой является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР). В просвечивающих электронных микроскопах разрешение может достигать значений  $\sim 0,1$  нм, что близко к атомарному. Современные просвечивающие электронные микроскопы, обеспечивающие высокое разрешение, имеют ускоряющее напряжение 200...1000 кВ. Они позволяют наблюдать характерный периодический полосчатый контраст от нанокристаллита, находящегося в отражающем положении [7].

Электронные микроскопы высокого разрешения дают возможность получать весьма ценную информацию о тонком строении наноструктурированных материалов. Однако эти приборы являются весьма дорогими. Приобрести их могут не все материаловедческие лаборатории. Сканирующая зондовая микроскопия в определенной степени представляет альтернативу электронным микроскопам



высокого разрешения, хотя заменить один прибор на другой без потери каких-либо возможностей нельзя.

В качестве наиболее предпочтительной толщины объектов для просвечивающей электронной микроскопии называют толщину, соизмеримую с длиной свободного пробега электронов (средним расстоянием, проходимым электроном между двумя актами рассеяния в веществе) [8]. Для получения четкого изображения на атомном уровне необходимо, чтобы толщина исследуемого объекта (фольги) была того же порядка, что и размер зерен, или меньше. В противном случае перекрывание случайно ориентированных нанокристаллитов приводит к размыванию изображения. Идеальными объектами для микроскопии высокого разрешения являются фольги толщиной  $\sim 3 \dots 5$  нм [7]. Применение более толстых объектов приводит к размыванию изображения и затрудняет интерпретацию результатов. При исследовании в качестве объектов более тонких пленок рассеяние электронов мало для получения полезного изображения.

Основными производителями ПЭМ, активно предлагающими свои приборы на российский рынок, являются компании FEI Company (Philips Electron Optics – США), JEOL (Япония), Carl Zeiss (ФРГ), Hitachi (Япония). В 2017 г. перечисленными фирмами предлагаются десятки моделей микроскопов: от специализированных до универсальных и даже мегавольтных, позволяющих исследовать не только тонкие объекты, но и объекты толщиной до 1 мкм, структура и свойства которых сохраняются лишь в «массивном» состоянии, исключающем возможность приготовления тонких проб. Большинство предлагаемых на рынке ПЭМ укомплектованы или опционально оснащаются дополнительными системами для проведения химического и структурного анализа. Большая часть ПЭМ имеет функцию сканирования, что дает возможность использовать эти микроскопы в режиме просвечивающих растровых и растровых.

### **2.2.2. Растровая электронная микроскопия**

Растровый электронный микроскоп формирует изображение объекта при сканировании его поверхности тонким электронным зондом. Этот метод исследований является одним из важнейших при изучении многих наноматериалов. Основные функции раст-



ровых электронных микроскопов – изучение формы и размеров мелких объектов (частиц порошка, волокон), выявление особенностей разрушения материалов, проведение микрорентгеноспектрального анализа. С помощью современных растровых микроскопов можно решить множество важных задач. По темпам развития и количеству моделей растровая электронная микроскопия значительно опережает просвечивающую электронную микроскопию.

Первый электронный микроскоп, построенный на принципе сканирования образца электронным лучом, был создан в 1938 г. немецким физиком бароном Манфредом фон Арденне (в последующем – известный исследователь и изобретатель, профессор, лауреат Сталинской премии (1947, 1953 гг.) и Национальной премии ГДР 1958 и 1965 гг., автор 600 патентов). На созданном им микроскопе можно сканировать тонкие образцы на просвет, что, по сути, было модификацией ПЭМ. Электронный пучок диаметром 10 нм сканировал образец, и электроны, прошедшие через него, регистрировались на кинескопе и на фотопленке, расположенной на вращающемся барабане. Первые растровые электронные микроскопы (РЭМ), в которых изображение поверхности исследуемого объекта получали путем сканирования по ней тонкого электронного луча, выполняющего роль зонда, были построены Владимиром Козьмичем Зворыкиным в США в начале 1942 г. Разработка сканирующего электронного микроскопа В.К. Зворыкиным, как и аналогичная разработка Манфреда фон Арденне, базировалась на разработке сканирующих систем в телевидении (для передачи изображения). Развитие электроники позволило к 60-м годам прошлого столетия довести конструкции РЭМ до уровня широкого применения их в научных исследованиях.

Упрощенная функциональная схема современного растрового электронного микроскопа РЭМ представлена на рис. 2.28, схема функционирования – на рис. 2.29.

Разрешение современных РЭМ 0,1...0,5 нм достигается при условиях качественной подготовки исследуемого объекта (пробоподготовки), обеспечения высокого вакуума и наличия качественных устройств управления оптической системой.

При взаимодействии электронного пучка диаметром до 1 нм с исследуемым объектом проявляется комплекс физических явлений,



которые могут быть использованы для проведения следующих исследований [41]:

- получение изображений с высоким разрешением и глубиной резкости;
- получение сведений о химическом составе исследуемого объекта;
- анализ пространственного распределения ориентировок элементов структуры поликристаллов, получаемого методом обратно рассеянного пучка электронов;
- получение изображений с увеличением до  $10^6$  раз методом полевой электронно-эмиссионной микроскопии.

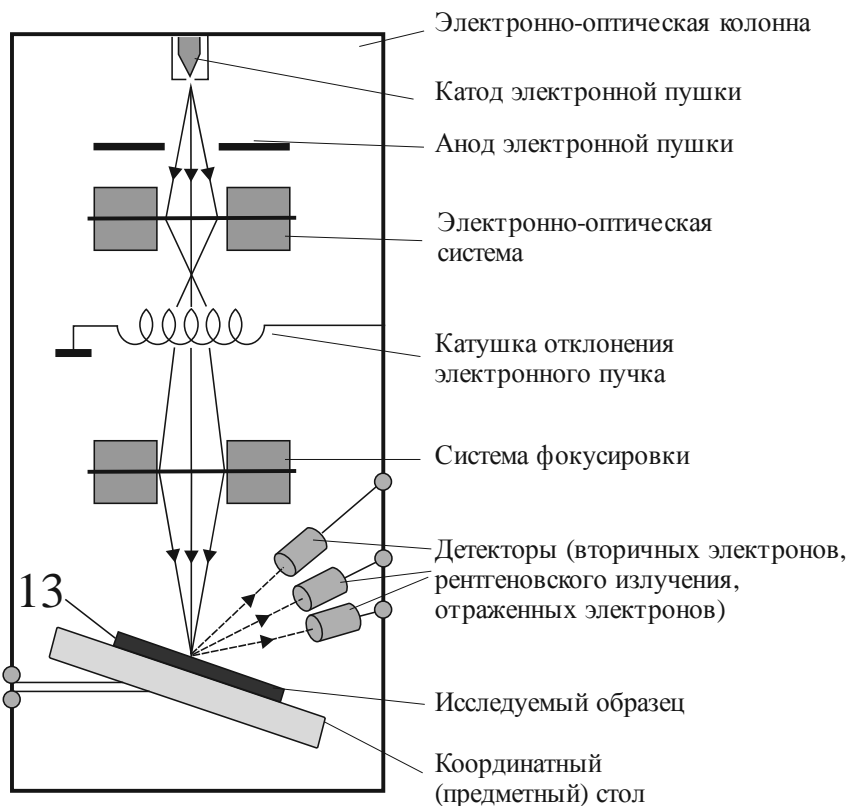


Рис. 2.28. Основные узлы растрового электронного микроскопа



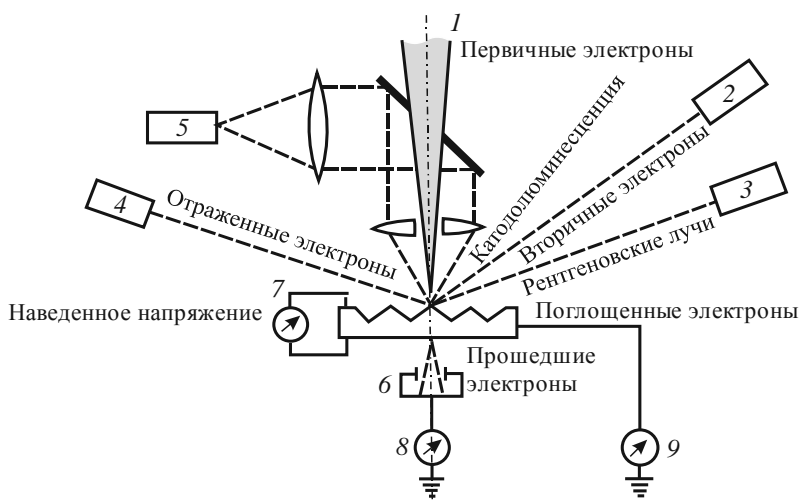


Рис. 2.29. Схема функционирования РЭМ:

1 – пучок электронов генерируемый электронной пушкой; 2 – детектор вторичных электронов; 3 – детектор рентгеновского излучения; 4 – детектор отраженных электронов; 5 – детектор светового излучения; 6 – детектор прошедших электронов; 7 – прибор измерения наведенного электрического потенциала на исследуемый объект; 8 – прибор измерения тока прошедших через исследуемый объект электронов; 9 – прибор для измерения тока поглощенных объектом электронов

## 2.3. Ионная микроскопия

Использование принципа бомбардирования исследуемой поверхности, заложенного в растровую электронную микроскопию, но с применением ионов вместо электронов, обладающих большей массой по сравнению с электронами, обеспечивает появление большего количества вторичных электронов. Падающий ион приводит к появлению от двух до восьми вторичных электронов [33] при меньшем возбуждении слабопроводящих исследуемых материалов, в то время как в РЭМ один падающий электрон инициирует один вторичный. Положительный электрический заряд, накапливающийся на поверхности слабопроводящих материалов, снимается расфокусированным электронным пучком. Регистрация отраженных ионов наряду с регистрацией вторичных электронов позволяет



получить в сканирующем ионном микроскопе более контрастные изображения с количественным определением материалов с суб-микронным разрешением.

Первый коммерческий сканирующий ионный микроскоп разработан в 2007 г. фирмой, являющейся в настоящее время подразделением фирмы Carl Zeiss. Источником ионов является игла из вольфрама с приложенным высоким напряжением, на конце которой формируется трехгранная пирамида с тремя атомами вольфрама на вершине. Острые пирамиды охлаждается жидким азотом. Газообразный гелий (в разряженном состоянии) ионизируется в зоне вершины пирамиды в электрическом поле высокой напряженности. Таким образом, для формирования гелиевого ионного луча используется один атом вольфрама. Сформированный ионный луч фокусируется электростатической оптической системой. Так как импульс ионов, бомбардирующих исследуемый материал, слишком мал для возбуждения электронов на глубоких уровнях, в гелий-ионном сканирующем микроскопе рентгеновского излучения не наблюдается. Так как в процессе бомбардирования образца ионами происходит выбивание его атомов, ионные микроскопы применимы как для модифицирования поверхностного слоя, так и для ионно-лучевой литографии, которая более эффективна, чем электронно-лучевая. При ионно-лучевой литографии технологически достижимо получение объектов размером  $\sim 10$  нм.

На начало 2016 года в мире использовалось около двух десятков таких микроскопов, один из них эксплуатируется в Санкт-Петербургском государственном университете.

## 2.4. Рентгеновская микроскопия

Уменьшение длины волны электромагнитного излучения дает основание надеяться на создание микроскопов, разрешающая способность которых будет позволять заглянуть внутрь атома. Идея использовать для создания микроскопов рентгеновское излучение, длина волны которых находится в пределах  $1 \dots 10^2$  нм, появилась с момента открытия рентгеновских лучей (1895 г.). Однако использование рентгеновских лучей для создания микроскопа по принципам просвечивающего электронного микроскопа не позволяет получить степень разрешения выше, чем в просвечивающих электронных микроскопах и зондовых сканирующих микроскопах. Основное

затруднение в создании рентгеновского микроскопа высокой разрешающей способности заключается в создании оптики для их фокусировки. На отклонение рентгеновских лучей не оказывают влияния ни электрические, ни магнитные поля; коэффициент преломления в различных средах  $\sim 1$  и различается в пределах 4...5 знаков после запятой. В качестве оптики применяются зонные пластинки Фринеля, увеличивающие освещенность точки наблюдения и действующие как собирательные линзы, системы зеркал или изогнутые монокристаллы. Наибольшее разрешение обеспечивают проекционные микроскопы, в которых отсутствует оптика, либо используются пластинки Фринеля. Эти микроскопы получили наибольшее распространение благодаря высокой проникающей способности рентгеновских лучей, так как позволяют наблюдать внутреннюю структуру тонких покрытий, биологических объектов толщиной до 200 мкм, анализировать смеси порошков различных по плотности металлов, изучать структуру непрозрачных объектов для других способов исследования. Рентгеновские микроскопы, в отличие от электронных микроскопов, чувствительны к концентрации легких элементов (азот, углерод), что является важным для получения полной информации об исследуемом объекте.

## **2.5. Рентгеновская, $\gamma$ -, электронная и нейтронная дифрактометрия**

Дифракция может наблюдаться при длинах волн де Бройля, сравнимых с размерами неоднородностей в изучаемой среде. Получить дифракционную картину от кристаллических структур реальных материалов можно с использованием фотонов (рентгеновское и гамма-излучение), электронов и нейтронов [42]. Именно эти три частицы наиболее часто применяются в дифракционных исследованиях кристаллов. Сильное рассеивание электромагнитного излучения на периодической решетке при определенных углах падения и длинах волн приводит к формированию когерентных отраженных лучей, которые интерферируют. Это явление носит название брэгговской дифракции, по имени австралийского физика, лауреата Нобелевской премии Уильяма Лоренса Брэгга.

Использование электромагнитного излучения с длиной волн рентгеновского спектра позволяет определять межплоскостные



расстояния в кристаллах по полуширине дифракционных линий, а также кристаллиты размером менее 100 нм с помощью зависимости Дебая–Шерера [7]. По данным, представленным Р.А. Андриевским и А.В. Рагулей, результаты измерений кристаллитов в наноматериалах, проведенных методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии, различаются на 10...15 % [2]. При этом размеры зерен, измеренные электронно-микроскопическим методом, практически всегда меньше, чем при измерении их методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ по сравнению с ПЭМ обеспечивает более усредненную картину, что объясняется меньшими размерами исследуемого участка материала в просвечивающем электронном микроскопе. Данных о распределении размеров зерен метод рентгеновской дифракции не дает. Недостаток рентгеновского метода заключается в значительной погрешности измерений, обусловленной влиянием таких факторов, как суперпозиция дифракционных линий от нескольких фаз, наличие макро- и микронапряжений, наличие дефектов упаковки, присутствие нанокристаллитов переменного химического состава с различными параметрами кристаллической решетки [7].

В то же время рентгеновское излучение высокой интенсивности и малыми длинами волн позволяет записывать дифрактограммы в течение микросекунд и, таким образом, обеспечивает *in-situ* (на месте) прослеживание изменений, происходящих в тонких слоях материалов, в том числе и в наноструктурированных.

Создание синхротронов – кольцевых циклических устройств для ускорения заряженных частиц, в которых темп нарастания энергии частиц был синхронизирован с нарастанием магнитного поля, выявило побочное излучение, которое испускалось заряженными частицами (электронами), движущимися по траекториям, искривленным магнитным полем. Излучение получило название синхротронного (СИ). В отличие от излучения рентгеновских трубок это излучение имеет широкий непрерывный спектр, оно поляризовано, имеет импульсный характер, распространяется узким пучком, яркость на несколько порядков выше.

Исследования по использованию этого излучения положили начало созданию второго поколения синхротронов, специально построенных для генерации синхротронного излучения с использованием поворотных магнитов. Следующим этапом (так называемым

третьим этапом) в разработке источников синхротронного излучения стало создание специальных устройств, которые вставляются в кольцо ускорителей заряженных частиц – вигглеров и ондуляторов, позволяющих более эффективно выводить излучаемую энергию на исследовательские станции. Сейчас разрабатываются источники СИ, которые функционируют на базе лазеров на свободных электронах и линейных ускорителях с рекуперацией энергии [43].

Высокая интенсивность излучения в сочетании с субмикронными размерами луча и длительностью импульса  $\sim 10^{-10}$  с является основой для *in-situ* микродифрактометрии и *in-situ* нанодифрактометрии, позволяющих получить информацию о формировании структуры наноматериалов в виде дифракционного кино. Знание эволюции структуры в быстропротекающих процессах открывает новые возможности в разработке новейших технологий и материалов.

Электронная дифрактометрия используется для получения электронограмм на просвечивающих электронных микроскопах. Сочетание электронной дифрактометрии с электронной микроскопией высокого разрешения, позволяющей получать наглядные изображения расположения атомов структуры с ее дефектами кристаллического строения в виде внедренных атомов, вакансий, позволяет расчетным путем определять с высокой точностью параметры элементарной ячейки структуры и сверхструктур по положению дифракционных максимумов. Измерением интенсивностей дифракционных точек оцениваются характер дифракции (кинематический или динамический), толщина образца и т. п. Дифракционную картину можно наблюдать на экране микроскопа при установлении режима проекционной системы, переносящего на экран заднюю фокальную плоскость прибора.

Дифракция отраженных электронов (EBSD) нашла широкое применение только после появления быстродействующих систем регистрации дифракционных картин и компьютерных систем обработки цифровой информации. Метод дифракции отраженных электронов применяется в растровой электронной микроскопии для определения на плоских полированных шлифах из любых кристаллических материалов ориентации отдельных зерен, текстуры, идентификации фаз, выявления границ и субграниц зерен. Плоский полированный образец наклоняют по отношению к горизонтали под углом  $70^\circ$  и направляют электронный луч на исследуемую область образца. В результате упругого рассеяния падающих электро-



нов часть из них отклоняется в глубь образца и взаимодействует с кристаллическими плоскостями. В случае выполнения условия дифракции Брэгга для атомных плоскостей исследуемого материала для каждого семейства кристаллических плоскостей образуется по два пучка дифрагированных электронов в форме конусов, которые можно регистрировать на фосфоресцирующем экране и через высокочувствительную ПЗС камеру, расположенную за экраном. Компьютерная обработка зафиксированных пар полос Кикуги (полосы, образующиеся при дифракции от монокристалла и названные в честь их открывателя японского физика Сэйси Кикуги), обеспечивает построение трехмерной кристаллографической ориентации структурных составляющих. Дискретное перемещение электронного зонда позволяет получить набор дифракционных картин, по которым реконструируется структура в виде ориентационной или фазовой карты. Пространственное разрешение метода EBSD определяется характеристиками оборудования (типом электронной пушки, материалом катода, ускоряющим напряжением, током пучка), природой исследуемого материала и качеством приготовления образца. Разрешение метода увеличивается с увеличением атомного номера исследуемого материала (для платины  $\sim 10$  нм).

Нейтронная дифрактометрия основана на использовании волновых свойств нейтронов, которые обладают массой почти в 1838,68366 раз больше массы электрона и при одинаковой скорости имеют длину волны на три порядка короче длин волны электронов и соизмеримую с длинами волн рентгеновского излучения. Принципиальное отличие нейтронного излучения от электронного и рентгеновского заключается в отсутствии зависимости амплитуды рассеяния от порядкового номера химического элемента, так как оно рассеивается на ядрах атомов. Нейтронная дифрактометрия позволяет определять положение атомов элементов-соседей по Периодической системе. Так как амплитуда рассеяния нейтронов легких атомов сравнима с амплитудой рассеяния тяжелых атомов, нейтронная дифрактометрия становится незаменимой при определении положения атомов водорода, углерода, бора в их химических соединениях с металлами. Независимость амплитуды от угла рассеяния нейтронов позволяет использовать нейтронную дифрактометрию при изучении атомной структуры аморфных материалов и жидкостей.



## 2.6. Спектрометрия

При переходах электронов с одного уровня энергетического состояния на другой в атомах и молекулах и состоящих из них материалах возникают спектры электромагнитного излучения, которые можно рассматривать как эмиссионные (испускаемые), абсорбционные (поглощаемые), рассеяния и люминесценции. Эти спектры являются уникальными для каждого элемента Периодической системы. Разработка и использование техники для возбуждения и анализа спектров с целью получения сведений о количестве того или иного элемента в материале является областью физики и техники, носящей название спектрометрии. Для изучения химического состава наноматериалов используются следующие виды спектрометрии: атомная спектрометрия (атомно-эмиссионная; атомно-абсорбционная; атомно-флуоресцентная; рентгеновская; электронная); масс-спектрометрия; молекулярная спектрометрия (фотоэлектронная, спектрофотометрия, фурье-спектроскопия); колебательная спектрометрия; рамановская спектрометрия; радиоспектрометрия; электронный парамагнитный резонанс; ядерный магнитный резонанс; ядерный квадрупольный магнитный резонанс; ядерные методы спектрометрии (мессбауровская спектроскопия магнитных наночастиц, вакуумная, микроволновая, нейтронная, бета-спектроскопия); электронная спектрометрия; фотолюминесцентная спектрометрия; электролюминесцентная спектрометрия; рентгеноспектрометрия (рентгено-фотоэлектронная, спектральный анализ, рентгенофлуоресцентная); лазерная спектрометрия.

В основе атомной спектрометрии лежит регистрация оптических спектров при испускании или поглощении электромагнитного излучения свободными или слабо связанными атомами. Оптические спектры представляют собой совокупность отдельных спектральных линий, характеризующихся частотой излучения  $\nu$ , которая соответствует квантовому переходу между уровнями энергии  $E_i$  и  $E_k$  атома согласно соотношению

$$h\nu = E_i - E_k, \quad (2.8)$$

где  $h$  – постоянная Планка,

$$h = 6,626070040(81) \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} = 6,626070040(81) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$



Для количественной оценки того или другого химического элемента, спектр которого индивидуален, используют интенсивность спектральных линий.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ предусматривает регистрацию испускаемого спектра свободных атомов и ионов в газовой фазе в области длин волн  $\sim 200 \dots 1000$  нм. Для спектров с длинами волн меньше 200 нм необходимо использовать вакуум вместо газовой среды, для спектров с длинами волн более 1000 нм в качестве регистраторов излучения используют инфракрасные или микроволновые детекторы. В зависимости от количества выделяемых специфических полос спектрометры делятся на монохроматоры (приборы, выделяющие единственную специфическую спектральную полосу) и полихроматоры (системы одновременного выделения нескольких специфичных спектральных полос).

Атомно-абсорбционная спектрометрия основана на свойстве атомов поглощать электромагнитное излучение видимого спектра определенной длины волны. В качестве источника излучения используются узкополосные источники света, на каждый исследуемый элемент применяется отдельный источник света. После прохождения луча света через атомные пары исследуемой пробы и через монохроматор интенсивность излучения регистрируется приемником. В атомно-абсорбционных спектрометрах используются различные способы атомизации исследуемого вещества: для определения концентрации элементов в растворах – испарение в пламени газовых горелок или испарение в графитовых печах при нагреве до  $1500 \dots 3000$  °С; для определения концентрации элементов, образующих термически неустойчивые гидриды, – испарение в кварцевой ячейке или в графитовой печи, нагреваемой электрическим током; для определения концентрации ртути – метод холодного пара.

Атомно-флуоресцентная спектрометрия основана на возбуждении флуоресценции и элементном анализе атомных спектров флуоресценции. Для перевода вещества в атомарное состояние применяют пламя, плазму, электротермические атомизаторы. Для возбуждения флуоресценции используют интенсивные лампы или лазеры с перестраиваемой длиной волны.

В рентгеновских спектрометрах анализируется спектр характеристического рентгеновского излучения, возникающего при переходе атома из возбужденного состояния в основное. Так как фотоны,





испускаемые атомами разных элементов, имеют энергию, характерную для каждого конкретного элемента, ее измерение позволяет идентифицировать этот элемент. Интенсивность излучения определяется количеством элемента в материале. Для возбуждения атомов исследуемой пробы можно применять источники жесткого рентгеновского излучения, изотопы или электронный пучок.

Для анализа тонких слоев материала используется электронная спектроскопия, заключающаяся в регистрации энергетического распределения вторичных электронов, вышедших из материала твердого тела с глубины, которая меньше средней глубины пробега электронов в исследуемом материале. Управлением энергией первичных электронов можно получать сведения о химическом составе исследуемого материала на глубине от 0,5 до 5 нм. Наибольшая глубина анализируемого слоя соответствует энергии вторичных электронов не более 2000 эВ.

## 2.7. Интерферометрия

Явление увеличения или уменьшения результирующей амплитуды когерентных волн называется интерференцией. Интерференция проявляется во всех диапазонах длин волн и поэтому позволяет увеличить разрешающую способность приборов (интерферометров), в основу которых заложено использование электромагнитного излучения. Интерференция коротковолнового электромагнитного излучения с длиной волны видимого спектра (и более коротких) применима для измерений с разрешением до 0,1 нм. Основные требования к волнам состоят в их когерентности и в отсутствии ортогональности. Для обеспечения когерентности волн от двух источников используется явление дифракции, позволяющее разделить один источник излучения на два, обеспечивающих распространение волн одинаковой частоты (рис. 2.30).

Для формирования когерентных волн применяют методы деления амплитуды всего волнового фронта падающей волны, использующие полупрозрачные зеркала, границы раздела пленок, или принцип деления волнового фронта излучения. При пробеге когерентных волн разного расстояния в пределах доли длины волны можно определить это расстояние и воссоздать топографию сканируемой поверхности с помощью интерференционной картины.

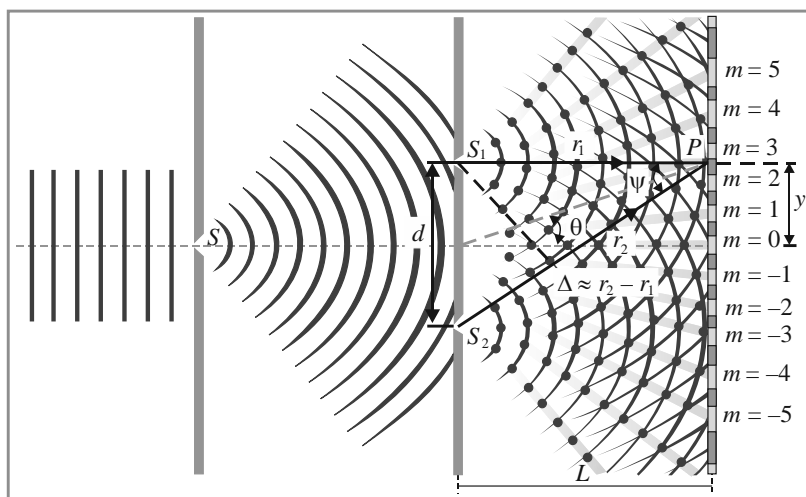


Рис. 2.30. Дифракция и интерференция световых волн в опыте Юнга

Так, например, оптический микроинтерферометр ZYGO 7000, функционирующий с излучением в видимом диапазоне (380...780 нм) позволяет получить разрешение до 0,2 нм по высоте неровностей. При этом программное обеспечение позволяет воссоздать компьютерную 3D-модель изучаемой поверхности и провести автоматизированный расчет большого количества характеристик.

## 2.8. Проблемы нанометрологии, артефакты, эталоны

Измерение размеров физических величин объектов наноразмерного диапазона (линейные и угловые размеры, топография поверхностей, масса, твердость, прочность, температура, электропроводность, магнитные свойства и др.) осуществляется оборудованием, которое в большинстве случаев представляет собой измерительные системы, реализующие косвенное или совокупное измерение. При косвенном измерении значение физической величины определяется на основании результатов прямых измерений других физических величин, при совокупном измерении одновременно измеряется несколько одноименных величин, а искомые значения величин определяют путем решения системы уравнений, получаемых при измерениях этих величин в различных сочетаниях. Сложностью измерительных систем, содержащих в своем составе, как правило, кодирующие и декодирующие устрой-



ства, преобразователи аналоговой и цифровой информации, устройства обратной связи, компьютеры с программным обеспечением, обеспечивается низкий уровень приборных погрешностей измерения. С другой стороны, нанодиапазонные размеры исследуемых объектов, определяющие появление особых (уникальных) свойств, и сложность измерительных систем приводят к возрастанию неопределенности измерений и необходимости статистической оценки их результатов.

При исследованиях наночастиц и наноструктурированных материалов следует иметь в виду возможность получения недостоверной информации об изучаемых объектах даже при использовании отработанной методики. Наилучшим способом проверки достоверности сведений об исследуемом объекте было и остается наличие согласованности результатов, полученных разными способами исследования, основанными на различных физических принципах. Примером причин, вносящих в результаты измерений данные, несоответствующие действительности (артефактов), могут служить нелинейность механической деформации и гистерезис пьезокерамики, используемой в качестве двигателей во многих сверхпрецизионных системах. При сканировании в зондовых микроскопах исследуемых объектов, имеющих глубокие впадины и выступы в результате взаимодействия зонда с их боковыми поверхностями объектов, вносится погрешность воссозданной топографии.

Одна из важнейших проблем, разрешаемая нанометрологией, – это разработка стандартных эталонов, которые можно использовать для прямого сравнения с ними изучаемых объектов; кроме того, эталоны можно использовать для юстировки измерительных систем. Разработка эталонов и их применение сопровождаются системой методического обеспечения, гарантирующего снижение влияния систематических погрешностей на результаты калибровки и измерений. В Российской Федерации приняты и действуют Государственные стандарты, определяющие эталоны нанометрового диапазона [44–58]. Руководство Государственными стандартами является обязательным требованием при выполнении исследований в области наноинженерии.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какие из научно-технических достижений сделали возможным создание сканирующего туннельного микроскопа?



2. С какой дискретностью обеспечиваются перемещения зонда современных туннельных микроскопов?
3. С какой целью на зонд накладываются колебания с частотой выше частоты петли обратной связи?
4. Какие взаимодействия между зондом и исследуемой поверхностью используются в зондовых микроскопах?
5. В чем принципиальное отличие туннельного микроскопа и атомно-силового?
6. Зачем нужна обратная связь в туннельном микроскопе?
7. Какие функции выполняет аналого-цифровой преобразователь в туннельном микроскопе?
8. Какие функции выполняют цифроаналоговые преобразователи в туннельном микроскопе?
9. На каком физическом эффекте основана ближнепольная оптическая микроскопия?
10. Что общего в конструкциях туннельного и ближнепольного оптического микроскопа?
11. Какие режимы функционирования атомно-силовых микроскопов применяются и в чем их различие?
12. Чем отличаются нанотвердомеры от атомно-силовых микроскопов?
13. На каких принципах строится увеличенное изображение в просвечивающих (трансмиссионных) электронных микроскопах?
14. Чем определяется разрешение ПЭМ?
15. На каком принципе основано построение изображения в РЭМ?
16. Какие исследовательские задачи можно решать с помощью отраженных электронов?
17. На каких явлениях основан рентгеновский микроанализ?
18. В чем заключается явление дифракции?
19. В каких научных приборах, комплексах и системах используется дифракция для получения информации о структуре исследуемого объекта?
20. Что можно узнать об объекте по спектру излучения?
21. Какие способы возбуждения атомов вещества используются в спектрометрах?
22. На каких принципах основано функционирование интерферометров?



### ГЛАВА 3

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Т**ехнологии получения нанопорошков можно разделить на две группы: технологии «сверху вниз» – способы и режимы формирования порошков путем высокоэнергетического воздействия (диспергирования) на объемные материалы, в которых нет структурных элементов нанометрового диапазона, и на технологии «снизу вверх» – способы и режимы формирования порошков из атомов и молекул. Аналогично на две группы можно разделить и технологии получения наноструктурированных материалов: на технологии, позволяющие наноструктурировать локальные объемы материала изделия (технологии «сверху вниз» – технологии импульсного пластического деформирования, импульсной термической обработки и др.) и технологии создания материалов с наноструктурными фазами, вводимыми в процессе создания изделий, определяющими особые свойства продукта (технологии «снизу вверх»).

Согласно определению, введенному ГОСТ Р 55416–2013/ISO/TS 80004-1:2010 [28], верхняя граница нанодиапазона, условно ограничиваемая величиной 100 нм, является приблизительной, а нижняя – определяется величиной 1 нм, исключающей отнесение к нанообъектам и наноструктурам отдельных атомов или небольших групп атомов. По мнению А.М. Глезера, для кристаллических материалов наноразмерным состоянием следует считать такую величину, при которой начинается исчезновение присущих анализируемому типу кристалла элементов симметрии [59]. Согласно этому определению минимальный размер нанокристаллов железа должен составлять 0,5 нм, а для никеля – 0,6 нм. Таким образом, наноча-



стицы, нановолокна и нанопластины, определения которым даны в стандарте [28], являются таковыми только в случае проявления ими особых свойств, присущих нанобъектам, при наличии так называемых размерных эффектов.

Несколько сложнее стоит вопрос о том, какие материалы, содержащие нанобъекты, можно считать наноструктурированными материалами. Изучение тонкой структуры широко применяемых материалов различного применения, в том числе и машиностроительных материалов, показывает, что в любом из материалов присутствуют структурные составляющие, которые могут быть отнесены к нанобъектам. Так, например, дисперсно-упрочненные стали и сплавы [60–62], содержащие наноразмерные фазы, не считаются наноструктурированными материалами. Если количество нанофаз в структуре материала не превышает 5...10 % объема, такой материал не считается наноструктурированным. Для отнесения материала к наноструктурированному количественное содержание наноструктурных фаз должно обеспечивать уникальные свойства, связанные именно с размерными эффектами. Конкретное применение наноматериалов определяется размерными эффектами, связанными с их структурой, свойствами и геометрией (рис. 3.1).

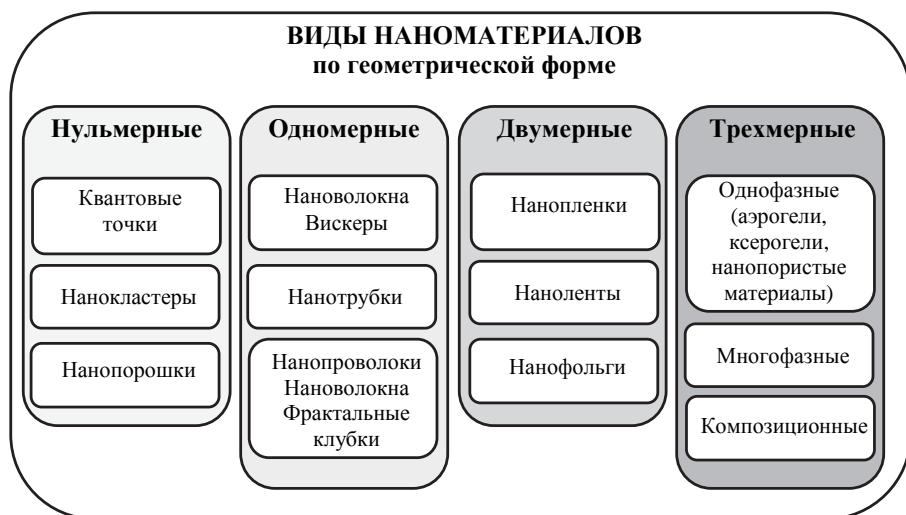


Рис. 3.1. Классификация наноматериалов по геометрической форме



### 3.1. Размерные эффекты и их роль в процессах синтеза наноструктурированных материалов

Четкое и краткое обоснование наличия размерных эффектов при приближении кристаллов к наноразмерному диапазону представлено в работе [24]. Размерные эффекты, определяющие свойства нанообъектов, проявляются в связи с изменением соотношения атомов и молекул в объеме материала и во внешнем слое в сторону увеличения количества атомов или ионов, отличающихся некомпенсированными связями и более высокой энергией. Отношение числа атомов и ионов с некомпенсированными связями к числу всех атомов частицы увеличивается с уменьшением размеров частицы и достигает  $\sim 1 : 1$  при размере частиц 2 нм, а при размере 1 нм составляет  $3 : 1$  [24]. Если, например, частица состоит из крупных атомов с атомным радиусом 0,25 нм, то в состав частицы размером  $1 \text{ нм}^3$  будет входить восемь атомов, каждый из которых поверхностный [24]. С уменьшением размера твердых частиц и соответственно повышением удельной поверхности (отношения площади поверхности частиц к их массе, измеряемое в квадратных метрах на грамм ( $\text{м}^2/\text{г}$ )) возрастает энтальпия за счет увеличения поверхностного натяжения, что приводит к снижению температуры плавления.

К размерным эффектам относится также и изменение строения кристаллических наночастиц за счет изменения соотношений в размерах кристаллической решетки. При уменьшении размера кристалла двуокиси церия от 35 до 2,5 нм параметр его кубической решетки возрастает более чем на 1 % [24]. Изменение расстояний между атомами связано с компенсацией низкого координационного числа образованием более прочных связей со вторым слоем атомов и ослаблением связей второго слоя атомов с третьим. Изменение расстояний между атомами в кристалле может достигать 10 % от исходной величины. Такое явление носит название слоевой релаксации. Член-корреспондент РАН А.Б. Ярославцев отмечает, что процессы слоевой релаксации неодинаковы для разных кристаллов. Для ионных кристаллов эти процессы сложны, они зависят не только от размеров наночастиц, но и от размеров разнородных ионов, от их подвижности, внешних условий (температура и др.). Изменение размеров кристаллов различной природы и межатомных связей является причиной изменения кристаллической решетки.



На рис. 3.2 представлена классификация размерных эффектов, проявляющихся при переходе материалов в нанодиапазон, предложенная Ю.И. Головиным в работе [4].

Большая доля приповерхностных или зернограничных атомов по отношению к объемным	
Низкие координационные числа атомов на поверхности, в углах ступенек, уступов	
Очистка объема от дефектов силами изображения, линейного и поверхностного натяжения	
Размерные эффекты, обусловленные рассеянием, рекомбинацией и отражением на границах	
Характерный размер наночастицы $R$ сопоставим или меньше размера зародыша $R_n$ новой фазы, домена, дислокационной петли и т. п.	
Реконструкция поверхности, самоорганизация и самосборка (например, самосборка пирамиды из атомов германия)	
Проявление квантовых закономерностей, в частности размерного квантования в низкоразмерных системах (квантовые точки, проволоки, кольца и др.)	$H_Y = E_Y$
Поверхностные состояния электронов, локальные уровни, обусловленные дефектами структуры	

Рис. 3.2. Классификация размерных эффектов, проявляющихся при переходе материалов в нанодиапазон [4]





Изменение тонкой кристаллической структуры (типа кристаллической решетки, межатомных расстояний и порядка расположения атомов или ионов) определяет изменение физических свойств нанобъектов. Исследования тонкой структуры и свойств нанобъектов различного химического состава уже на сегодняшний день позволяют систематизировать эти объекты по областям применения. Наночастицы, нановолокна и нанопленки находят применение благодаря своим уникальным диэлектрическим, магнитным, оптическим, сорбционным, химическим и механическим свойствам. Изменение этих свойств в различных внешних условиях дает возможность создавать сенсоры и устройства, которые нельзя создать без использования объектов наноразмерного диапазона. Настоящее время характеризуется как период накопления знаний о конкретных нанобъектах и их свойствах, систематизации этих знаний и поиска их практического приложения.

### **3.2. Самоорганизация и взаимодействие в наноразмерных и наноструктурированных материалах**

Понятие самоорганизации предусматривает наличие спонтанного возникновения упорядоченной структуры. Одним из основных условий возникновения структурной упорядоченности в системе, состоящей из групп атомов или молекул, является наличие геометрического и химического соответствия. Результатом самоорганизации может стать самосборка, которая представляет собой спонтанное связывание меньших нанобъектов (групп атомов или молекул) в более крупные и более крупных – в наноструктурированный материал.

Повышение энтальпии с уменьшением размера наночастиц приводит к их повышенной активности. Система из наночастиц стремится к уменьшению энергии за счет взаимодействия либо между собой, либо с внешней средой. Природа создала механизм самосборки атомов и молекул, когда в результате взаимодействия формируются периодические упорядоченные структуры. Сборка отдельных атомов в химические соединения – область исследований химической науки, развитие которой сформировало самостоятельные направления – супрамолекулярную и коллоидную химию. Эти два научных направления используют физические методы изучения закономерностей, определяющих формирование нанобъектов в



конкретных внешних условиях. В то же время следует отметить, что формирование нанообъектов, их стабильность, влияние их уникальных свойств на физические процессы, протекающие при их участии, представляют область междисциплинарных научных исследований, и тем более практические приложения этих результатов возможны только при междисциплинарном научном подходе. Основателем супрамолекулярной химии считают французского химика Жан-Мари Лен. Ему совместно с химиками из США Чарльзом Джоном Педерсоном и Дональдом Джеймсом Крамом была присуждена Нобелевская премия в 1987 г. «За разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями с высокой селективностью». Ж.-М. Лен полагал, что основу супрамолекулярной химии составляют три понятия: «координация» преобразования сложных комплексных соединений, введенное швейцарским химиком А. Вернером в 1893 г.; «молекулярное распознавание» по принципу «ключ – замок» в супрамолекулярных системах, введенное Э. Фишером в 1894 г.; «селективное связывание молекул», введенное П. Эрлихом в 1906 г. На рис. 3.3 представлен перечень условий, необходимых для самоорганизации и самосборки наноструктурированных объектов.

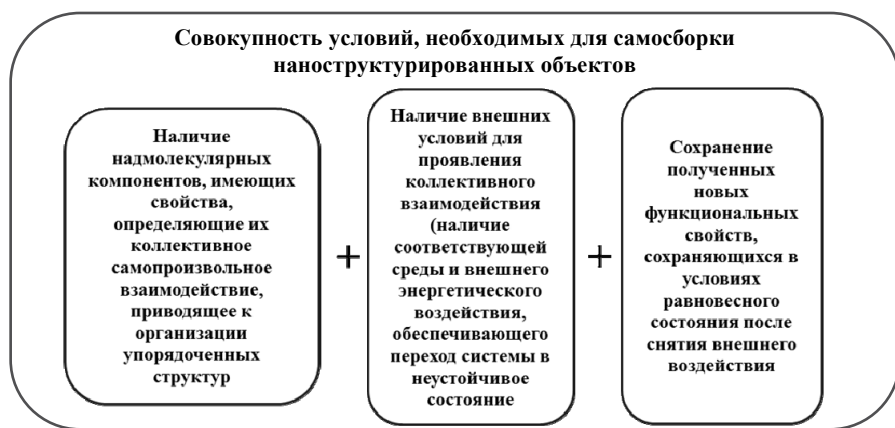


Рис. 3.3. Схема необходимых условий для самосборки наноструктурированных объектов

Принципы самосборки в супрамолекулярной химии, вероятно, могут быть применены и в формировании периодических самоорганизующихся систем на основе нанообъектов, обладающих особыми свойствами.



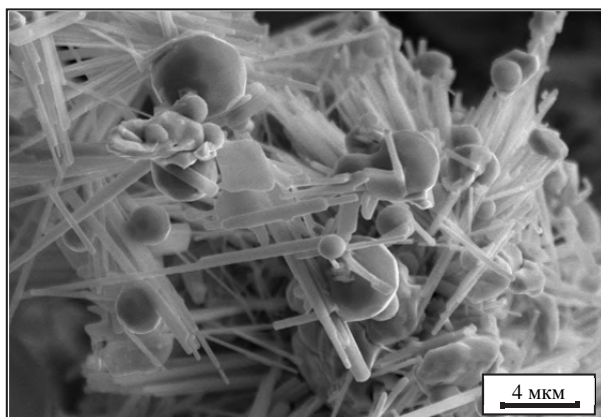
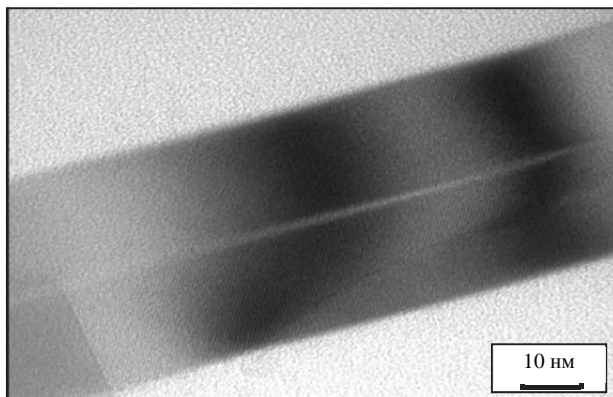
### 3.2.1. Зарождение и рост кристаллов

Значительное место среди нанообъектов занимают кристаллические структуры. Формирование кристаллов происходит в метастабильных системах, уменьшение свободной энергии в которых обеспечивается образованием зародышей новой фазы, в то время как образование границы раздела фаз в системе приводит к увеличению свободной энергии. Таким образом, зарождение кристалла, его рост или уменьшение размеров происходят в равновесных системах как следствие нарушения термодинамического равновесия под действием внешних условий. В растворах или в расплавах существует флуктуация концентрации молекул или ионов, в результате которой процесс образования зародышей кристалла сопровождается растворением уже образовавшихся. Согласно классической теории образование кристалла упрощенно можно представить как последовательность, состоящую из миграции молекул или ионов, из которых выращивается кристалл в растворе или расплаве, взаимодействия их с поверхностью зародыша, миграции по поверхности с последующим достраиванием кристаллической решетки [24]. В то же время классическая теория роста кристаллов не может объяснить образование монокристаллов оксида вольфрама в виде наностержней и нанотрубок, получаемых при нагреве в вакууме до температуры плавления меди смеси наноразмерного порошка меди с крупнозернистым порошком карбида вольфрама (рис. 3.4).

Местами, в которых достраивается кристаллическая решетка, согласно теории Бартона–Каберры–Франка [24], являются дислокации, которые обеспечивают на поверхности граней растущего кристалла наличие ступеней роста. Процесс роста и растворения – два сопутствующих процесса, в результате которых идет перераспределение «строительного материала» путем роста кристаллов большого размера за счет растворения мелких.

Процесс кристаллизации наночастиц из растворов и расплавов не всегда можно описать в рамках классической теории. Рост кристаллов может проходить по более сложному пути сращиванием уже образованных наночастиц, т. е. наночастицы могут вести себя так же, как ионы, молекулы.

При этом формирование кристаллов происходит путем ориентированного присоединения и сращивания при условиях, которые

*а**б*

*Рис. 3.4.* Морфология построений наноразмерных пластин и трубок оксида вольфрама (*а*), синтезированных эпитаксиальным ростом при нагреве до температуры жидкой фазы наноразмерных частиц меди и крупных частиц карбида вольфрама; нанотрубка оксида вольфрама (*б*) [63, 64]

далеки от термодинамического равновесия [24]. Формирование наночастиц из растворов и расплавов можно представить как сращивание зародышей, представляющих собой кластеры (группы из небольшого количества связанных друг с другом атомов, молекул или ионов). В результате сращивания формируется аморфная частица или кристалл (в случае ориентированного сращивания).



### 3.2.2. Испарение и конденсация

Создание внешних условий, приводящих к фазовому переходу твердого вещества в газообразное состояние с последующим осаждением атомов на охлажденной подложке, является физической сущностью большого перечня технологий формирования наночастиц и нанопленок. Атомы, ионы или молекулы, находящиеся в разреженной среде при своем хаотичном движении, сталкиваются с подложкой и, перемещаясь по ней, формируют кластеры. Форма кластеров определяется условиями и временем конденсации (осаждения), свойствами и структурой подложки. Кластеры в зависимости от количества входящих в них атомов или молекул могут иметь различную геометрию: образования толщиной в один атом или одну молекулу, пространственные образования, приближающиеся к сферической форме. Стремление нанообъектов принять сферическую форму связано с минимизацией отношения его поверхностной энергии к объему и подтверждается сфероидальной формой от мельчайших капель до планет [41]. Минимальная наночастица-кластер, имеющая форму, наиболее приближенную к сфере, содержит 13 атомов, один из которых в центре, а 12 расположены вокруг на серединах центров ребер куба, описанного вокруг центрального атома. Если вокруг такого кластера выстроить еще один слой атомов, то их количество в частице будет составлять 55 атомов. Затем третий слой, четвертый и т. д. Количество атомов, формирующих заверченный кластер, носит название магического числа. Тип кристаллической решетки определяется свойствами атомов, их электронной структурой. При формировании кластера с гексагональной решеткой количество атомов (ряд магических чисел) принимает следующие значения: 13, 57, 153, 321, ... В зависимости от размеров атомов их количество в кластере не превышает 1000. Для формирования заверченных кластеров при конденсации испаренного материала нужны особые условия. Гораздо чаще на подложке образуются незавершенные кластеры, которые срываются и выстраиваются в планарные структуры. Механическое удаление осажденных нанообъектов с подложки позволяет получить наноразмерные порошки. В качестве испарителей можно использовать нагреватели, доводящие материал до парообразного состояния. Чаще всего используется нагрев источниками энергии высокой концентрации: лазерный, плазменный, электронно-лучевой и другие виды нагрева, в том числе их комбинацией. Сочетание



свойств материала подложки и испаряемого материала позволяет получать на подложках нанопленки с особыми свойствами. Этот метод формирования пленок получил название физического осаждения из паровой фазы (PVD – physical vapour deposition). Использование разреженной газовой атмосферы, активной к атомам испаряемого вещества, позволяет получать на поверхности подложки нанопленки химических соединений с особыми свойствами, этот метод получил название химического осаждения из паровой фазы (CVD – chemical vapor deposition).

### 3.2.3. Термическое разложение

Процессы получения нанообъектов путем химической реакции термического разложения исходного вещества носят название пиролиза. Под действием высокой температуры внутримолекулярные связи вещества разрываются, в результате чего возможно образование новых соединений или чистых элементов. Управлением температурой пиролиза можно получать различные продукты из одного и того же исходного вещества. Пиролиз бывает низкотемпературным ( $\leq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и высокотемпературным. Низкотемпературный пиролиз летучих соединений с использованием катализаторов позволяет получать нанообъекты в твердом состоянии. Наиболее ярким результатом термического разложения служит процесс получения из метана углеродных нанотрубок и водорода, при этом решаются две очень значащие для человечества задачи: 1) получение новых материалов с особыми свойствами и 2) экологическая задача – снижение выбросов парниковых газов: метана и углекислого газа при сжигании метана. Полученный водород имеет значительную перспективу в качестве топлива, при сгорании которого образуется водяной пар. Процесс термического разложения реализуется в реакторах, конструкция которых соответствует задачам термического разложения. Преимущество методов термического разложения состоит в непрерывности и высокой производительности процесса.

Иногда для получения нанообъектов с особыми свойствами сначала создаются химические соединения с особыми свойствами, термическое разложение которых позволяет получить необходимый продукт. Примером такой технологии может служить технология термического разложения специально синтезированного комплекса циркония с лимонной кислотой для получения недопированных



наночастиц диоксида циркония размером 15...20 нм с тетрагональной кристаллической решеткой [65], которая термически стабильна при высоких температурах или при размерах кристаллов менее 30 нм.

### 3.2.4. Супрамолекулярная химия

Супрамолекулярная (сверхмолекулярная) химия – междисциплинарная область науки (химия, биология, физика, информатика), изучающая структуру и свойства, а также закономерности синтеза и поведения в химических реакциях молекулярных ансамблей, в которых отдельные молекулы имеют между собой слабые межмолекулярные связи. Развитие этой науки уже на сегодняшний день способствует получению полимерных проводников и полупроводников, сверхпроводников, лекарственных препаратов [66].

В супрамолекулярной химии рассматривается два варианта взаимодействия молекул:

- когда внутри большой органической молекулы, имеющей внутри полость (в рецепторе), помещается простая молекула или ион (субстрат);

- когда образуется некоторая фаза с определенной структурой и свойствами в виде ансамбля из большого числа компонентов (супермолекулярное образование в виде пленки, слоя, кристалла, мембраны и др.).

В супрамолекулярных структурах рецепторы имеют не один, а несколько связывающих центров, в качестве которых могут выступать, например в краунэфирах, атомы кислорода, обладающие электронными парами. Важное условие для образования супермолекул – комплементарность (взаимное соответствие по принципу «ключ-замок») рецептора и субстрата. Комплементарность реализует функцию молекулярного распознавания субстрата рецептором. В живой природе в биохимических структурах в качестве рецепторов выступают ферменты. В активный центр каждого фермента в качестве субстрата может попасть только определенное вещество с соответствующими размерами и энергией. Супрамолекулярные структуры формируются более слабыми связями, чем ковалентные: ван-дер-ваальсовыми, водородными, ион-дипольными. Несмотря на слабые связи нековалентных взаимодействий, устойчивость супрамолекулярных ансамблей достаточно высока за счет наличия большого количества связей. Самопроизвольное формирование супрамолекуляр-



ных ансамблей носит название самосборки, главным условием для которого является уменьшение энтропии, т. е. процесс самосборки происходит с понижением энергии Гиббса и выделением тепла.

### 3.2.5. Синтез в коллоидных системах

Коллоидная химия изучает поверхностные явления на границах раздела «дисперсионная среда – дисперсная фаза», где роль дисперсионной среды выполняет жидкость, а дисперсной фазой являются частицы твердого вещества, имеющие субмикронные размеры, вплоть до 1 нм. Особенностью, отличающей коллоиды от растворов, считается наличие «растворяемого» вещества в виде полимолекулярных агрегатов, а не отдельных молекул. Таким агрегатам было дано название «мицелла», а системы «жидкость – взвешенные в них мицеллы» получили название «золи». Зо́лем называется система, состоящая из дисперсионной среды (преимущественно жидкой), в объеме которой распределена другая фаза в виде капелек жидкости, пузырьков газа или мелких твердых частиц высокой дисперсности – от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$  м. Свойства мицелл и характер их взаимодействия определяются свойствами дисперсной фазы (диспергированных частиц) и вводимых в золь поверхностно-активных веществ (ПАВ). Золи могут быть получены в результате диспергирования (измельчения) и в результате конденсации (химических реакций, ведущих к появлению высокодиспергированного золя). Примером конденсации является технология замены растворителя, когда в раствор вещества (вещество в растворителе находится в виде молекул) медленно добавляют жидкость, хорошо смешиваемую с растворителем, но не растворяющую или слабо растворяющую вещество, наночастицы которого нужно получить. В результате из раствора физически конденсируется высокодисперсная фаза. Такая технология используется для получения гидрозоли серы, а также для получения золя канифоли.

При определенных условиях золь самопроизвольно структурируется во всем объеме, в результате чего формируется непрерывная объемная сетка из мицелл, между которыми находится низкомолекулярный растворитель – золь становится гелем (желеобразной системой упорядоченных частиц с расположенной между ними дисперсионной средой). Образование геля из золя может быть обеспечено в результате следующих процессов: коагуляции дисперсной фазы; коагуляции и последующей коалесценции (слияния) частиц дисперсной





фазы; понижения температуры; выделения новой дисперсной фазы из пересыщенных растворов. Последующей обработкой гелей получают нанопорошки и наноструктурированные объемные материалы.

### 3.2.6. Сверхкритическое состояние веществ

Сверхкритическое состояние веществ наступает при температуре и давлении, обеспечивающих достижение равновесия плотности и химического потенциала вещества в жидком и газообразном состоянии. На рис. 3.5 представлена диаграмма, качественно отражающая возможные состояния веществ. В сверхкритическом состоянии могут находиться многие газы и жидкости, которые не разлагаются при критических температурах и давлении.

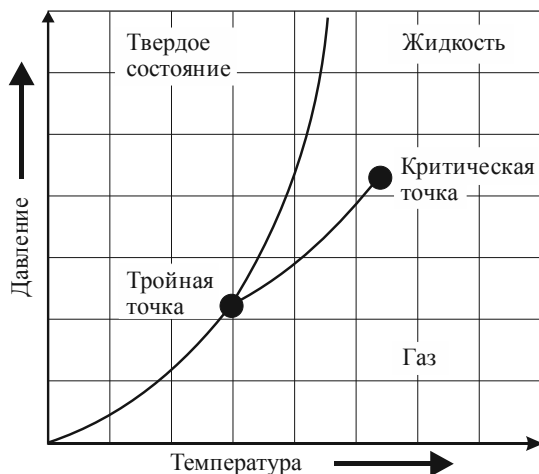


Рис. 3.5. Диаграмма, качественно отражающая возможные состояния веществ

Растворители, доведенные до критического состояния, обеспечивают растворимость растворяемых веществ, как в жидкостях, и диффузионную подвижность, как в газах. В качестве растворителей в сверхкритическом состоянии используются вещества, представленные в таблице [67, 68].

Вещества в сверхкритическом состоянии в научно-технической литературе получили название флюидов, их высокая растворяющая способность и высокий коэффициент диффузии обеспечивают быстрый массоперенос растворяемых веществ. Кроме того, флюиды обладают рядом свойств для их эффективного использования в



приготовлении растворов многих материалов и последующем извлечении этих материалов в виде наночастиц:

- высокая чувствительность растворяющей способности к изменению давления или температуры;
- способность проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями;
- простота разделения сверхкритического флюида и растворенного в нем вещества при сбросе давления.

Таблица 3.1

**Критические параметры различных растворителей [67, 68]**

Растворитель	Критические параметры различных растворителей			
	Молярная масса, г/моль	Критическая температура, К	Критическое давление, МПа (атм)	Критическая плотность, г/см <sup>3</sup>
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	44,01	303,9	7,38 (72,8)	0,468
Вода (H <sub>2</sub> O)	18,015	647,096	22,064 (217,755)	0,322
Метан (CH <sub>4</sub> )	16,04	190,4	4,60 (45,4)	0,162
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	30,07	305,3	4,87 (48,1)	0,203
Пропан (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	44,09	369,8	4,25 (41,9)	0,217
Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	28,05	282,4	5,04 (49,7)	0,215
Пропилен (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	42,08	364,9	4,60 (45,4)	0,232
Метанол (CH <sub>3</sub> OH)	32,04	512,6	8,09 (79,8)	0,272
Этанол (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	46,07	513,9	6,14 (60,6)	0,276
Ацетон (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	58,08	508,1	4,70 (46,4)	0,278
Амиак (NH <sub>3</sub> )	17,03	405,3	11,35 (115,7)	0,322
Ксенон (Xe)	131,29	289,5	5,84 (58,4)	1,110



Распыление сверхкритического раствора приводит к резкому снижению растворимости за счет падения давления, что ограничивает рост выделяющихся частиц. Такой же эффект дает быстрое замораживание сверхкритического раствора с последующей сублимацией растворителя. Наночастицы могут быть приготовлены путем введения в сверхкритический раствор антирастворителя.

Использование флюидов позволяет синтезировать аэрогели и ксерогели. Аэрогели – структурированные материалы, в которых вместо жидкой дисперсионной среды, распределенной между наночастицами, имеется газовая среда. Аэрогели отличаются низкой плотностью, высокой твердостью, жаропрочностью и особыми оптическими свойствами. Ксерогели – вещества с пористостью до 50 %, имеющие плотность выше плотности аэрогелей. В отличие от аэрогелей ксерогели способны впитывать влагу, увеличиваясь при этом в объеме.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что подразумевается под технологиями получения наноматериалов «снизу вверх» и «сверху вниз»?
2. Что принимается за нижний предел нанодиапазона для кристаллических веществ?
3. По какому принципу наноматериалы делятся на нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные?
4. Какие размерные эффекты могут проявляться при переходе частиц в наноразмерный диапазон?
5. В чем разница между самоорганизацией и самосборкой наноразмерных объектов?
6. Какие условия нужно иметь для проявления самосборки наноразмерных объектов?
7. Что означают магические числа при описании кластеров?
8. Чем отличается кластер от других наночастиц?
9. Чем отличаются PVD- и CVD-методы осаждения пленок из паровой фазы?
10. Чем отличается низкотемпературный пиролиз от высокотемпературного?
11. При каком виде пиролиза можно получать твердые наночастицы?
12. Что изучает супрамолекулярная химия?
13. Что называется рецептором, что называется субстратом?



14. Какими связями формируются супрамолекулярные структуры?
15. Какое состояние веществ называется сверхкритическим?
16. Какими свойствами обладают сверхкритические флюиды?
17. На чем основано получение наночастиц путем замораживания раствора во флюиде?
18. На чем основано получение наночастиц путем распыления раствора во флюиде?
19. Какие материалы называются аэрогелями?
20. Какие материалы называются ксерогелями?

## ГЛАВА 4

### ПРОЦЕССЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

**П**ринципиальной отличительной особенностью наноразмерных порошков, как совокупности нульмерных и одномерных нанообъектов, являются их гранулометрический состав и удельная поверхность. Гранулометрический состав – это размеры частиц и статистический разброс размеров. Удельная поверхность – это суммарная поверхность всех частиц единицы массы порошка, измеряемая в квадратных метрах на грамм ( $\text{м}^2/\text{г}$ ).

Отдельные наночастицы, в частности металлические, как и обычные поликристаллы, могут иметь различные дефекты строения: точечные – вакансии и межузельные атомы, линейные – дислокации, плоские – границы раздела и объемные нанопоры [2]. В то же время ввиду малых размеров частиц количество этих дефектов незначительно, что определяет высокий комплекс их механических свойств. Р.А. Андриевский и А.В. Рагуля отмечают, что в мелких металлических объектах, состоящих из нескольких тысяч атомов, равновесные точечные дефекты отсутствуют не только при комнатной температуре, но даже и при температуре плавления [2]. Так, например, расчетный радиус частиц золота, в которых отсутствуют вакансии, составляет 10 нм. Проблемой для хранения и последующего использования наночастиц сразу после их получения в виде наноразмерного порошка является высокая активность наночастиц. Независимо от способа получения частицы склонны к взаимодействию с атмосферой (к адсорбированию молекул кислорода и азота) и между собой, что приводит как минимум к образованию агломератов или агрегатов. Металлические наночастицы склонны к образованию оксидов, в связи с чем их хранят в вакууме, или



используют технологии изготовления нанорошков, в которых каждая частица имеет защитное покрытие в виде полимерного слоя или поверхностной стабилизирующей мицелярной оболочки (в случае хранения полученных нанопорошков в жидкой среде). Вследствие активности наночастиц наноразмерные порошки обладают пониженной сыпучестью (текучестью) и плохой прессуемостью. Их применение в качестве исходных продуктов для получения наноструктурированных объемных материалов требует особых технологических приемов. При этом наночастицы чаще всего используются как модификаторы, влияющие на структуру формируемых объемных материалов.

#### **4.1. Химический синтез наночастиц и их получение в коллоидных системах**

Суть этого метода заключается в реализации химической реакции между компонентами раствора, синтезе наночастиц из ионов исходных реагентов и прерывании процесса в определенный момент [1]. В результате реакции в дисперсионной среде образуется золь, представляющий собой взвесь наноразмерных частиц в дисперсионной среде. Введением поверхностно-активных веществ в раствор, из которого формируется золь, возможно формировать наночастицы различной формы.

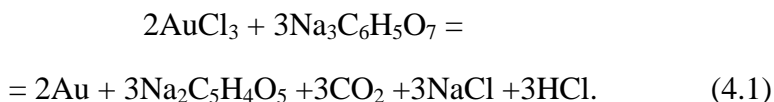
Достаточно широко и эффективно используется приготовление коллоидов из наночастиц благородных металлов, которое заключается в реализации реакций восстановления металлов из их солей и позволяет получать наночастицы серебра и золота как сферические, так и анизотропные с развитой поверхностью, обеспечивающей дополнительные уникальные свойства. Несферические частицы имеют повышенную склонность к взаимодействию, что требует создания дополнительных условий для их стабилизации. Существует множество методов синтеза золей со сферическими частицами золота и серебра путем их восстановления из растворов солей [69]:

– цитратный метод, в котором используются цитрат-ионы лимонной кислоты, содержащиеся в водном растворе трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты, в качестве восстановителя и стабилизатора, ограничивающего рост образовавшихся частиц [70];



- цитратный метод с использованием водно-органических растворителей;
- метод восстановления воздействием внешним ионизирующим электромагнитным излучением [71];
- метод восстановления боргидридом [72];
- метод синтеза в обратных мицеллах [73].

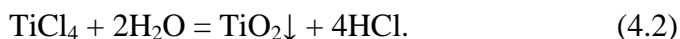
При цитратном методе радикалы восстанавливают золото или серебро в виде ионов, которые объединяются в кластеры, имеющие размер менее 1 нм. Кластеры объединяются в недостаточно стабилизированные наночастицы размером до 20 нм, в результате чего формируется золь со стабилизированными частицами. При условии, что окисление цитрата проходит до ацетонкарбоновой кислоты и углекислоты, химическую реакцию восстановления золота можно выразить уравнением [74]



Процесс роста и разброс размеров частиц зависят от режимов синтеза. При восстановлении серебра, имеющего высокую химическую активность, рост агрегатов происходит быстро, поэтому для повышения устойчивости золя наночастицы серебра необходимо стабилизировать. Размеры частиц зависят от концентрации ионов серебра и цитрат-иона, выполняющего не только роль восстановителя, но и роль стабилизатора частиц, времени пребывания раствора в кипящем состоянии, а также от скорости смешения реагентов.

Восстановление серебра из растворов боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) отличается более высокой восстановительной способностью, простотой применения в сравнении с цитратным методом [74].

Золь-гель-процессы используются для синтеза керамических частиц, в том числе и композитных [1, 75, 76]. Для получения тонкодисперсных частиц оксидов металлов может быть использован гидролиз солей. Так, при получении коллоида из частиц оксида титана используется химическая реакция хлористого титана с водой [1]:





Достоинство такой технологии – в возможности получения нанокластеров с узким распределением по размерам. Основная проблема заключается в коагуляции образованных мелкодисперсных частиц. С целью стабилизации коллоидных растворов и предотвращения процессов коагуляции образующихся наночастиц применяют полифосфаты, амины и другие компоненты. Осадки коллоидных растворов для получения порошков прокаливают при высоких температурах. Для получения нанопорошков из этих растворов может быть применена технология криогенной сушки. Технология осаждения частиц из коллоидных растворов была использована для создания тонкодисперсных порошков карбида вольфрама и кобальта, применяемых в производстве твердых сплавов [1]. Метод основан на образовании зольей солей вольфрама и кобальта с последующим их распылением, раствора с последующей сушкой и карботермическим восстановлением порошка во взвешенном слое. Метод позволяет получать зерна карбида вольфрама с размерами менее 50 нм. Отличительная особенность твердых сплавов, имеющих нанокристаллическое строение, заключается в повышенном уровне трещиностойкости [1].

С целью повышения предела прочности алюмооксидной керамики авторами работы [77] использовались наночастицы диоксида циркония, которые получались осаждением из раствора с использованием в качестве прекурсора кристаллогидрата оксихлорида циркония  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ТУ 6-00-3677–74). На первом этапе синтеза был подготовлен одномолярный раствор  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде. Методом капельного введения 25 %-го водного раствора аммиака в раствор соли был получен осадок, вакуумную фильтрацию которого производили с применением фильтра «белая лента». Для обезвоживания и полного удаления ионов хлора отфильтрованный осадок подвергали пятнадцатикратной промывке в изопропиловом спирте в соотношении к продукту 4 : 1. Сушку продукта производили в сушильном шкафу WOV-30 (DAIHAN Scientific) при температуре 80 °С в течение шести часов. Окончательную термическую обработку продукта осуществляли в воздушной атмосфере камерной печи SNOL 7.2/1100 при температуре 450...600 °С. Размер частиц синтезированного порошкового материала составлял 5...10 нм (рис. 4.1) Как видно на фотоснимке, частицы диоксида циркония объединяются в конгломераты.





Подтверждением того, что частицы преимущественно имеют размеры менее 10 нм, служит тетрагональность кристаллического строения, подтвержденная рентгенофазовым анализом (рис. 4.2).

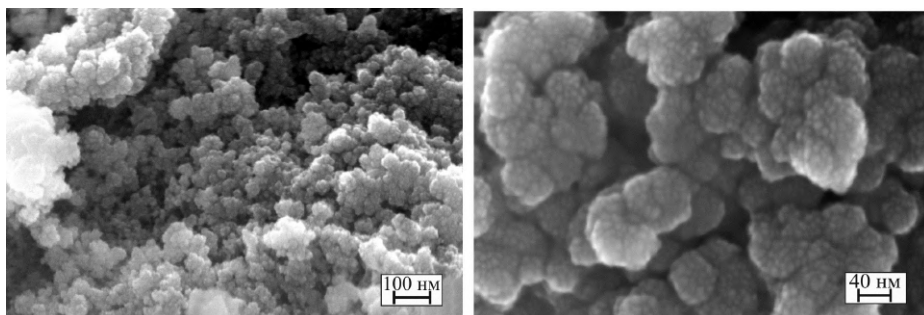


Рис. 4.1. Нанопорошок из частиц синтезированного диоксида циркония [77]

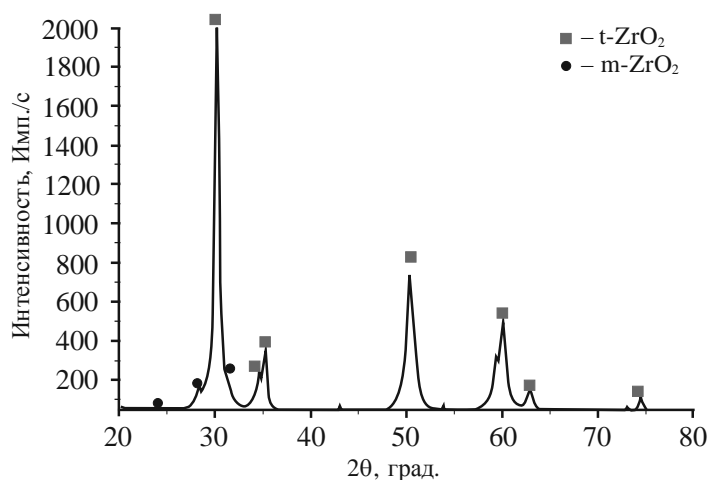


Рис. 4.2. Рентгенограмма порошка диоксида циркония, представленного на рис. 4.1 [77]

Полученная рентгенограмма свидетельствует о наличии в составе порошка более крупных частиц, имеющих моноклинную решетку.



## 4.2. Темплатный синтез наноразмерных порошковых материалов

Синтез наноразмерных материалов можно осуществлять с использованием темплатов – шаблонов или матриц, которые играют организующую роль при синтезе супрамолекулярных комплексов или наноструктур.

В качестве шаблонов при синтезе наночастиц могут использоваться ионы щелочных металлов, органические молекулы, полимеры, посредством которых в процессе синтеза наночастиц организуются путем самосборки упорядоченные супрамолекулярные комплексы. Темплат может входить в состав созданного комплекса, а может быть выведен из него.

Матричные методы предусматривают использование мягких и жестких матриц, ограничивающих реакционное пространство, в котором формируются наночастицы [78]. Мягкими матрицами являются микроэмульсии и мицеллы, образующиеся при взаимодействии молекул с поверхностно-активными веществами, блок-сополимеры, состоящие из различных по составу и строению гомополимерных блоков, выстроенных в длинные регулярно чередующиеся цепи. В качестве жестких матриц используются всевозможные мембраны, имеющие наноразмерные полости или поры.

Использование в качестве матрицы пространственно ограниченных сред, например самоорганизующей системы «вода–масло–мицеллообразующее ПАВ», ограничивающей размеры раствора, из которого формируются наночастицы [79], позволяет использовать геометрическую структуру эмульсии для ограничения роста формирующихся частиц. Синтезом золь в пространственно-ограниченных средах можно получать частицы контролируемой формы и размеров. Например, синтез в мицеллярной среде «вода–октиламин/амиламин» с мольным соотношением октиламина к амиламину 25 : 1 [80] позволяет получать наноразмерные пластинки толщиной от 10 до 80 нм, так как восстановление серебра в виде наночастиц происходит только в слоях воды, чередующихся со слоями органической фазы.

В качестве жестких матриц можно использовать трековые мембраны (полимерные мембраны, наноразмерные сквозные отверстия в которых получены бомбардировкой высокоэнергетическими ионами), мембраны из оксида алюминия, и другие материалы, име-



ющие наноразмерные поры. Заполнение пор химическим, электрохимическим способами позволяет получать нанопроволоки из металлов [78].

### 4.3. Методы испарения и конденсации

Технологические процессы получения порошков металлов и их соединений при переходе вещества из одного термодинамического состояния в другое известны уже более 100 лет. Для их реализации необходимо получить вещество в газообразном состоянии и обеспечить резкое охлаждение полученного газа. Быстрое охлаждение вещества в парообразном состоянии гарантирует его переход в твердое состояние с временным ограничением роста частиц. Процессы испарения и конденсации материала могут быть реализованы в вакууме, в неподвижной атмосфере инертного газа, в потоке инертного газа в среде газа, молекулы которого образуют химические соединения с атомами испаренного вещества. Испарение материала осуществляют чаще всего при низком давлении в инертной среде, так как при столкновении с атомами инертного газа атомы конденсированного вещества быстрее, чем в вакууме, теряют кинетическую энергию и образуют наночастицы. Для перевода твердого материала в газообразное состояние используются различные методы нагрева: от нагрева до температуры кипения расплава нагревателями или пропусканием электрического тока до нагрева с использованием взрыва электрического проводника, лазерного излучения, плазмы, электронного пучка, приводящих к сублимации испаряемого материала. Достижения в области создания мощных магнетронов сделали возможной низкотемпературную технологию перевода материала в газообразное состояние путем ионной бомбардировки.

Разработано много установок (лабораторных и промышленных) для получения наночастиц и нанопленок путем испарения и конденсации материала. На рис. 4.3 [4, 17] представлена схема левитационно-струйного генератора, позволяющего получать высокодисперсные металлические порошки. Металлическая проволока подается в индуктор и нагревается до образования на ее кончике жидкой капли. С поверхности капли, удерживаемой высокочастотным электромагнитным полем, испаряются атомы материала и попадают в ламинарный поток инертного газа. Пары металла попадают в холо-



дильник, конденсируются в виде частиц порошка, которые улавливаются фильтром и собираются в контейнере. По мере испарения жидкого металла механизм подачи проволоки постепенно перемещает проволоку в зону нагрева. Основными факторами, определяющими процессы испарения материала и конденсации порошка, являются [17]: способ ввода испаряемого материала; рабочая среда; организация процесса конденсации; система сбора порошка.

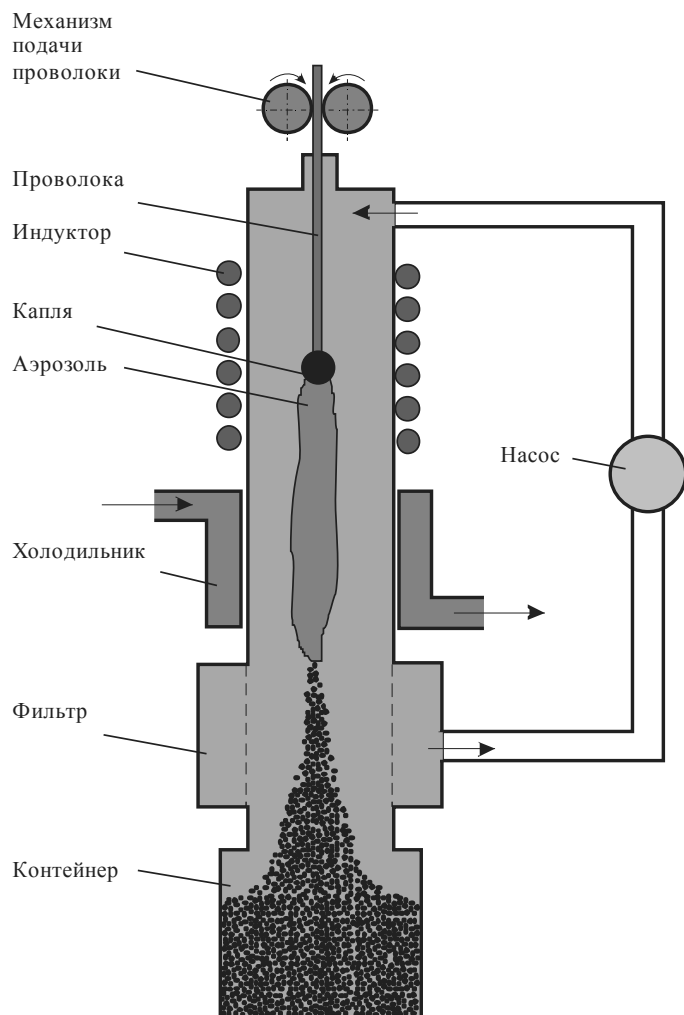


Рис. 4.3. Схема получения порошков в левитационно-струйном генераторе [81]



Важное значение при реализации газофазного синтеза имеет стадия конденсации порошка. Возможны различные способы формирования порошковой смеси. Один из методов охлаждения, применяемый на практике, заключается в формировании двух струй. Одну из них, поступающую вдоль оси, представляет парогазовая смесь. На ее периферию подается кольцевая струя охлаждающего инертного газа [1]. При турбулентном смешивании обеих струй пары металла охлаждаются и происходит их конденсация в виде наночастиц. Быстрое охлаждение пара может осуществляться при адиабатическом расширении струи в сопле Лавала.

Конденсируемый порошок может быть таким мелким, что его осаждение и сбор представляют собой сложную техническую задачу. Объясняется это тем, что мелкие частицы взвешены в газе и находятся в постоянном броуновском движении. Для осаждения мелких частиц применяют центробежный метод, а также используют специальные фильтры, которые улавливают частицы жидкой пленкой [17].

Конденсация пара в виде порошка может осуществляться на поверхности реакционной камеры или непосредственно в ее объеме. В первом случае для частиц характерна огранка. Частицы, конденсируемые в объеме камеры, обычно имеют сферическую форму.

Схема аппарата, предназначенного для получения нанокристаллических керамических порошков методом газофазного синтеза, представлена на рис. 4.4 [2]. В качестве источника конденсируемого пара в данном случае используется металлоорганический прекурсор. Испарителем служит трубчатый реактор. Прекурсор смешивается в реакторе с несущим инертным газом и разлагается. Конденсация пара осуществляется на вращающемся холодном цилиндре.

Частицы порошка, получаемые методом газофазного синтеза, имеют размеры от двух нанометров до сотен. Порошки с размерами менее 20 нм, имеют сферическую форму. На более крупных частицах могут наблюдаться следы огранки. Гранулометрический состав формируемых наночастиц в значительной степени зависит от свойств испаряемого материала. При одинаковых технологических режимах реализации анализируемого метода металлы с более высокой температурой плавления позволяют осаждать частицы меньшего размера [2].

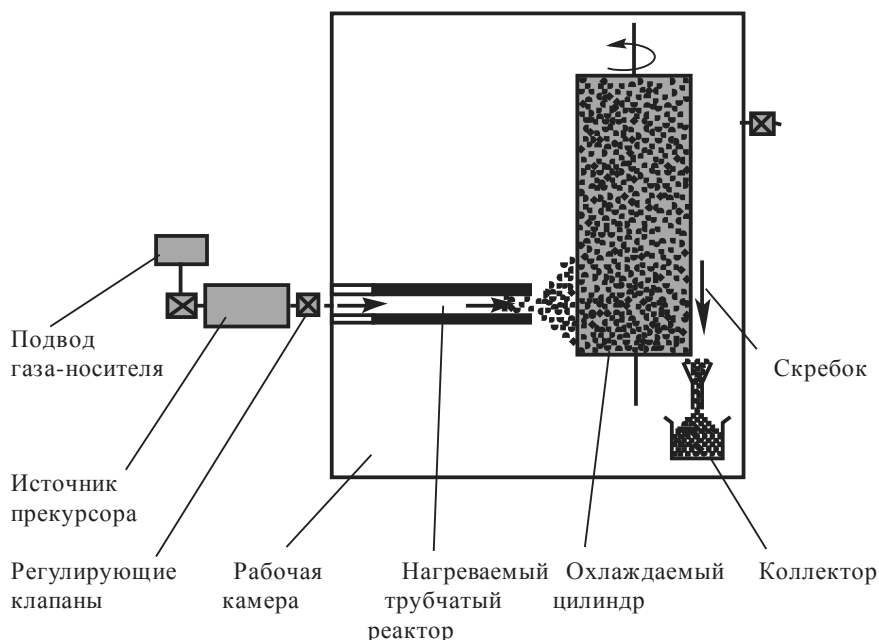


Рис. 4.4. Схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов [2]

Метод испарения-конденсации применяется длительное время и изучен достаточно надежно. Образование зародышей (кластеров) может быть гомогенным и гетерогенным [4]. Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при гомогенном зарождении описывается зависимостью

$$\Delta G = \frac{-4\pi r^3 \Delta \mu}{3\Omega} + 4\pi r^2 \sigma, \quad (4.3)$$

где  $r$  – радиус зародыша;  $\Omega$  – атомный (молекулярный) объем;  $\sigma$  – поверхностная энергия;  $\Delta \mu$  – изменение химического потенциала при конденсации зародыша из пара;

$$\Delta \mu = K_B T \ln \left( \frac{P}{P_0} \right), \quad (4.4)$$

здесь  $K_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $P$  – давление паров в системе;  $P_0$  – равновесное давление пара.



Из двух слагаемых уравнения (4.3) первое характеризует уменьшение энергии системы в результате образования зародыша, второе – рост энергии, обусловленный образованием новой межфазной поверхности. Радиус критического зародыша  $r_{кр}$ , образующегося в процессе конденсации из пара, может быть определен путем минимизации выражения (4.3) [2]:

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0, \quad (4.5)$$

$$r_{кр} = \frac{2\Omega\sigma}{\Delta\mu}.$$

Образовавшийся из пара зародыш радиусом  $r$  будет устойчив при  $r > r_{кр}$ , а не достигшие критического размера зародыши должны распадаться, поскольку их существование в течение длительного времени энергетически невыгодно.

Влияние размера частиц на давление пара над их поверхностью описывается зависимостью Гиббса–Томпсона, полученной при объединении выражений (4.4) и (4.5)

$$P = P_0 \exp[2\sigma\Omega / K_B Tr]. \quad (4.6)$$

Анализ приведенных выше зависимостей позволяет определить технологические возможности по управлению критическим размером зародыша  $V_{кр}$  и получению частиц порошка необходимых размеров. Основными управляющими параметрами, определяющими степень пересыщения в системе, являются температура процесса и давление пара в камере [2]. Для реализации механизма гетерогенного зарождения испарение проводят в нейтральных средах и при введении в объем дополнительных посторонних поверхностей.

При реализации технологических процессов испарения-конденсации интенсивный нагрев материала может осуществляться плазменной струей, лучом лазера, электрической дугой или при пропускании тока через проводник (электрический взрыв проволоочки) [4]. Процессы конденсации пара и образования наночастиц возможны в вакууме, в среде инертного газа, на твердой или жидкой подложке. Схематически установки, используемые для реализации методов испарения-конденсации, представлены на рис. 4.5 [4].

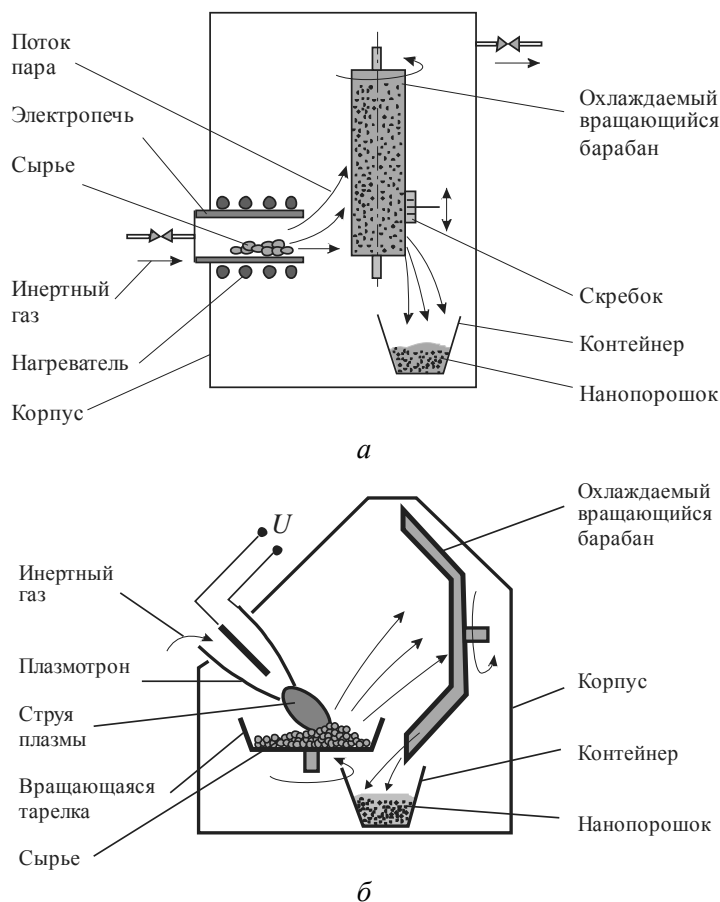


Рис. 4.5. Схемы установок для получения нанопорошков методом испарения-конденсации [4]:

а – нагрев сырья в печи; б – нагрев сырья плазменной струей

Технологический процесс (процесс Гляйтера) совмещает этапы образования порошка по методу испарения-конденсации и вакуумного прессования. Прессование осуществляется в два этапа – предварительное (с давлением до 1 ГПа) и окончательное (3...5 ГПа) [4]. Производительность установки Гляйтера мала, регламентируется она низкой скоростью процесса испарения.

Перспективным и развивающимся направлением получения наноразмерных частиц и пленок является магнетронное распыление. Магнетронное распыление мишени основано на создании потока ионов аргона, которые в постоянном магнитном поле концентрируются в





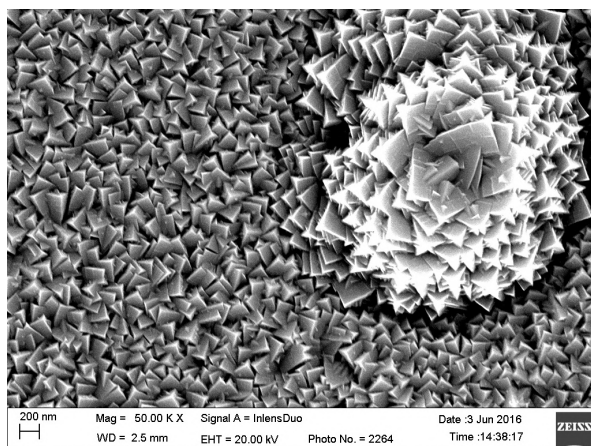
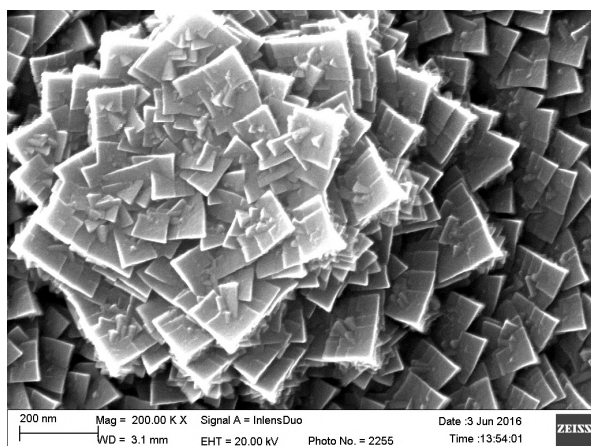
виде тора, они бомбардируют мишень, выбивая из нее атомы вещества, из которого она состоит. Фотография экспериментальной установки магнетронного распыления представлена на рис. 4.6. Формируемые пленки из атомов, распыленных магнетроном, имеют нанокристаллическую структуру и развитую поверхность. Авторами настоящего пособия проведены исследования, направленные на формирование наноструктурированных пленок и наноразмерных частиц с использованием магнетронного распыления. На рис. 4.7 представлено изображение поверхности напыленного слоя из атомов нержавеющей стали на медном образце, полученном магнетронным распылением. Перемещение атомов и молекул вещества в разряженном пространстве позволяет создавать бездефектные кристаллы, рост которых определяется законами эпитаксии – упорядоченным ориентированным ростом одного кристалла на другом.



*Рис. 4.6.* Фотография экспериментальной установки магнетронного распыления для получения нанопорошков и наноструктурированных пленок

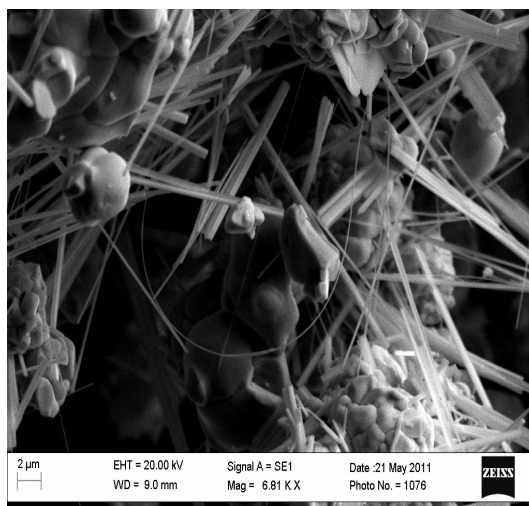
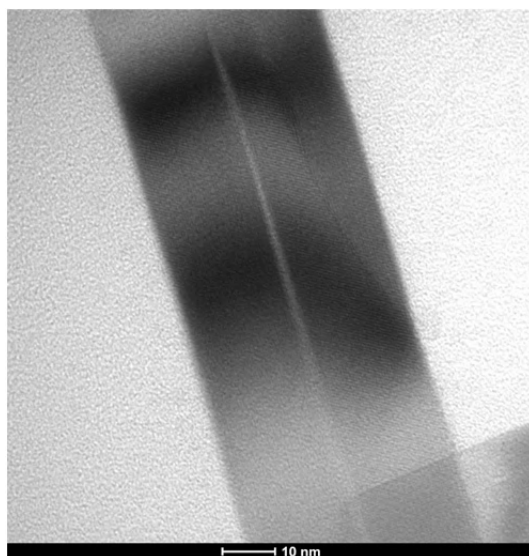
На поверхностях лепестков осажденного магнетронным напылением поликристалла (периодические образования в виде «цветка») наблюдается зарождение новых кристаллов, при этом видно, что отдельные лепестки размером менее 100 нм имеют субструктуру.

Эпитаксиальный рост кристаллов можно наблюдать не только при осаждении из паровой фазы, но и при обеспечении подвижности атомов вещества по поверхности жидкой фазы. Такой механизм роста кристаллов наблюдался авторами при нагреве в вакууме смеси

*a**б*

*Рис. 4.7.* Поверхность наноструктурированной пленки, полученной магнетронным распылением стали X18H10T на медную подложку

наночастиц меди с крупными частицами карбида вольфрама до температур плавления наночастиц меди [63]. На рис. 4.8 представлены изображения скопления нанотрубок и наностержней оксида вольфрама, выросших с поверхности медных частиц (рис. 4.8, *a*), и нанотрубки оксида вольфрама (рис. 4.8, *б*). Изображения получены на растровом и просвечивающем электронном микроскопе.

*a**б*

*Рис. 4.8.* Изображения наночастиц оксида вольфрама, полученных при нагреве в вакууме смеси наночастиц меди, с крупными частицами карбида вольфрама [63]:

*a* – растровая электронная микроскопия;

*б* – просвечивающая электронная микроскопия



### 4.3.1. Плазмохимический синтез кристаллических нанопорошков

Плазмохимический синтез является распространенным методом получения мелкодисперсных частиц, он применяется при получении порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов [1]. Условием получения тонкодисперсных частиц служит обеспечение высокой скорости образования зародышей и малой скорости роста возникших кристаллов. Плазмохимический синтез реализуется в низкотемпературной азотной, углеводородной, аргоновой плазме (при 4000...8000 K), возникающей в дуговом, тлеющем, высоко- или сверхвысокочастотном разрядах.

Размер частиц, получаемых методом плазмохимического синтеза, составляет ~10...200 нм и более. В качестве недостатков метода отмечают широкий разброс частиц по размерам и высокое содержание примесей. Источниками загрязнения получаемых продуктов являются продукты эрозии электродов дуговых плазмотронов. Для безэлектродных плазмотронов этот недостаток не типичен [1].

Метод плазмохимического синтеза позволяет получить порошки ряда нитридов (титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, алюминия, кремния, бора, гафния), карбидов (титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора, кремния) и оксидов (магния, алюминия, иттрия). Нанопорошки карбидов металлов кремния и бора получают в аргоновой плазме при взаимодействии хлоридов элементов с водородом и углеводородами. Для получения нитридов реализуют реакции между соответствующими хлоридами и аммиаком или смесью азота и водорода. Синтез выполняют в низкотемпературной сверхвысокочастотной плазме. В процессе плазмохимического синтеза возможно получение двух- и многокомпонентных смесей, например, смеси карбидов и нитридов или нитридов различных элементов [2].

Оксидные наночастицы получают путем окисления паров металлов или окисления конденсированных металлических частиц. Метод может быть использован для получения не только соединений, но и порошков металлов. Порошок меди получают, например, восстановлением хлорида меди водородом. Методом плазмохимического синтеза получают порошки тугоплавких металлов, в частности вольфрама и молибдена [4].



Химические реакции при реализации метода плазмохимического синтеза протекают интенсивно. Длительность реакций составляет  $10^{-3} \dots 10^{-6}$  с. Обусловлено это достаточно высокими температурами синтеза.

Для реализации процесса используются высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы и дуговые плазмотроны [2, 82]. Достоинства первых – это более высокая чистота порошков и возможность получения тонких порошков. Дуговые плазмотроны обеспечивают более высокую производительность. На рис. 4.9 изображена схема СВЧ-установки, предназначенной для плазмохимического синтеза тонких порошков [82].

Основными элементами установки являются плазмотрон, реактор, теплообменник, фильтр, системы подачи и очистки газов.

#### 4.3.2. Электрический взрыв металлических материалов

При прохождении через металлическую проволоку (или фольгу) мощного электрического импульса плотностью  $10^4 \dots 10^6$  А/мм<sup>2</sup> в течение  $10^{-5} \dots 10^{-7}$  с происходит взрыв, приводящий к испарению материала. Метод взрыва проводника используется для испарения большого спектра металлических материалов: Al, Cu, Zn, W, Mo, Fe, Ni, различные сплавы. В процессе последующего охлаждения пары металла конденсируются, образуя частицы тонкодисперсного порошка.

В качестве исходного материала используют проволоку диаметром 0,2...0,45 мм. Взрыв проводника проводится на следующих режимах [83]: для обеспечения перехода материала проводника в атомарное состояние энергия, введенная в проводник, должна превышать энергию сублимации металла в 2...2,5 раза; давление газовой атмосферы (аргон), в которой происходит взрыв, составляет  $P = 0,5 \dots 3,0 \cdot 10^5$  Па; температура газовой атмосферы  $T = 10 \dots 60$  °С. При минусовых температурах (–5 °С) получаемые взрывом алюминиевого проводника частицы имеют тонкую блочную структуру с размером агломератов ~100 нм из кластеров с размерами менее 10 нм, образующихся на начальной стадии процесса; при температуре 70 °С – блочная структура отсутствует, а частицы размером ~300 нм имеют дефектную структуру со множественными квазипериодическими параллельными границами, разделяющими тонкие блоки металла и приводящие к образованию полидвойниковой структуры.

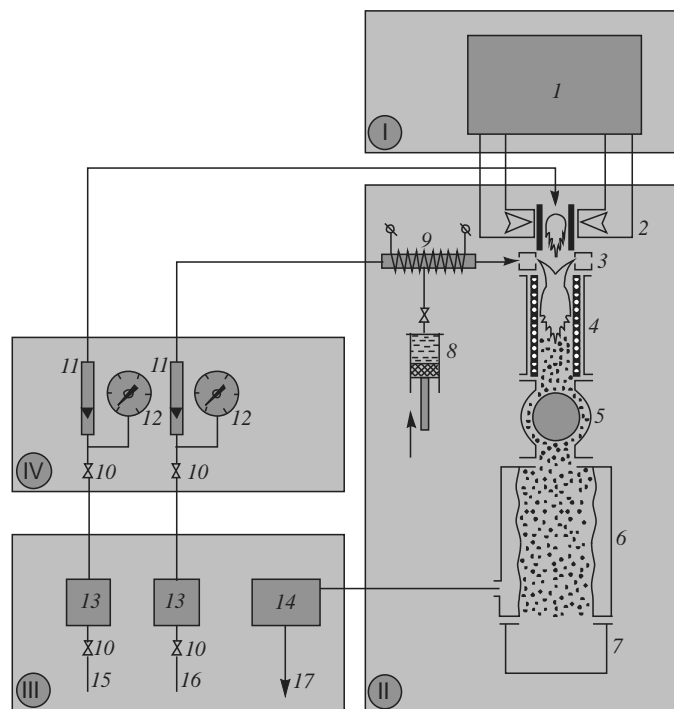


Рис. 4.9. Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза [82]:

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

Электровзрыв обусловлен интенсивным выделением энергии в объекте. Температура нагрева проводника может превышать  $10^4$  К. Нагрев осуществляется со скоростью более  $10^7$  К/с. Расширение проводника на стадии взрыва происходит со скоростью до  $5 \cdot 10^3$  м/с. Благодаря этому металл преобразуется в дисперсную систему. Конденсируемые частицы имеют малые размеры. Управляя процессом, можно получать частицы размером 50...100 нм [83]. Размеры формируемых частиц подчиняются нормально-логарифмическому распределению.



Принципиальная схема установки для получения нанопорошков методом электрического взрыва проводника показана на рис. 4.10 [83].

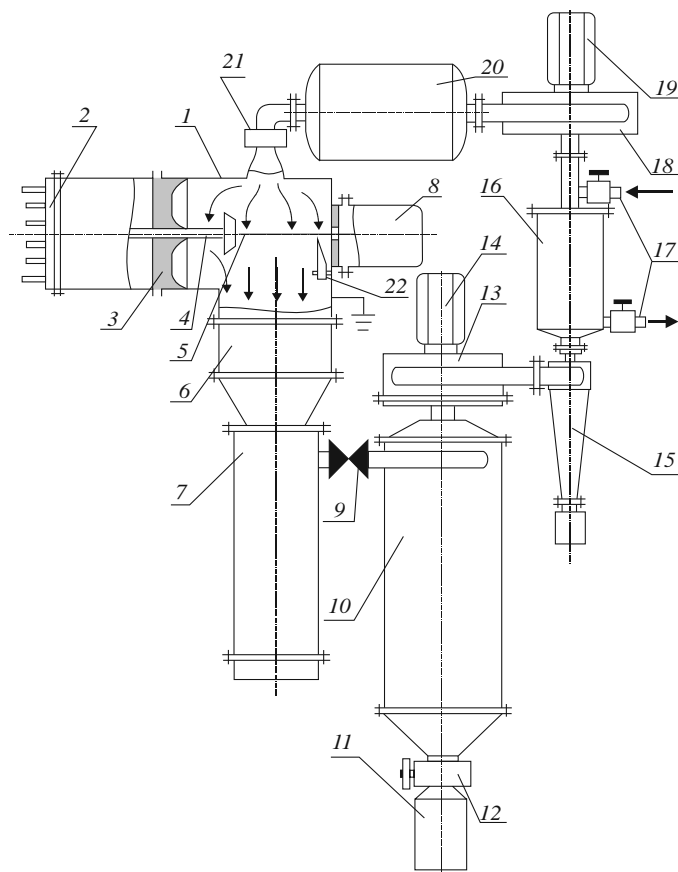


Рис. 4.10. Принципиальная конструкция установки:

1 – реактор; 2 – секция высоковольтного ввода и механического разрядника; 3 – высоковольтный изолятор; 4 – высоковольтный электрод; 5 – проволока; 6 – охладитель потока газа; 7 – сепаратор; 8 – секция механизма подачи с катушкой проволоки и датчиком длины проволоки; 9 – вентиль, регулирующий скорость газового потока; 10 – фильтр улавливания порошка; 11 – бункер (стакан) для накопления порошка; 12 – вентиль отсечки; 13 – центробежный вентилятор для организации движения газа в циклоне; 14 – электродвигатель привода вентилятора; 15 – циклон; 16 – тканевый фильтр; 17 – вентили для очистки тканевого фильтра внешним потоком газа; 18 – центробежный вентилятор; 19 – электродвигатель привода вентилятора; 20 – охладитель потока газа; 21 – обратный клапан; 22 – заземленный электрод [83]



Если вводить в реактор дополнительные реагенты, в том числе воздух, азот, дистиллированную воду, парафин, техническое масло, то данным методом можно получать порошки оксидов, нитридов, карбидов. Частицы металлов и сплавов, полученные по технологии электровзрыва проволоки, имеют сферическую форму. Для порошков нитридов характерна огранка [83]. Для нанопорошков, полученных методом электровзрыва, свойственны высокий уровень избыточной энергии и склонность к образованию агрегатов.

#### **4.4 Детонационный синтез наноразмерных материалов**

Детонационный метод хорошо известен на примере получения нанокристаллических порошков алмазов. Метод основан на быстропротекающем синтезе продукта при реализации детонационного процесса. Для получения наноалмазов в качестве исходного материала может быть использована смесь графита с металлами, углеродосодержащие взрывчатые вещества.

Во многих случаях мелкодисперсные алмазы получают при детонации тринитротолуола и гексогена в весовом соотношении  $\sim 50 : 50$  [1, 84]. В детонационной волне температура превышает 3000 К, давление составляет не менее 15 ГПа. При реализации «сухого» способа синтез алмазов осуществляют в камерах, заполненных инертным или углекислым газом. Эти атмосферы препятствуют окислению продуктов реакции и превращению их в графит. Выход алмазов при реализации детонационного синтеза достигает 8...9 % от исходной массы взрывчатых веществ [1]. В камеру может загружаться от десятков граммов до нескольких килограммов взрывчатки.

Для нанопорошков, полученных методом детонационного синтеза, характерна малая дисперсия размеров частиц. Большинство образующихся частиц имеет размер 4...5 нм. Методом детонационного синтеза могут быть получены не только наноалмазы, но и порошки оксидов алюминия, магния, титана, циркония, цинка. В качестве исходных материалов во взрывную камеру могут быть помещены высокопористая металлическая среда, химические соединения, соли или гели гидроксида металла [1].





## 4.5. Получение нанопорошков методом термического разложения соединений

Один из методов получения мелкодисперсных порошков заключается в термическом разложении сложных соединений различного типа: гидроксидов ( $\text{Me}(\text{OH})_n$ ), карбониллов (координационных комплексов переходных металлов с монооксидом углерода  $\text{CO}$ ), формиатов (солей муравьиной кислоты), нитратов солей азотной кислоты, содержащих однозарядный анион  $\text{NO}_3^-$ ), оксалатов (солей щавелевой кислоты, содержащих в своем составе дианион (оксалат)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  или  $(\text{COO})_2^{2-}$ ), амидов (функциональных производных карбоновых кислот, в которых гидроксил  $-\text{OH}$  в карбоксильной группе  $-\text{COOH}$  замещен на аминогруппу  $-\text{NH}_2$ ) и имидов металлов ( $\text{Me}_{2/n}\text{NH}$ ) [17]. При нагреве до соответствующих температур эти соединения разлагаются, в результате чего образуется синтезируемое вещество и выделяется газовая фаза. В процессе термического разложения формиатов железа, кобальта, никеля могут быть получены порошки этих металлов с размером частиц  $\sim 100 \dots 300$  нм.

Пиролизом поликарбосиланов, поликарбосилоксанов могут быть получены тонкие порошки карбида и нитрида кремния [86–88]. Для получения нанокристаллического карбида бора используют поливинилпентаборан. Разложением в аммиаке при 900 К полиамидида алюминия  $[\text{Al}(\text{NH}_2)_3\text{NH}]_n$  получают порошок нитрида алюминия  $\text{AlN}$ . В качестве исходного материала для получения методом пиролиза боридов переходных металлов могут быть использованы соответствующие борогидриды [17].

Термическое разложение может быть совмещено с процессом конденсации наночастиц на холодной поверхности. В нагреваемый трубчатый реактор, выполняющий функцию испарителя, подается смесь нейтрального газа (носителя) и прекурсора. Наночастицы зарождаются в испарителе по гетерогенному механизму, выносятся нейтральным газом в рабочую камеру и конденсируются на охлаждаемом цилиндре. Осевшие на вращающийся цилиндр частицы скребком отделяются от него и собираются в расположенном ниже коллекторе. По такой технологии получают нанодисперсные порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Производительность установок составляет  $\sim 20$  г/ч [2].



С целью стабилизации структуры порошки, полученные методом термического разложения соединений, подвергают дополнительному отжигу.

#### **4.6. Получение нанопорошков методами восстановления**

Ряд наноструктурных металлических порошков может быть получен методом восстановления гидроксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов в атмосфере водорода [17]. Процесс осуществляют при температуре менее 500 К. Порошки, полученные этим методом, характеризуются низким содержанием примесей и узким распределением частиц по размерам.

Процесс получения наночастиц металлов путем химического восстановления может быть реализован в жидкой фазе при использовании водных и неводных сред [88]. Исходными веществами обычно служат соли металлов. Функцию восстановителей могут выполнять алюмогидриды, борогидриды, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот, гипофосфиты.

Для получения частиц золота размером 2...5 нм методом химического восстановления используются три раствора: водный раствор золотохлористо-водородной кислоты, раствор карбоната натрия в воде и раствор гипофосфита в диэтиловом эфире [88]. Наночастицы золота выделяются из смеси этих растворов, нагреваемой в течение часа при 70 °С. Процесс химического восстановления является многофакторным. Особенности его реализации определяются подбором пары «окислитель–восстановитель», их концентрацией, температурой среды, диффузионными и сорбционными характеристиками.

Частицы металла могут быть получены путем фотохимического восстановления. По сравнению с химическим восстановлением отмеченные процессы позволяют получать более чистые наночастицы. Другим преимуществом этого метода является возможность проведения процесса в твердых средах и при низких температурах [88]. Метод фотохимического восстановления обычно используют для получения частиц благородных металлов.

В отличие от фотохимического восстановления радиационно-химическое восстановление позволяет получить наночастицы с



более равномерным распределением размеров. Процесс заключается в образовании атомов и кластеров с последующим их превращением в наночастицы. Для стабилизации размеров частиц применяют специальные добавки. Использование метода радиоллиза получены наночастицы, состоящие из двух или трех металлов, имеющих структуру типа «ядро–оболочка». Речь идет, например, о частицах типа Pd-Au-Ag [88].

#### **4.7. Электрохимический метод получения наночастиц**

Металлические наночастицы могут быть получены в процессе электрохимического синтеза [89]. Этот способ подходит для получения тонкодисперсных порошков различных металлов и их оксидов. В качестве достоинства метода отмечают возможность управления процессом.

Для реализации электрохимического метода получения наночастиц используют простую систему, состоящую из анода (положительного электрода), катода (отрицательного электрода) и раствора (расплава) электролита. При подключении постоянного напряжения на электродах реализуются реакции окисления–восстановления. На аноде анионы отдают электроны и окисляются, на катоде катионы присоединяют электроны и восстанавливаются. В процессе электролиза на катоде в зависимости от режимов обработки могут быть сформированы плотные или рыхлые осадки, состоящие из множества тонкодисперсных кристаллитов. Получаемые на катоде рыхлые губчатые и порошкообразные осадки легко измельчаются с образованием тонкодисперсных порошков.

#### **4.8. Механическое измельчение и механохимический синтез**

Механическое измельчение нанопорошков может быть осуществлено в различного рода мельницах. Речь идет о традиционных шаровых мельницах, центробежных, планетарных, струйных, вихревых, вибрационных устройствах, дезинтеграторах [7]. Ряд этих устройств схематически представлен на рис. 4.11 [4]. Механизмы измельчения частиц основаны на раздавливании, раскалывании, истирании, разрезании исходного материала [2].

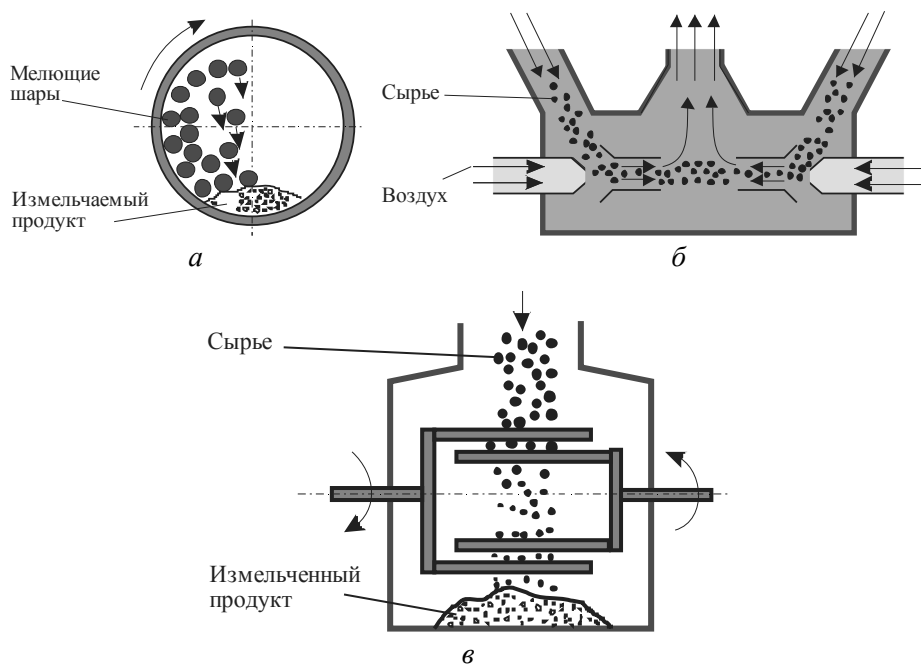


Рис. 4.11. Схема мельницы для тонкого измельчения сырья [4]:

*а* – шаровая мельница; *б* – струйная мельница; *в* – дезинтегратор

Планетарные и вибрационные мельницы представляют собой высокопроизводительное оборудование для получения тонкодисперсных порошков по механизму истирания. Атриторы и симолойеры имеют неподвижные корпуса – барабаны с расположенными внутри мешалками, передающими движение мешающим шарам. Корпус атритора расположен вертикально, симолойера – горизонтально [7]. На рис. 4.12 показано устройство атритора, измельчение частиц в котором осуществляется за счет совмещения ударного и истирающего воздействия. Такой механизм измельчения реализуется при вращении мелющих шаров и исходной шихты. С целью ускорения процесса разрушения материала иногда измельчение осуществляют при пониженных температурах. Эффективность измельчения материала в значительной степени зависит от соотношения массы шаров и шихты. Обычно оно поддерживается в интервале от 5 : 1 до 40 : 1 [2].

Достоинством механических способов получения нанопорошков являются относительная простота оборудования, его высокая



производительность, возможность обработки широкой номенклатуры материалов. К наиболее явным недостаткам относится загрязнение измельчаемого порошка продуктами износа мелющих тел, футеровки и кислородом атмосферы. Кроме того, следует учитывать, что в процессах механического измельчения получают порошки в широком диапазоне размеров. Размер получаемых частиц редко составляет величину меньше 10 нм. Наблюдаемый предел измельчения обусловлен достижением равновесия между процессами разрушения частиц и их агломерацией. Обычно частицы порошка, полученного методами механического диспергирования, содержат кристаллы, размер которых не превышает 10...20 нм [2].

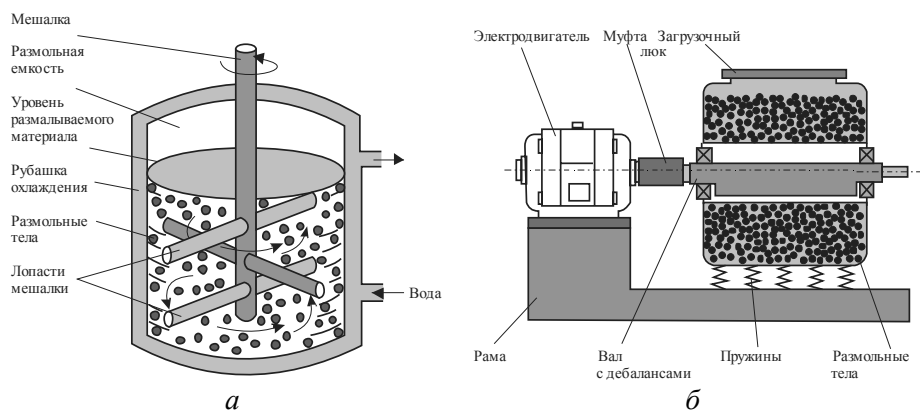


Рис. 4.12. Схемы установок для измельчения порошковых материалов:

а – атритор; б – вибрационная мельница

При измельчении исходного материала в высокоэнергетических диспергаторах механического типа процесс измельчения может сочетаться с механохимическим синтезом, обусловленным протеканием химических реакций в твердофазных материалах. Для этого в емкость загружают не один, а несколько компонентов. Химические реакции могут осуществляться между компонентами исходных порошков либо при взаимодействии порошков с газовой средой.

Развитию химических реакций в твердом состоянии способствует образование новых высокоактивных поверхностей раздела, образование многочисленных дефектов структуры, активирующих диффузионные процессы. Самопроизвольному развитию процессов механохимического синтеза может способствовать также экзотермический



характер многих реакций [2]. За счет активизации диффузии в твердом состоянии получают «сплавы» таких элементов, взаимная растворимость которых в жидком состоянии пренебрежимо мала [7].

Процесс механосинтеза заключается в механической обработке материалов, сопровождающейся их деформацией и измельчением. В результате интенсивного перемешивания и деформации резко ускоряется массоперенос, активизируется химическое взаимодействие реагентов в твердом состоянии [1]. Напряжения, возникающие при механическом взаимодействии частиц вещества, релаксируют путем выделения тепла, образования дефектов кристаллического строения, в том числе новых поверхностей, развития химических реакций. При увеличении мощности механического импульса и времени протекания процесса в большей степени проявляются эффекты, обусловленные разрушением, диспергированием материала, формированием аморфных структур.

Особое место среди процессов, сопровождающих механосинтез порошков, занимают химические превращения в пластически деформированных материалах [1]. О степени неравновесности превращений, сопровождающих механосинтез, свидетельствует результат механического взаимодействия в твердом состоянии, приводящий к полной растворимости элементов, которая в равновесных условиях ничтожна.

Процесс механосинтеза сопровождается механическим истиранием исходного вещества и механическим сплавлением компонентов. Таким образом, получают порошки металлов, сплавов, интерметаллидов.

Механическая активация, способствующая ускорению химических реакций, образованию пересыщенных твердых растворов, новых фаз, обусловлена структурными изменениями, происходящими при механическом взаимодействии загруженных компонентов между собой, с мелющими шарами и корпусом мельницы. При этом в измельченном порошке резко возрастает плотность дефектов кристаллической структуры (дислокаций, вакансий), способствующая многократному ускорению процессов диффузионного массопереноса. В результате перестройки дислокационной структуры формируются зерна, размер которых составляет несколько десятков нанометров. В отдельных случаях размер зерен составляет единицы нанометров.



Процесс механохимического синтеза реализуется в шаровых, планетарных и вибрационных мельницах. Реакцию осуществляют в окислительной среде, в атмосфере азота, аргона или иных средах. В процессе механосинтеза возможно получение нанопорошков легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов с размерами частиц  $\sim 5 \dots 15$  нм.

Механохимический синтез позволяет получать порошки карбидов, нитридов, боридов, в том числе NbC, TiC, TiN, ZrN, TiB<sub>2</sub>. Перевод материала в высокодефектное состояние является причиной образования пересыщенных твердых растворов в системах Fe-Cu, Fe-Ni, Fe-Al и др. [2].

Методом механохимического синтеза была получена нанокompозитная смесь WC-Co. Средний размер зерен кобальта и карбида вольфрама составил 11...12 нм. Процесс осуществляли в течение 100 часов в шаровой мельнице в среде аргона. Исходными компонентами служили порошки вольфрама, графита и кобальта [1]. Такой гранулометрический состав позволяет проводить спекание смеси при более низких температурах, чем для обычного твердого сплава. Объясняется это тем, что нанокристаллические частицы кобальта имеют температуру плавления, меньшую по сравнению с «массивными» частицами. Снижением температуры спекания, в свою очередь, обеспечивается формирование мелкокристаллической структуры твердого сплава и повышение тем самым комплекса механических свойств [1].

Для получения нанокристаллических порошков карбидов ZrC, TiC, VC, NbC в шаровую мельницу загружают смесь порошков углерода и соответствующих металлов. Порошки нитридов переходных металлов получают путем размола металлических исходных порошков в атмосфере азота [1].

Характер превращений, происходящих во время механохимического синтеза, может быть проиллюстрирован на примере получения карбида титана из порошков углерода и графита [1, 90]. Синтез осуществляли в среде аргона в сапфировой шаровой мельнице при соотношении массы шаров к массе порошков 10 : 1. Количество исходных порошков титана и углерода обеспечивало получение состава Ti<sub>44</sub>C<sub>56</sub>. На рис. 4.13 представлены рентгенограммы при исследовании продуктов реакции через различное время обработки порошков. После измельчения смеси в течение  $2 \cdot 10^3$  с на рентге-



нограмме были зафиксированы только отражения, соответствующие порошкам элементарных титана и углерода.

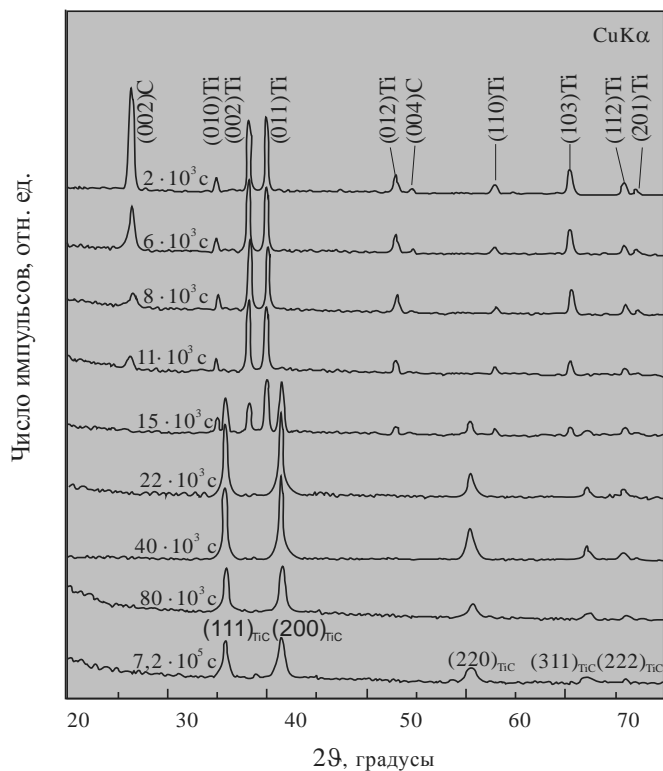


Рис. 4.13. Изменение рентгенограмм в зависимости от продолжительности размолла порошковой смеси  $\text{Ti}_{44}\text{C}_{56}$  в процессе механосинтеза карбида титана [90]

Обработка реагентов в течение  $11 \cdot 10^3$  с привела почти к полному исчезновению пиков, свидетельствующих о наличии графита в продуктах реакции. После обработки материала в мельнице в течение  $15 \cdot 10^3$  с на рентгенограммах появились пики, свидетельствующие об образовании в процессе механохимического синтеза новой кубической фазы со структурой типа B1, представляющей собой карбид титана  $\text{TiC}$ . Окончательное исчезновение на рентгенограммах отражений металлического титана произошло после обработки материала в течение  $4 \cdot 10^4$  с. Формирование нанокристаллического карбида титана имело место после размолла в течение  $7,2 \cdot 10^5$  с.



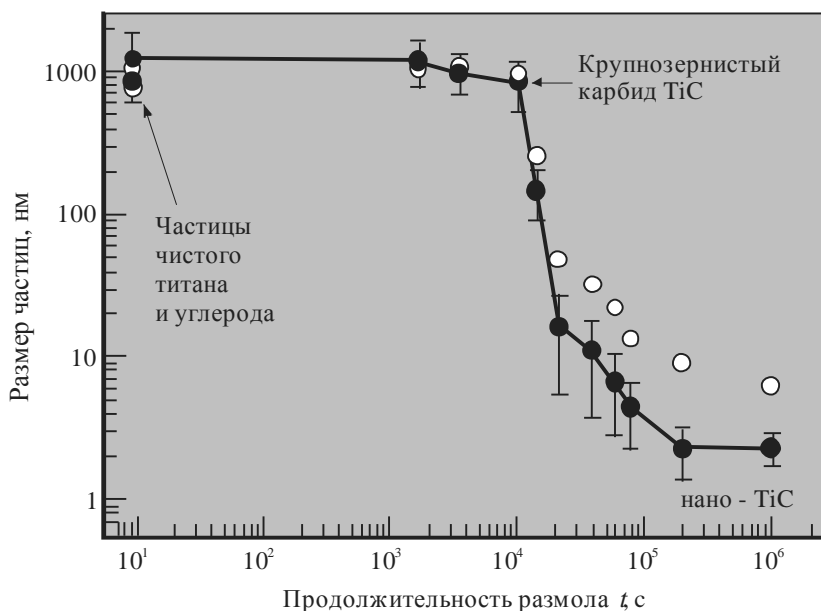


Рис. 4.14. Зависимость размера частиц размолотого порошка  $Ti_{44}C_{56}$  от продолжительности размолотия ( $t$ ) в процессе механосинтеза карбида титана [90]

Характер изменения размера зерна порошков в процессе механохимического синтеза TiC отражен на рис. 4.14 [17, 90]. На диаграмме нанесены экспериментальные данные, полученные двумя независимыми методами: методом просвечивающей электронной микроскопии (темные точки) и методом рентгеноструктурного анализа по уширению рентгеновских дифракционных отражений (светлые точки).

#### 4.9. Химическая активность нанопорошков и их влияние на живые организмы

В соответствии с современными представлениями физико-химические свойства малых объектов следует связывать не столько с их размерами в нанометрах, сколько с количеством составляющих их атомов и молекул [88]. Наиболее интересны частицы размером 1...100 атомно-молекулярных диаметров. Химические свойства таких объектов в значительной степени определяются количеством составляющих их атомов.



Наночастицы металлов, имеющие размер менее 10 нм, обладают высокой избыточной энергией и являются химически активными. Еще в большей степени это относится к частицам размером менее 1 нм. Такие металлические объекты практически без энергии активации вступают в процессы агрегации [88].

Специалисты в области нанохимии полагают, что размер частицы следует считать активной переменной величиной, которая наряду с другими термодинамическими параметрами определяет реакционную способность системы (рис. 4.15) [88]. При наличии частиц нанометрового диапазона возможно протекание таких химических реакций, которые в случае применения компактных материалов не реализуются.

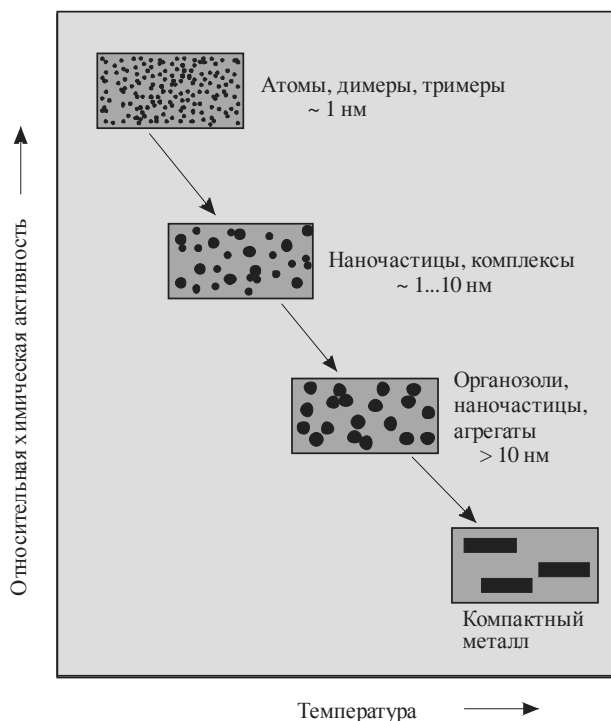


Рис. 4.15. Диаграмма относительной активности частиц разных размеров

Исследование тонкого строения и физико-механических свойств наночастиц представляет собой сложную задачу. Связано это в первую очередь с большой поверхностной энергией частиц наномет-



рового диапазона, их высокой реакционной способностью. Наноразмерные частицы могут быстро вступать в реакцию с компонентами окружающей среды, в том числе воздушной. По этой причине мелкодисперсный порошок следует хранить в вакууме [16].

Удельная поверхность нанопорошков достигает  $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$  [4]. Этим объясняется их высокая химическая и каталитическая активность. Размерный эффект в катализе по своей значимости уступает лишь химической природе вещества [6]. Активность нанопорошков является причиной их высокой взрыво- и пожароопасности при производстве и последующем хранении.

Когда описывают наноразмерные частицы, обычно иллюстрируют их особые свойства, влияние на комплекс физико-механических показателей получаемых при их участии материалов. Однако в связи с малым размером наночастиц становится актуальной проблема их способности легко проникать в живой организм через клеточную мембрану [91, 92] и преодолевать гематоэнцефалический барьер. Защитные системы живого организма не всегда способны распознавать наночастицы, которые, накапливаясь, могут оказывать существенное негативное влияние.

Учитывая сходство формы углеродных нанотрубок и асбестовых волокон, полагают, что нанотрубки могут быть опасны для здоровья [12]. В частности, в работе John T. James из Хьюстона было показано, что углеродные нанотрубки, попадая в легкие, могут привести к их значительному повреждению [11].

Полной ясности по проблеме опасности углеродных нанотрубок в настоящее время нет. Тем не менее рекомендуется быть очень осторожными при работе с этими материалами.

Имеются данные, что углеродные нанотрубки способны привести к значительным повреждениям ДНК. Все это свидетельствует о необходимости проведения более тщательных исследований воздействия различных наноматериалов на живые организмы.

### Вопросы для самоконтроля

1. Чем можно объяснить высокие прочностные свойства наночастиц?
2. Почему наночастицы склонны к образованию агломератов и агрегатов?



3. Почему химические способы получения наночастиц предусматривают использование коллоидных систем?
4. Чем отличается золь от геля?
5. В чем сущность цитратного метода получения частиц благородных металлов?
6. Чем объясняется прекращение роста нанокристаллов благородных металлов при цитратном методе их синтеза?
7. В чем суть темплатного метода получения наночастиц?
8. Зачем применяются микроэмульсии при химическом синтезе наночастиц?
9. Чем отличаются мягкие матрицы от жестких?
10. В чем суть метода получения наночастиц конденсацией из паровой фазы?
11. Чем различаются PVD- и CVD-методы?
12. Чем отличается плазмохимический метод от метода получения нанопорошков конденсацией паров с использованием плазменного нагрева?
13. В чем сущность магнетронного распыления материала мишени?
14. Чем объясняется малодефектность частиц при их формировании осаждением из паровой фазы?
15. По какому признаку метод получения наночастиц методом электрического взрыва проводника можно отнести к методам осаждения из паровой фазы?
16. Для получения каких нанопорошков применим детонационный метод?
17. Что общего в методе получения наночастиц восстановлением и получением частиц в коллоидном растворе?
18. В чем сущность механического и механохимического методов получения нанопорошков?
19. Почему нанопорошки необходимо хранить в вакууме?
20. В чем заключаются экологические проблемы производства и использования нанопорошков?

## ГЛАВА 5

### ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Р**азработку основных концепций наноматериаловедения применительно к металлическим материалам часто связывают с именем Г. Гляйтера [2, 93]. Анализируя проблемы наноматериаловедения, Г. Гляйтер особую роль отводит поверхностям раздела, в частности границам зерен. Эти элементы тонкого строения, по его представлениям, определяют комплекс важнейших физико-механических свойств наноматериалов. Ю.И. Головин условно разделил наноматериалы на несколько характерных групп. Схематически эта классификация показана на рис. 5.1 [4], что дает общее представление о наноматериалах, активно исследуемых в настоящее время в России и многих других странах.

Говоря о наноматериалах, Р.А. Андриевский и А.В. Рагуля выделяют следующие их разновидности [2]:

- консолидированные наноматериалы, полученные методами порошковой технологии из частиц нанометрового размера;
- объекты, полученные методами интенсивной пластической деформации; объекты с наноструктурой, полученные посредством контролируемой кристаллизации из аморфного состояния;
- тонкие пленки и покрытия, сформированные при реализации ряда технологических процессов;
- нанопористые материалы – материалы, содержащие поры размером менее 100 нм;
- фуллерены, графены и тубулярные углеродные нанообразования – углеродные объекты (нанокластеры);
- супрамолекулярные структуры, в которых основную роль играют ансамбли молекул, связанные посредством ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, а также водородных связей;



– нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы – материалы, существующие в изолированном и частично консолидированном состоянии или в образовании смешанных (гибридных) материалов.

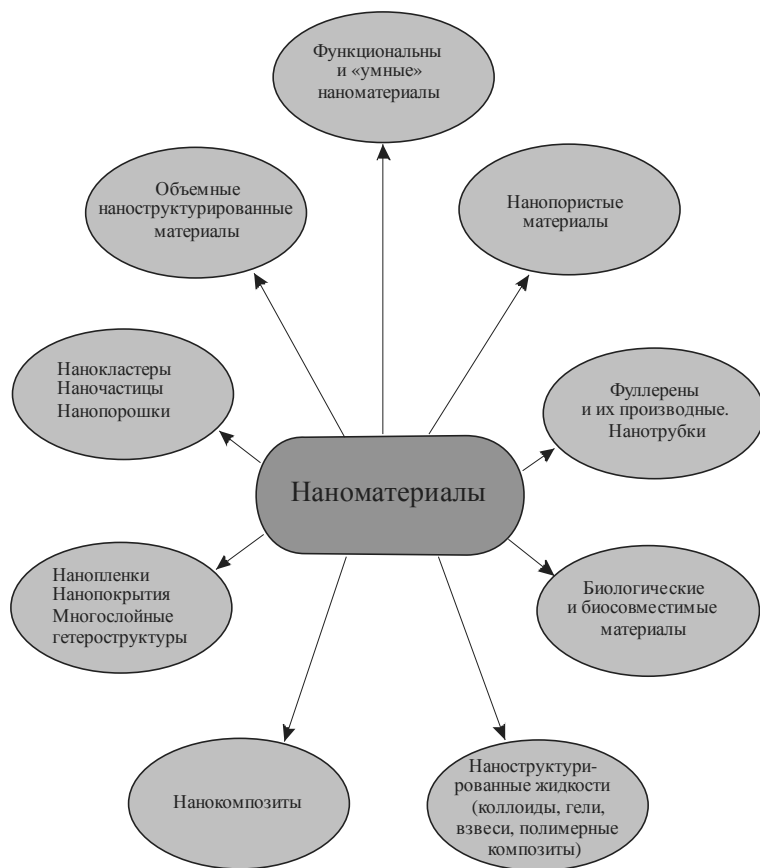


Рис. 5.1. Типы наноматериалов [4]

Основные технологические процессы получения компактных наноструктурированных материалов связаны с компактированием нанокластеров, кристаллизацией аморфных сплавов, формированием тонких пленок и покрытий, интенсивной пластической деформацией.

Методы получения наноструктурированных материалов, классифицированные Р.А. Андриевским и А.В. Рагулей, представлены в табл. 5.1.



Таблица 5.1

**Основные методы получения консолидированных наноматериалов [2]**

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

Изолированные наночастицы имеют достаточно ограниченное применение. Как правило, они применяются либо для изменения условий формирования структуры консолидированных материалов, либо непосредственно в качестве фаз, модифицирующих структуру и свойства консолидированных материалов. В первом случае роль наночастиц состоит во влиянии на процессы взаимодействия компонентов наноструктурированного материала во время его формирования, во втором – во внесении собственного вклада в формирование функциональных свойств готового материала с наноструктурными фазами.

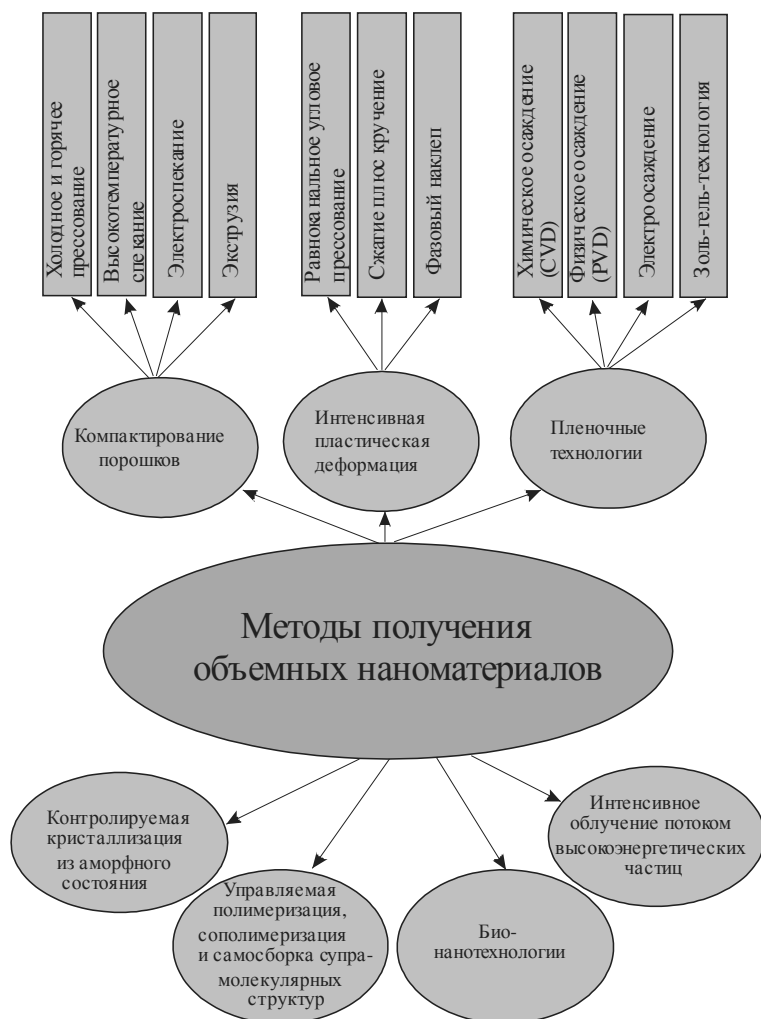


Рис. 5.2. Основные методы получения объемных наноструктурированных материалов [2]

Классификация методов получения объемных наноматериалов, предложенная Ю.И. Головиным, представлена на рис. 5.2. Наряду с перечисленными методами формирования наноструктурированных материалов заслуживает отдельного внимания использование наночастиц в качестве инокуляторов при кристаллизации металлических материалов из расплавов.



## 5.1. Модифицирование расплавов наноразмерными инокูลаторами

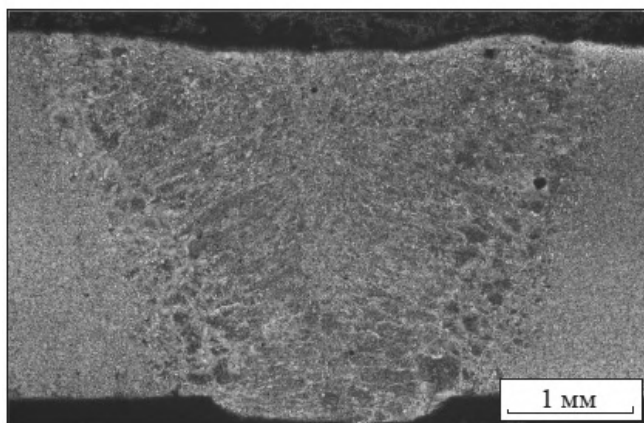
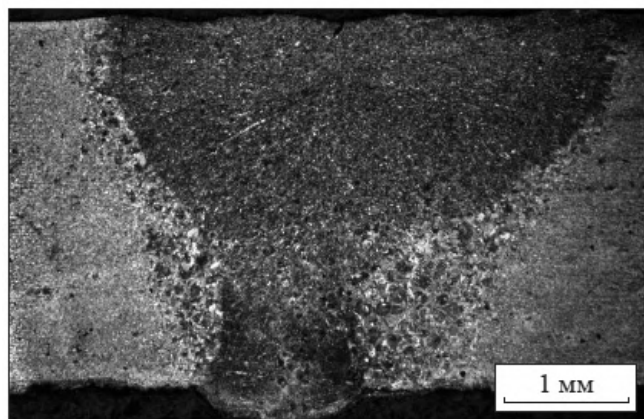
Наночастицы из тугоплавких химических соединений рационально использовать в качестве иннокуляторов, позволяющих значительно улучшить структуру сварных швов при лазерной сварке. Введение инокулирующих наноразмерных частиц в сварной шов при сварке с использованием лазерного луча может существенно улучшить структуру шва, никак не оказывая влияния на структуру зон термического влияния. Авторами использовались плакированные медью наноразмерные порошки карбида титана, карбонитрида титана и оксида иттрия [94–101]. Сварке подвергали алюминиевые и титановые сплавы, а также стали различного состава. Введение наноразмерных частиц в сварной шов производилось путем их нанесения на свариваемые торцы с помощью клея БФ 6. При стыковой сварке пластин из стали 20 толщиной 3 мм с инокулирующими частицами и без них использовались одинаковые режимы: мощность излучения 2,5 кВт, скорость относительного перемещения свариваемых образцов и лазерного луча 2,1 м/мин, давление, защищающее шов от окисления гелия – 0,4 МПа в нижней части шва и 0,46 МПа – в верхней части шва. Введение наноразмерных частиц карбонитрида титана (рис. 5.3), как и частиц оксида иттрия (рис. 5.4), оказывает влияние на характер кристаллизации, размер зерен закристаллизовавшегося материала шва, содержащего инокулирующие частицы, значительно меньше.

На рис. 5.4 представлена микроструктура инокулированного сварного шва на уровне межзеренных построений (*а, б* – оптическая металлография) и структура внутри зерна (*в* – просвечивающая электронная микроскопия).

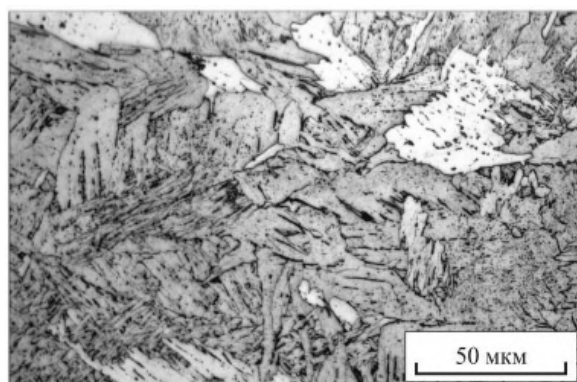
Инокулирование швов из нержавеющей стали и титановых сплавов оказывает аналогичное влияние на их структуру [94–101]. Отличительной особенностью структуры сварных швов, содержащих иннокуляторы, является отсутствие слоистых построений, соответствующих направлениям роста кристаллов мартенсита. Проведение прочностных испытаний при растяжении стыковых сварных швов сплава ВТ20, содержащих инокулирующие частицы, показало предел прочности, равный 1050...1070 МПа. Эти значения



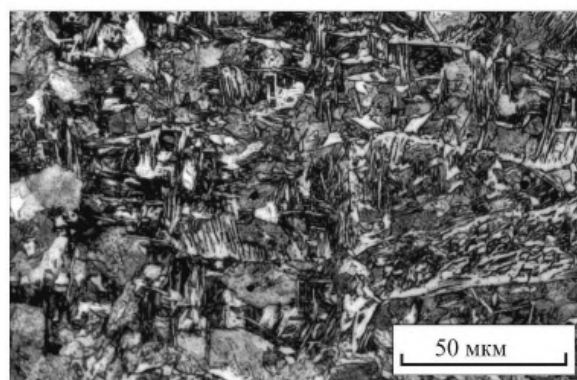
соответствуют пределу прочности исходного материала. Ударная вязкость таких швов на 31 % выше ударной вязкости швов, полученных без инокуляторов, и составляет 31 Дж/см<sup>2</sup>, что ниже энергии разрушения исходного сплава ВТ20 (49 Дж/см<sup>2</sup>).

*a**б*

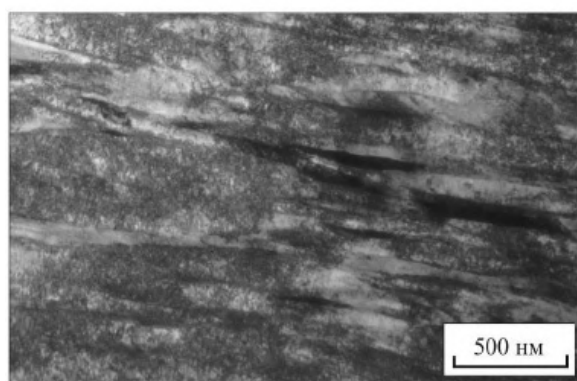
*Рис. 5.3.* Макроструктура сварных швов, полученных лазерной сваркой стали 20 без введения инокулирующих частиц (*a*) и с введением наноразмерных частиц карбонитрида титана, плакированных медью (*б*)



*a*



*б*



*в*

Рис. 5.4. Структура сварных швов, полученных лазерной сваркой стали 20 с использованием наноразмерных частиц оксида иттрия



### **5.1.1. Модифицирование металлокерамических твердых сплавов наноразмерными частицами карбида вольфрама**

Вольфрамокобальтовые твердые сплавы, имеющие каркасную структуру (частицы карбида вольфрама, касаясь друг друга через тонкие прослойки кобальта, образуют каркас, промежутки в котором заполнены кобальтом), получают в процессе жидкофазного спекания. Крупнозернистые твердые сплавы имеют высокие значения ударной вязкости, мелкозернистые – повышенную износостойкость. Изготовление сплавов с ультрамелким зерном позволяет значительно улучшить функциональные свойства изделий, эксплуатируемых в жестких условиях трения скольжения, например при резании. Однако, как отмечено выше, ультрамелкие порошки обладают низкой текучестью и прессуемостью, что приводит к повышенной остаточной пористости прессовок. Спечь прессовки из наноразмерных частиц с бездефектной структурой в условиях радиационного нагрева практически невозможно. Для спекания таких изделий необходимо создавать высокие давления и высокую степень локализации появления жидкой фазы в объеме спекаемой заготовки. В этом случае перспективным направлением будет добавление наноразмерных частиц карбида вольфрама в твердосплавные порошковые смеси. Модифицирование твердого сплава наноразмерными частицами карбида вольфрама может быть применено для формирования градиентных структур в объеме спекаемого изделия. Изготовление сплавов с градиентной структурой, когда изделие имеет в поверхностном слое ультрамелкозернистый твердый сплав, а в массиве изделия крупнозернистый, обеспечивает сочетание этих свойств. При этом переход от мелкозернистого к крупнозернистому должен быть плавным. Содержание кобальта в таких сплавах также изменяется в поперечном сечении изделия от поверхности в глубину изделия.

Добавление нанопорошка монокарбида вольфрама в твердосплавную порошковую смесь WC-Co с целью повышения количества центров плавления при спекании покрытия на углеродистой стали, поверхностный слой которой подвергался предварительному борированию, использовалось авторами работы [102]. Применение наноразмерных порошков в виде добавок в металлокерамические твердые сплавы [103] способствует лучшей укладке зерен в твердосплавной смеси, что улучшает условия спекания и приводит к

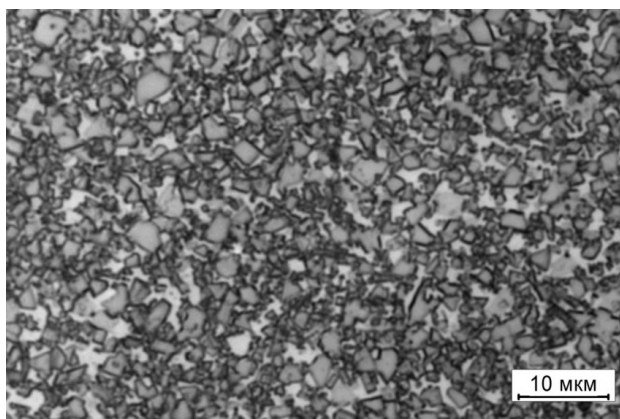
повышению механических свойств материала. В работах [104, 105] описано применение наноразмерных частиц, изготовленных двумя способами: плазмохимическим синтезом в установке электродугового испарения электродов и методом карбидизации в газовой атмосфере наноразмерных трубок и пластин из оксида вольфрама [63, 64, 106, 107]. Исследования, проведенные с участием авторов, показали, что наноразмерные частицы карбида вольфрама, введенные в твердосплавную порошковую смесь, оказывают значительное влияние на структуру спеченного твердого сплава. Химическое взаимодействие наноразмерных частиц карбида вольфрама с кобальтом улучшает условия спекания, снижает температуру появления жидкой фазы на 20...50 °С.

Введенные в твердосплавную порошковую смесь, произведенную Кировоградским заводом твердых сплавов и содержащую 85 % по массе частиц карбида вольфрама размером 0,5...4 мкм, наноразмерные частицы монокристалла вольфрама размером 10...100 нм в количестве 1 % от массы сплава привели к уменьшению среднего размера частиц в каркасе сплава (рис. 5.5), повышению микротвердости приблизительно на 10 % и прочности на изгиб – приблизительно на 20 % [108].

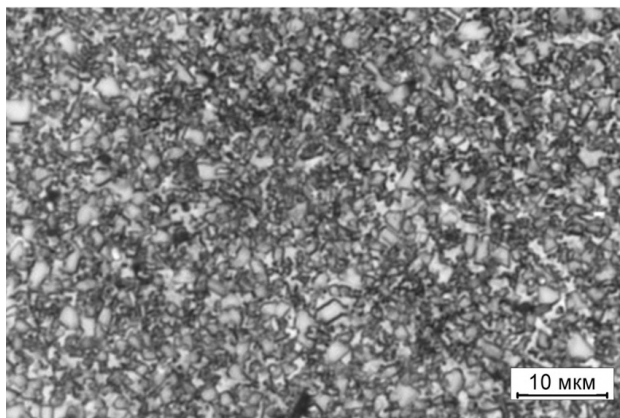
Наилучшие показатели прироста микротвердости и прочности на изгиб были достигнуты при модифицировании твердого сплава ВК15 наноразмерными частицами в количестве 2,5 % от массы порошковой смеси.

### **5.1.2. Модифицирование полимерных и металлических материалов углеродными нанотрубками**

Углеродные нанотрубки, имеющие высокие показатели прочности на растяжение, служат перспективным материалом для упрочнения полимерных материалов. Наиболее эффективными с позиций применения в качестве упрочняющей фазы являются одностенные нанотрубки, взаимодействие поверхности которых с полимерами приводит к изменению структуры полимера в локальных объемах. При участии авторов настоящего пособия были проведены исследования влияния поверхностной модификации углеродных нанотрубок на прочность полимерных композитов [109, 110]. В процессе исследований выяснено, что одна из важнейших проблем изготовления композитов, упрочненных нанотрубками, – это обеспечение



*а*



*б*

*Рис. 5.5.* Микроструктура твердого сплава, спеченного:

*а* – из порошковых смесей ВК15 без добавки наноразмерных частиц; *б* – с добавкой наночастиц карбида вольфрама в количестве 1 % от массы порошковой смеси [108]

равномерности их распределения в объеме матричного материала. Современные решения этой проблемы заключаются в хранении и использовании зольей, содержащих нанотрубки в качестве дисперсной фазы, так как именно в зольях можно создать условия, ограничивающие взаимодействие отдельных нанотрубок. Вторая задача – обеспечение прочной связи упрочняющей фазы (нанотрубок) с полимерными цепочками. Она решается путем функционализации

поверхности нанотрубок. Процесс функционизации – это процесс внесения регулярных дефектов в кристаллическое строение поверхности трубки. Полимерные цепи взаимодействуют с дефектами нанотрубок, осуществляющими прочную связь матрицы и упрочняющей фазы. На рис. 5.6 представлены снимки структуры композита «сверхмолекулярный полиэтилен–многослойные углеродные нанотрубки», полученного с применением технологии растворения матричного материала в декагидронафталине с последующим отверждением. Технология растворения позволяет избежать формирования скопления нанотрубок в виде каркаса.

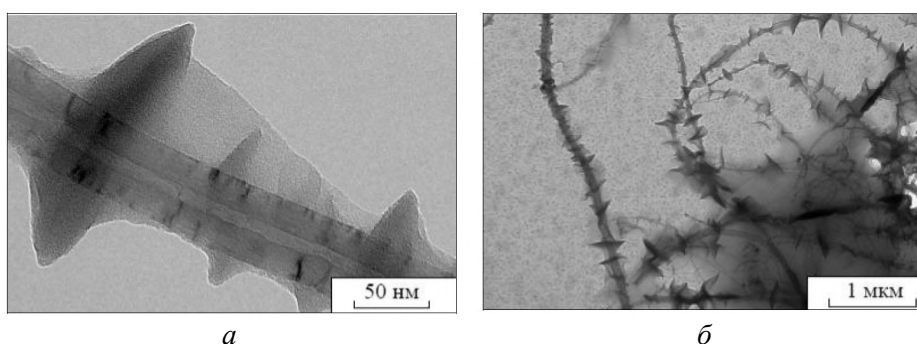


Рис. 5.6. Структура композиционного материала «сверхмолекулярный полиэтилен–углеродные нанотрубки»:

*а* – образование кебабов; *б* – распределение неориентированных нанотрубок в композите [110]

На снимках четко наблюдаются места кристаллизации полимерного материала, где были внесены дефекты в структуру нанотрубок, получившие название «шиш-кебабов». Максимального эффекта влияния многослойных углеродных нанотрубок на прочностные свойства композиции «сверхмолекулярный полиэтилен–многослойные углеродные нанотрубки» достигают при содержании наночастиц в количестве 0,1 % от массы композита. Прочность композита на растяжение составляет 60 МПа. Известно, что использование одностенных углеродных нанотрубок значительно повышает упрочняющий эффект.

При модифицировании углеродными нанотрубками металлических материалов основное требование состоит в исключении химического взаимодействия матричного материала и упрочняющей





фазы при высоких температурах. Введение углеродных нанотрубок в алюминиевые сплавы может послужить упрочняющим эффектом при использовании порошковых технологий с применением ультрамелкого порошка матричного материала. Наибольший эффект от ввода углеродных нанотрубок в алюминиевую матрицу достигается путем аккумулярованной прокатки при температуре 400 °С с последующим спеканием композита в вакууме при температуре 550 °С. Реализация такой технологии при концентрации упрочняющих частиц 0,01...0,05 % от массы композита дает возможность повысить предел прочности на растяжение на 60 % и повысить износостойкость при трении скольжения до 3,5 раз по сравнению с износостойкостью матричного материала 400 °С [110].

## 5.2. Консолидация наночастиц

В качестве исходного сырья при производстве наноматериалов по порошковой технологии применяют порошки с размерами частиц до 100 нм или более крупные порошки с измельченной до наноразмеров (100 нм) зеренной структурой [2]. Совокупность технологических операций, обеспечивающих получение из порошков массивных объектов (заготовок), называют консолидацией. Применительно к порошковой технологии операциями, способствующими консолидации частиц, т. е. объединению их в единое целое, являются прессование и спекание при различных температурно-временных режимах. На стадии прессования частицы порошка сближаются друг с другом и компактируются за счет приложения внешнего давления. Так как нанопорошки прессуются гораздо хуже, чем обычные порошки, используемые в технологии порошковой металлургии в больших объемах, получить полностью бездефектную (без пор и микротрещин) прессовку из нанопорошков практически не удастся. Даже использование технологии горячего прессования, применяемой для ускорения диффузионных процессов, не является эффективным в случае компактирования наноразмерных порошков. При этом следует учитывать, что при нагревании спрессованного компакта возможна рекристаллизация материала, способная привести к огрублению структуры и формированию зерен с размерами, не соответствующими нанометровому диапазону. Специалисты отмечают ряд проблем, возникающих в процессе





компактирования мелкодисперсных порошков. Негативной особенностью, характерной для процессов прессования нанопорошков, является плохая уплотняемость. Влияние размеров частиц порошков Ni и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на относительную плотность брикетов, прессуемых при давлении 1 ГПа, отражено в табл. 5.2. Гидростатическое прессование обеспечивает более высокие значения плотности брикетов по сравнению с обычным прессованием. Однако и в этом случае относительная плотность составляет 0,61 и 0,50 для порошков никеля и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> соответственно.

Таблица 5.2

**Относительная плотность брикетов, спрессованных из порошков Ni и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> различной дисперсности при давлении 1 ГПа [111]**

Размер частиц, мкм	Относительная плотность брикетов (плотность реальная/плотность теоретическая)			
	Обычное прессование		Гидростатическое прессование	
	Ni	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ni	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
50	0,82	–	0,8	–
5	0,73	–	0,77	–
1,1	–	0,64	–	0,69
0,05	0,58	0,54	0,68	0,60
0,015...0,017	0,49	0,47	0,61	0,50

Операция спекания в технологических процессах порошковой металлургии играет важную роль. В процессе спекания происходит объединение частиц, устраняется пористость, обеспечивается высокий уровень прочностных свойств материала. Экспериментально установлено, что режимы спекания, обычно применяемые при реализации технологических процессов порошковой металлургии, для нанопорошковых материалов являются непригодными. При нагреве материалов по этим режимам за счет развития рекристаллизационных процессов происходит существенный рост зерен и наноструктура исчезает.



Таким образом, в процессе спекания происходит не только устранение пористости, приводящее к росту прочностных свойств заготовки, но и укрупнение зеренной структуры, способствующее разупрочнению материала. Обусловлено это тем, что противоположно действующие на прочность компактов процессы рекристаллизации и уплотнения являются диффузионно-контролируемыми. По этой причине перед специалистами стоит задача разрешения противоречия путем оптимизации схем и режимов термической обработки прессованного материала, содержащего наночастицы.

Гарантировать удовлетворительную скорость уплотнения прессовок при их спекании в отсутствие рекристаллизации материалов достаточно трудно [2]. Решить эту задачу в определенной степени возможно применением методов консолидации, основанных на использовании высоких статических и динамических давлений и нагреве при пониженных температурах. В соответствии с экспериментальными данными, представленными на рис. 5.7, спеканием ультрадисперсного порошка нитрида титана под давлением 7,7 ГПа получают компакты с пористостью менее 5 % [2, 112]. Используемый при этом низкотемпературный режим спекания сохраняет в образцах наноструктуру. В том случае, если спекание производилось при отсутствии внешнего давления, температура нагрева, обеспечивающая пониженную пористость, была гораздо более высокой. Реализующаяся в этих условиях рекристаллизация устраняла наноструктуру, сформированную на начальном этапе.

Пористые образцы с нанокристаллической структурой, полученные по технологии порошковой металлургии, с целью уплотнения могут быть подвержены дополнительной обработке давлением. В частности, для полного устранения пористости образцов применяется их экструзия [2].

Получение достаточно массивных компактных изделий из порошков нанометрового диапазона представляет собой сложнейшую технологическую задачу. Широкому применению порошковых наноматериалов конструкционного назначения препятствует несколько факторов, основными среди которых являются следующие [2]: низкие значения текучести и прессуемости, быстрая окисляемость, склонность к загрязненности за счет адсорбционной способности, остаточная пористость после прессования, трудность сохранения наноструктуры при спекании.

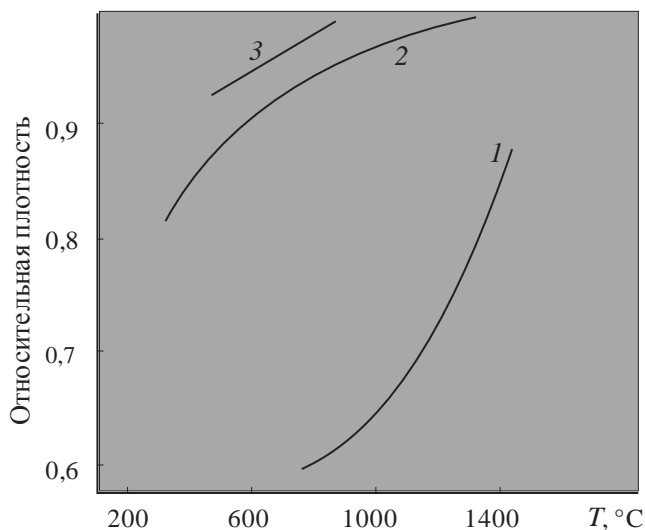


Рис. 5.7. Зависимость относительной плотности компактированного нитрида титана от температуры спекания [2]:

1 – обычное спекание ультрадисперсного порошка TiN; 2, 3 – спекание порошка под давлением 4 и 7,7 ГПа соответственно

Высокая реакционная способность наночастиц служит причиной их быстрого окисления. В этой связи были сделаны попытки разработки технологических процессов, совмещающих получение порошка и их прессование. На рис. 5.8 представлена схема получения нанопорошков, их предварительного и окончательного компактирования [1]. Частицы нанопорошка образуются по методу испарения – конденсации в камере, заполненной инертным газом. Обычно функцию защитного газа выполняет гелий. Конденсация паров осуществляется на вращающемся охлажденном азотом цилиндре. Осажденные частицы скребком собираются в воронку и попадают в узел предварительного компактирования. Полученная прессовка перемещается в узел окончательного компактирования, где дополнительно сжимается при более высоком давлении. Описанный метод консолидации наночастиц, позволяющий получить прессовку без окисления, предложен Гляйтером. Основным недостатком этого процесса – его низкая производительность. В качестве метода для эффективной консолидации нанокристаллических



порошков рекомендуется использовать магнитно-импульсное прессование. Давление в волне сжатия в данном случае достигает 5 ГПа, а длительность прессования составляет единицы микросекунд [1]. Из-за трения частиц в процессе прессования выделяется большое количество тепла, способствующее компактированию материала.

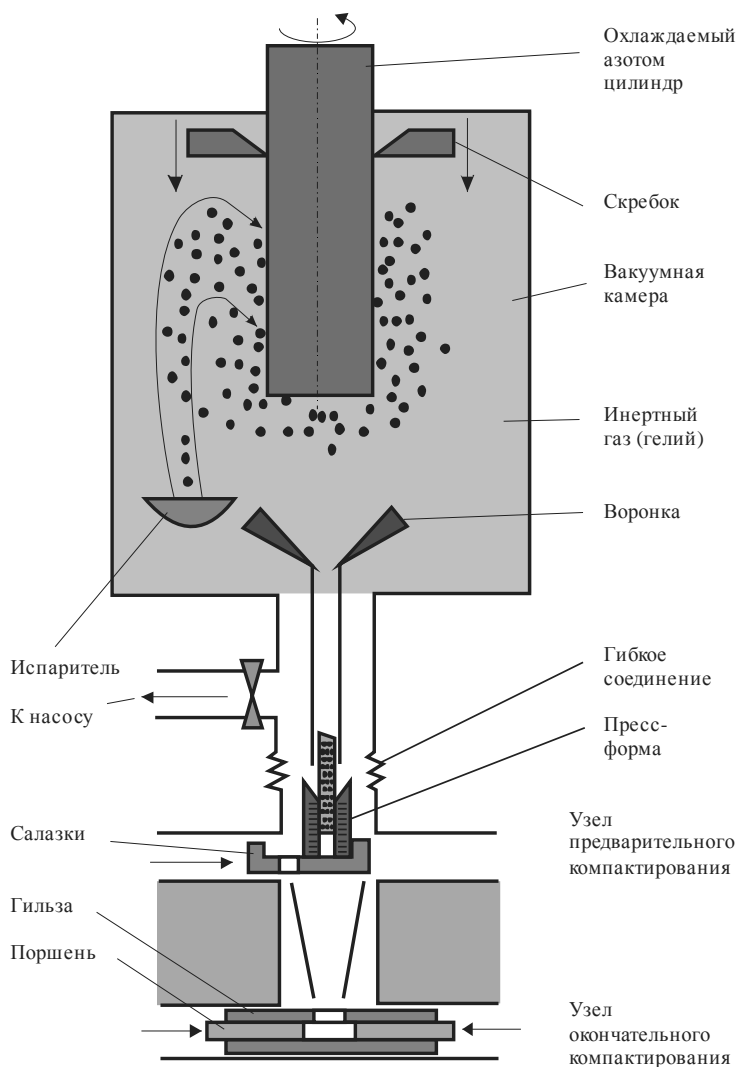


Рис. 5.8. Схема оборудования для получения компактных нанокристаллических материалов методом испарения-конденсации и компактирования [4]



Одним из свойств, характерных для наночастиц, является склонность к их объединению в агрегаты и агломераты. Агрегирование наночастиц отрицательно отражается на процессе их компактирования. Чем более крупные объединения частиц формируются в нанопорошке, тем выше должна быть температура спекания для достижения требуемой плотности [7].

### 5.3. Процессы изготовления наноструктурированной керамики

В главе 4 представлены результаты исследований, проведенных авторами пособия, по синтезу при 450 °С наноразмерных (5...10 нм) частиц диоксида циркония тетрагональной модификации, объединенных в агломераты размером ~60 нм. Полученный диоксид циркония использовался в качестве упрочняющей добавки в алюмооксидный керамический материал [77]. Эффективность применения наноразмерных частиц диоксида циркония в сравнении с применением частиц субмикронного размера проявляется в повышении предела прочности керамики при трехточечном изгибе в 1,3 раза. Гомогенизация порошковых смесей для изготовления керамики проводилась в одинаковых условиях для различных размеров частиц диоксида циркония и обеспечивала равномерное распределение частиц  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  как в приготовленном грануляте, так и в прессованных заготовках перед спеканием керамики.

В процессе исследований установлено увеличение равномерности распределения зерен второй фазы при использовании наноразмерных частиц диоксида циркония (рис. 5.9, *а*), при этом средний размер зерен алюмооксидной матрицы составляет 1 мкм, а средний размер частиц упрочняющей добавки  $ZrO_2$  – 0,2 мкм. При использовании более крупных частиц диоксида циркония (рис. 5.9, *б*) средний размер зерен оксида алюминия составляет порядка 2 мкм, а диоксида циркония 0,4 мкм, что свидетельствует о влиянии наноразмерности частиц упрочняющей добавки на механизм сдерживания роста зерен спеченного керамического материала. Помимо равномерности распределения частиц двух фаз и их размеров важное значение имеет наличие в составе спеченной керамики диоксида циркония тетрагональной модификации, имеющей меньший объем



по сравнению с моноклинной. В табл. 5.3 [77] представлен фазовый состав спеченных материалов, структура которых представлена на рис. 5.9.

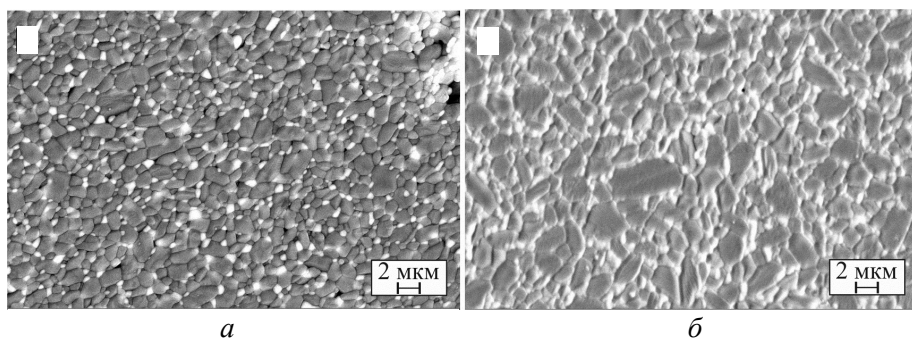


Рис. 5.9. Микроструктура алюмоциркониевой керамики с синтезированным нанодисперсным  $t\text{-ZrO}_2$  (а) и субмикронным  $m\text{-ZrO}_2$  (б) [77]

Таблица 5.3

**Фазовый состав спеченной керамики**

Размеры частиц диоксида циркония, нм	Количество фазы, вес. %		
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$t\text{-ZrO}_2$ (тетрагональный)	$m\text{-ZrO}_2$ (моноклинный)
~500	79,2	6,7	14,1
10...100	86,0	7,7	6,3

Наличие большего содержания тетрагональной фазы диоксида циркония ( $t\text{-ZrO}_2$ ) определяет увеличение трещиностойкости спеченной керамики, поскольку при зарождении микротрещин при эксплуатации керамики диоксид циркония меняет кристаллическую решетку с тетрагональной на моноклинную ( $m\text{-ZrO}_2$ ) по сдвиговому механизму, что препятствует развитию зародившейся трещины [113].

### **5.4. Формирование полупроводниковых полимерных пленочных материалов с наноразмерными частицами, выполняющими роль акцепторов**

В последние годы вырос интерес к созданию органической фотовольтаики (ОФВ), связанный с простотой получения полимерных солнечных батарей методами струйной печати и прокатки и ожидаемой их низкой стоимостью [114]. В производстве ОФВ могут быть использованы дешевые органические растворители, например хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ), хлорбензол (ХБ), дихлорбензол (ДХБ), толуол и др. Для ОФВ можно выделить три различных типа *n-p*-переходов. Органические фотоэлементы с объемным гетеропереходом обеспечивают бинепрерывную сеть донорных и акцепторных путей, необходимых носителям заряда для перемещения к электродам. В идеале органические фотоэлементы с объемным гетеропереходом могут состоять из электрон-донорного полимера, смешанного с электрон-акцепторным фуллереновым материалом. Данная система претерпевает фазовое разделение с образованием структуры взаимопроникающих сеток, расположенных между двумя электродами. Эффективность их фотопреобразования возрастает с повышением коэффициента поглощения полимера в области спектра солнечного света и степени кристалличности полимера [115].

В Новосибирском государственном техническом университете (НГТУ) проведены исследования структуры светочувствительных слоев, полученных методом полива из раствора, на основе смесей поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ) в качестве доноров с различными фуллереновыми акцепторами: метиловым эфиром фенил-С61 масляной кислоты (РСВМ) и инден-С60 бис-аддуктом (ICBA) [116, 117]. Для исследований использовались *in situ*-измерения проводимости и рентгеноструктурный анализ эволюции структуры с использованием скользящего пучка (GIWAXD).

Структуру пленок, полученных методом полива из раствора, исследовали методом GIXD в больших углах. Методами *ex situ* и *in situ* (при приложении внешнего напряжения) была установлена высокая совместимость между донором и акцептором для пленок на основе ICBA. Временные зависимости изменения тока и интенсивности пика (100) РЗНТ показывают одновременное появление максимума. При этом для пленок, содержащих РСВМ в качестве



акцептора, выявлено двухступенчатое увеличение интенсивности пика (100) РЗНТ. *In situ*-исследования структуры подтверждают, что в процессе испарения растворителя формируется совместная структура донор-акцептор. Одновременно с регистрацией структуры при помощи скользящего рентгеновского пучка (GIXD) осуществлялся съем вольт-амперных характеристик пленок. Изменение тока в цепи в зависимости от времени регистрировалось при подаче постоянного напряжения на контакты. Установлено, что кривая тока возрастает линейно во времени по мере испарения растворителя; при полном испарении растворителя кривая тока принимает максимальное значение и в дальнейшем не изменяется. Исследование шероховатости поверхности пленок, содержащих различные акцепторы, с помощью атомно-силовой микроскопии демонстрируют разницу в их морфологии. Обнаружено, что в смеси РЗНТ-ICBA формирующиеся при испарении растворителя домены имеют меньший размер (до 8,5 нм) по сравнению с доменами, формирующимися в смеси РЗНТ-PCBM (до 12 нм). Анализ профиля поверхности пленок показал, что пленка РЗНТ-PCBM обладает гладкой поверхностью с  $r_{\text{rms}} = 0,3$  нм (root mean square является наиболее часто используемым параметром измерения шероховатости поверхности и представляет собой среднеквадратичное значение ординат на базовой линии) средней высотой пика  $P2V = 2,6$  нм (peak-to-Valley – характеристика высоты микронеровностей). В случае смеси РЗНТ-ICBA формируется фазово-разделенная поверхность с высокой шероховатостью  $\rho_{\text{rms}} = 0,5$  нм и  $\rho_{P2V} = 4,4$  нм. Показано, что на однородность распределения материала акцептора в полимерном материале можно влиять скоростью испарения растворителя, при этом используют более летучий растворитель. Анализ тонкого строения пленок смеси РЗНТ-PCBM и РЗНТ-ICBA показал, что в литом состоянии пленки обладают малой степенью кристалличности, однако применение дополнительной технологической операции – отжига при температуре 150 °С в течение 10 мин резко повышает процентное содержание кристаллической фазы. При отжиге активизируются процессы диффузионного перераспределения компонентов пленки, при этом происходит как рост исходной кристаллической фазы, так и формирование новых кристаллов. На HR-фотографиях (прямое разрешение решетки кристалла) видны домены с размерами порядка 8...12 нм. Определение оптоэлектронных свойств органических





материалов (фотолюминесценция) показало, что в случае получения пленок при  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  кривая имеет ярко выраженные пики эмиссии, обусловленные внутрицепочечным и межцепочечным взаимодействием. На кривых фотолюминесценции от пленок, полученных при комнатной температуре, подобные эмиссионные пики выражены слабее.

### **5.5. Электроискровое плазменное спекание наноструктурированных слоистых композиционных материалов**

Выше были рассмотрены процессы использования наноразмерных частиц для создания материалов с уникальными свойствами. Наноразмерные частицы применялись в качестве:

- добавок, изменяющих условия кристаллизации металлического расплава, на примере инокулирования сварных швов, полученных с использованием лазерного нагрева;
- добавок, изменяющих условия формирования материала, на примере спекания металлокерамических твердых сплавов из порошковых смесей, содержащих наночастицы;
- арматуры при формировании композиционных материалов на примере модифицирования полимеров и алюминиевых сплавов углеродными нанотрубками;
- функционального материала, изменяющего свойства композиционного материала при формировании наноструктурированной керамики с тетрагональной модификацией упрочняющих частиц диоксида циркония;
- функционального материала, выполняющего роль акцептора при изготовлении полимерных полупроводниковых солнечных батарей.

Консолидация наночастиц в объемный материал спеканием приводит к увеличению размеров этих частиц и нередко к утрате тех свойств, которыми эти частицы обладали. Использование давления и локализация зон высокотемпературного нагрева на уровне поверхностных слоев наночастиц может сохранить наноразмерность структурных элементов формируемого материала. Такие условия могут быть созданы спеканием наноразмерных частиц искровым плазменным методом. Примером получения нанострукту-



рированного материала может служить слоистый композиционный материал «никель-алюминид никеля», который получен с использованием наноразмерных частиц алюминия, нанесенных на поверхность никелевой фольги [118]. На пластины из никелевой фольги толщиной 80 мкм, предварительно очищенные плазмой (плазмотрон занимает одну из позиций в камере установки магнетронного распыления), осаждался слой частиц алюминия методом магнетронного распыления. Осажденные частицы алюминия размером 10...100 нм (рис. 5.10) объединялись в конгломераты размером до 500 нм. После нанесения слоя алюминия в количестве 0,5...0,7 мг/см<sup>2</sup> на него дополнительно наносился слой никеля толщиной до 10 Å, изолирующий алюминиевые наночастицы от атмосферного воздуха с целью исключения их окисления.

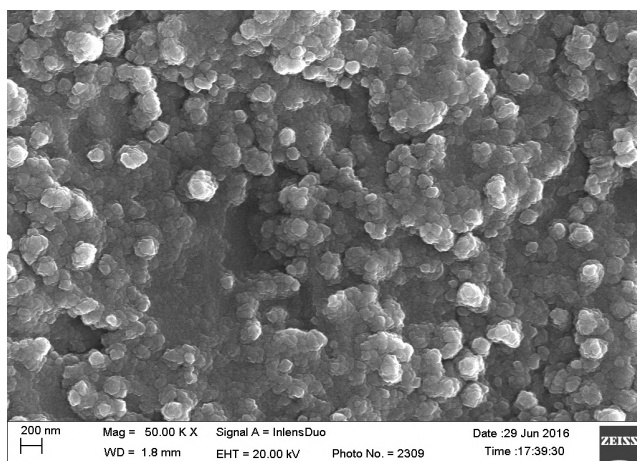
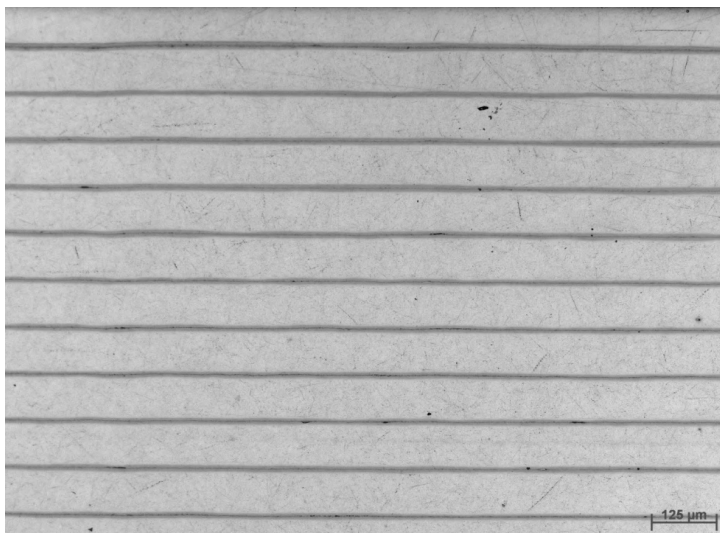


Рис. 5.10. Конгломераты из частиц алюминия, нанесенные на никелевую подложку методом магнетронного напыления

Использование слоя алюминия в наноструктурированном состоянии позволяет сократить время спекания и снизить температуру формирования материала. Нагрев материалов осуществляется методом искрового плазменного спекания (от англ. spark plasma sintering, SPS-спекание). Образование интерметаллидной прослойки при нагреве происходит в локальных объемах контактирования алюминиевых наночастиц с никелевой пластиной путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (рис. 5.11).



*Рис. 5.11.* Поперечный шлиф композиционного слоистого материала, полученного с использованием метода магнетронного распыления алюминия на никелевые пластины, и последующего SPS-спекания пакета из таких пластин

В результате SPS-спекания при пониженных температурах и малой длительности спекания формируется многослойный материал с тонкими прослойками интерметаллидной фазы, обладающий высоким комплексом механических характеристик.

## **5.6. Процессы формирования нанопористых материалов**

Получение компактных наноматериалов с нулевой пористостью является важной технологической задачей, решение которой обеспечивает высокий комплекс свойств формируемых изделий. Однако в ряде случаев необходимо получить именно пористые материалы. Схемы основных типов нанопористых материалов представлены на рис. 5.12. Такого рода материалы могут быть использованы в качестве тонких фильтров и катализаторов. Величина удельной поверхности в нанопористых материалах может превышать  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  [4].

Большая удельная поверхность способствует реализации химических и каталитических реакций, которые не реализуются в других



условиях. На рис. 5.13 схематически показаны основные типы взаимодействия нанопористых материалов с окружающей средой. Благодаря большим величинам удельной поверхности нанопористые материалы обладают повышенной сорбционной емкостью (рис. 5.13, б). При наличии в материале пор, соизмеримых по размерам с молекулами, присутствующими в жидких и газовых средах, нанопористые материалы могут использоваться в селективных молекулярных ситах и фильтрах (рис. 5.13, а). Мелкие молекулы проникают сквозь поры, большие задерживаются. Это свойство позволяет применять нанопористые материалы в противогазах, в системах автономного жизнеобеспечения на подводных лодках и космических станциях.

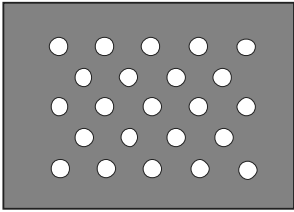
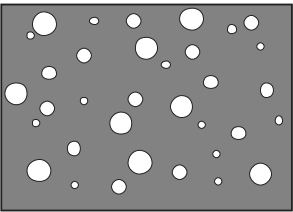
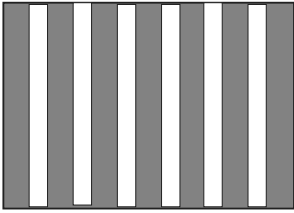
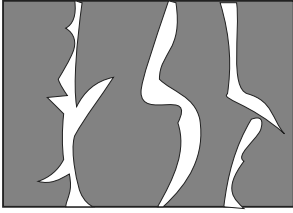
Нанопористые материалы	Упорядоченные	Неупорядоченные
С несквозными полостями		
Со сквозными полостями		

Рис. 5.12. Основные типы нанопористых материалов

Фильтры, созданные на основе нанопористых материалов, могут быть использованы для очистки воды и воздуха от химических и бактериологических отравляющих веществ [4]. Для того чтобы пористые материалы эффективно выполняли роль фильтров, необходимо преодолеть перколяционный порог. В этом случае поры образуют сквозные проходы, пропускающие текучую среду.

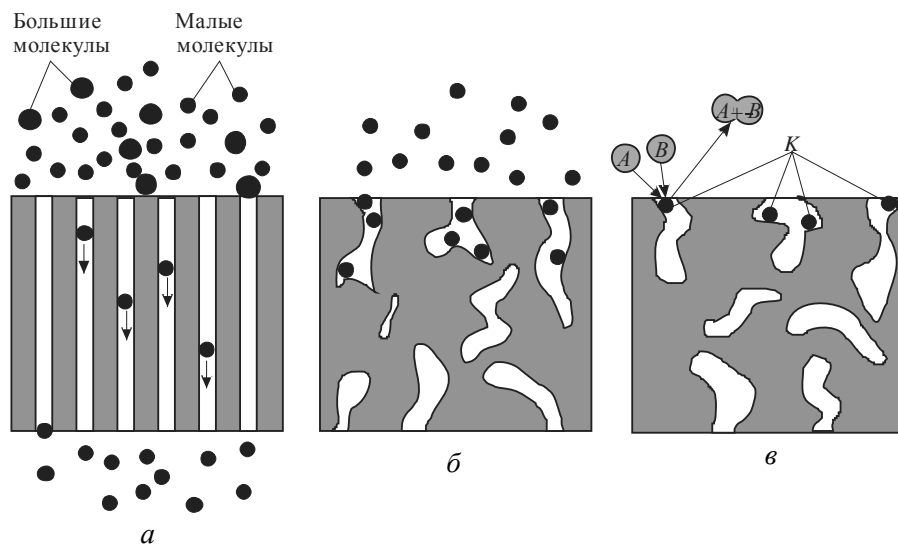


Рис. 5.13. Три основных вида взаимодействия нанопористых материалов с окружающей средой [4]:

*a* – фильтрация, разделение смесей; *б* – адсорбция; *в* – катализ; *A* и *B* – исходные реагенты; *A + B* – синтезируемый продукт; *K* – наночастицы катализатора

Применение нанопористых материалов в микрореакторах для выполнения функции катализа показано на рис. 5.13, *в*. Размещенные в порах наночастицы катализатора *K* ускоряют синтез продукта из исходных реагентов *A* и *B*. Селективные свойства пористых материалов, используемых в качестве фильтров, зависят от формы и степени разброса размеров пор. Однородные по размерам каналы правильной формы улучшают фильтрующие свойства материалов. При разработке нанопористых материалов значительные надежды связывают с применением фуллеренов и углеродных нанотрубок. Такие материалы обладают повышенной сорбционной способностью по отношению к водороду [4]. Это качество используется специалистами при разработке топливных элементов для водородной энергетики.

В последние годы с развитием техники стало актуальным изготовление аэрогелей и ксерогелей с использованием сверхкритического состояния веществ. Впервые аэрогель был получен в 1931 г. в США химиком Стивеном Кистлером. Аэрогель получают заменой жидкости в геле газом, при этом не происходит усадки полученного материала. Аэрогели являются наноструктурированными материа-



лами, так как поры имеют размеры нанометрового диапазона. Аэрогели обладают уникальными свойствами: твердостью, прозрачностью, жаропрочностью, низкой теплопроводностью и отсутствием водопоглощения [4]. Свойство материалов, из которых изготавливаются аэрогели ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cr, Sn, W, Fe, Li, Na, Ca, Mg, Ba, Sb, Te, Ni, Ge, Zn, Mn), определяет области их применения.

### **5.7. Процессы формирования наноструктурированных пленок и покрытий**

В определенных условиях материал может быть осажден в виде тонкой пленки на холодной или предварительно подогретой подложке. В отличие от метода газофазного синтеза конденсация материала протекает непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертной среды, находящейся вблизи охлажденной стенки [1]. При реализации технологии осаждения на подложку материал может испаряться в различных средах – в вакууме, кислородсодержащей или азотсодержащей атмосфере. Осаждение пленок может происходить из пара, плазмы или коллоидного раствора. Пленки, полученные различными методами, характеризуются не только толщиной, но и особенностями их тонкого строения. Структурными элементами пленок могут быть составляющие их слои, столбчатые кристаллы, нанозерна. Отмечается, что в пленке нитрида титана толщиной 0,7 мкм размер кристаллитов может составлять величину 100 нм [2]. Различают физические (PVD) и химические (CVD) методы осаждения тонких пленок. Это разделение в некоторой степени условно, так как ряд методов физического осаждения из паровой фазы используют химические реакции [2]. Методы, используемые для получения наноструктурных пленок на основе карбидов, нитридов и боридов, приведены в табл. 5.4.

PVD-методы позволяют наносить износостойкие и жаростойкие покрытия различного рода, например TiC, TiN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . При реализации PVD-методов для доставки материала к подложке используют в основном следующие способы: испарение, распыление, ионное осаждение и имплантацию [4].

Осаждение из плазмы является одним из часто применяемых методов получения тонких покрытий. Металлические ионы образуются на катодах. Скорость осаждения пленки достигает



3 мкм/мин [1]. В качестве рабочей среды в данном случае используют инертный газ, который необходим для поддержания электрического разряда. Параметры слоя, в том числе толщину осажденной пленки и размеры кристаллитов в ней, регулируют изменением давления газа и условий разряда [1].

Таблица 5.4

**Основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений [122]**

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

Испарение материала осуществляется в процессе его нагрева лазерным или электронным лучом, а также при использовании других источников тепла. Пары конденсируются на предварительно подготовленной поверхности. С целью улучшения адгезионных свойств подложку подогревают. Эффективный способ получения тонких покрытий заключается в распылении наносимого материала потоком ускоренных ионов. Распыляемый материал располагается на катоде. Основной материал, на который осаждаются пары, находится напротив катода. Функцию бомбардирующих частиц могут выполнять ионы аргона Ar<sup>+</sup>.



Одним из методов распыления, применяемых в настоящее время, является метод магнетронного распыления, характеризующийся относительно высокой производительностью осаждения [4]. Этот метод заключается в перемещении электронов, эмиттированных накаленной нитью, по сложной траектории, столкновении их с атомами рабочего газа (обычно аргона), которое приводит к ионизации последних. Ионы, подхваченные электрическим полем, бомбардируют катод и распыляют осаждаемый материал. В последние годы разработаны конструкции магнетронов, в которых отсутствует накаленная нить для эмиттирования электронов. При реализации технологии магнетронного распыления, представляющей собой разновидность осаждения покрытий из плазмы, могут быть использованы металлические катоды и катоды, изготовленные из различных соединений. Достоинство магнетронного распыления – возможность существенного понижения температуры, что способствует получению нанокристаллических материалов [1]. При ионном осаждении и ионной имплантации на поверхность основного металла падают ионы наносимого материала, ускоренные полем [4]. На практике хорошо известны ионно-плазменные покрытия из нитрида титана, имеющие характерный золотистый цвет. По этой же технологии могут быть получены пленки из карбонитрида титана. К достоинствам PVD-методов относятся [4]:

- возможность осаждения широкой гаммы материалов;
- высокое качество осаждаемых покрытий;
- высокая чистота наносимого материала;
- применение деталей без дополнительной обработки после нанесения покрытия.

Методы химического осаждения (CVD-методы) заключаются в реализации химических реакций с участием атомов окружающей среды, в результате чего на подложке образуются тонкие пленки либо порошки [4]. Технология CVD в определенных технологических условиях позволяет получать нанокристаллические тонкие слои. Методами химического осаждения из паровой фазы можно получать пленки из разнообразных материалов, в том числе карбидов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{ZrC}$  и др.), нитридов ( $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{CrN}$ ), оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), боридов ( $\text{MoB}$ ,  $\text{NbB}_2$  и др.). При реализации метода химического осаждения пленки растут со скоростью 0,03...0,2 мкм/мин. В традиционном варианте CVD-тех-





нология осуществляется при 1200...1400 К. Применением лазерного излучения можно снизить температуру процесса до 600...900 К. Такое технологическое изменение благоприятствует образованию пленок с нанокристаллической структурой. В качестве достоинств методов химического осаждения отмечаются [1]:

- возможность осаждения материалов на подложки различной природы и формы;
- простота оборудования; возможность автоматизации процесса;
- широкий выбор материалов для осаждения;
- хорошая управляемость процесса.

### 5.8. Процессы формирования наноструктур в аморфных сплавах

Один из методов получения нанокристаллической структуры заключается в кристаллизации массивного объекта, находящегося в аморфном состоянии. При термической обработке аморфных материалов можно получать практически беспористые нанокристаллические материалы с размером зерен 10...20 нм и даже менее [2]. Известным технологическим процессом, позволяющим получить аморфную структуру, является спиннингование (рис. 5.14) [119], заключающееся в охлаждении расплава на поверхности вращающегося барабана [1]. Скорость охлаждения материала должна составлять величину не менее 10<sup>6</sup> К/с. В результате такой обработки образуется тонкая аморфная металлическая лента. С целью образования на месте аморфной структуры кристаллов полученную ленту следует нагреть. Отжиг должен проводиться при высокой скорости зарождения кристаллов и малой скорости роста зародышей. В этих условиях возможно формирование зерен нанометрового диапазона.

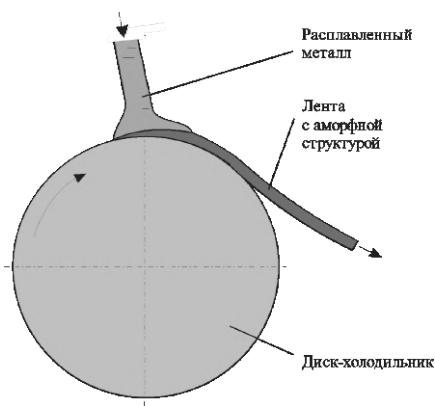


Рис. 5.14. Схема получения ленты с аморфной структурой методом спиннингования [119]



Недостаток метода получения нанокристаллической структуры посредством нагрева аморфного материала заключается в трудности контроля за процессом структурных преобразований. Вероятность получения этим методом микрокристаллической структуры выше, чем нанокристаллической [7].

### **5.9. Процессы деформационного формирования наноструктур**

При реализации большинства методов получения нанокристаллической структуры речь идет об относительно малых объемах переработки материала. Во многих случаях объектами изучения являются тонкие слои (пленки) и мелкодисперсные частицы. Применение этих материалов в качестве конструкционных обычно невозможно. Длительное время ведутся поиски других технологических процессов, позволяющих получать наноструктуру в массивных заготовках. Один из наиболее рациональных подходов к отмеченной проблеме заключается в применении методов, основанных на интенсивной пластической деформации (ИПД) материала, которые в последние годы находят все большее применение с целью изменения структуры и свойств материалов конструкционного назначения. Методами интенсивной пластической деформации нано- и субмикрорекристаллическую структуру удается получать в таких материалах, как алюминий, железо, магний, вольфрам, никель, титан и в сплавах этих металлов [10].

Методы получения обычных наноматериалов, основанные на интенсивной пластической деформации массивных заготовок, лишены недостатков, которые характерны для методов компактирования предварительно полученных нанопорошков [3]. Во-первых, размеры наноструктурных объектов, которые можно получить по технологии ИПД, значительно больше. Для материалов конструкционного назначения это достоинство имеет принципиальное значение. Во-вторых, металлические материалы, получаемые по технологии ИПД, практически не подвержены загрязнению, обусловленному взаимодействием с инородными телами (например, шарами или корпусами мельниц) или с адсорбированными молекулами. Важнейшая особенность методов, основанных на интенсивной пластической деформации металлических материалов, заклю-



чается в обеспечении нулевой пористости. В то же время методы порошковой металлургии не позволяют добиться такого результата [1].

Материалы, полученные по технологии интенсивной пластической деформации, в настоящее время являются одними из наиболее изучаемых среди наноматериалов конструкционного назначения. Обусловлено это возможностью получения достаточно крупных заготовок, из которых могут быть вырезаны образцы не только для структурных исследований, но и для определения прочностных и усталостных характеристик, ударной вязкости, трещиностойкости, износостойкости. Методами, обеспечивающими деформацию с большими степенями и пригодными в этой связи для получения нанокристаллической структуры, используют равноканальное угловое прессование (РКУП), кручение под давлением. Истинная логарифмическая степень деформации при реализации этих методов достигает 4...7 [1]. Совокупность схем интенсивной пластической деформации подразделяют на две группы [10]. К одной из них относят схемы, реализация которых не связана с большими гидростатическими давлениями. Речь идет о мультиосевой деформации, знакопеременном изгибе и аккумуляруемой прокатке соединением (АПС). Вторая группа методов предполагает деформацию при высоких гидростатических давлениях. В нее входят кручение под гидростатическим давлением, винтовое прессование и равноканальное угловое прессование. Факторами, определяющими структуру металлических материалов, формируемую при интенсивной пластической деформации, являются температура, степень и скорость деформации. По данным авторов работы [10], размер зерен, формируемых при горячей пластической деформации, не может быть меньше 1 мкм. На вопрос «Можно ли считать формирование нанокристаллической структуры в ходе холодной пластической ИПД динамической рекристаллизацией?» С.С. Горелик с соавторами [10] дают неоднозначный ответ. Если под динамической рекристаллизацией понимать зарождение и рост зерен, то в этом случае ответ будет отрицательным. Если же рекристаллизацию представлять как смену имевшихся зерен новыми, то происходящий при ИПД процесс можно считать динамической рекристаллизацией.

### 5.9.1. Интенсивная пластическая деформация кручением

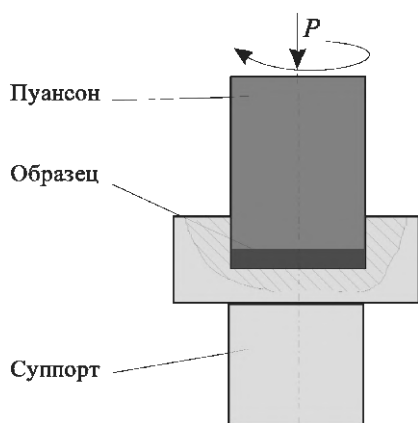


Рис. 5.15. Схема интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением [7]

В установках, обеспечивающих деформацию кручением заготовок, используется принцип наковален Бриджмена (рис. 5.15) [7]. Образец помещается между двумя штангами, сжимается под большим давлением и закручивается. В нижней штанге имеется углубление, в котором находится деформируемый образец. Углубление не позволяет материалу вытекать в радиальном направлении и обеспечивает в процессе деформации квазигидростатическое давление [3]. В условиях гидростатического сжатия деформируемый материал не разрушается [7].

Истинная деформация  $\gamma$  кручением определяется из соотношения

$$\gamma = \frac{r}{h} \varphi,$$

где  $r$  – расстояние от центра диска;  $h$  – толщина образца.

Диаметр диска обычно составляет 10...20 мм, толщина – 0,3...1,0 мм. При использовании образцов диаметром 20 мм давление, действующее на образец, достигает 1,5 ГПа. Образцы диаметром около 3 мм могут испытывать давление до 10 ГПа [10]. При пластической деформации образцов кручением степень деформации и соответственно размер зерен определяются числом оборотов. Средний размер зерен, формируемых при реализации данной технологии измельчения структуры, составляет 100...200 нм. Для образцов меди после 2, 3 и 4 оборотов размер зерен составил 162, 149 и 85 нм соответственно [2].



### 5.9.2. Равноканальное угловое прессование

Созданию наноструктуры в конструкционных и функциональных материалах в последние десятилетия уделялось много внимания. Структура с параметрами, соответствующими нанометровому диапазону, была получена во множестве сталей и сплавов. Однако длительное время вопрос о возможности использования на практике конструкционных материалов с нанокристаллической структурой оставался спорным. Одним из основных сдерживающих факторов в данном случае являлась миниатюрность заготовок, получаемых с использованием известных методов обработки. В связи с развитием новых подходов к процессу прессования материалов появились перспективы изготовления реальных массивных изделий с нанокристаллической структурой. Недостаток таких методов деформации, как прокатка, волочение, прессование, с позиции получения нанокристаллической структуры заключается в том, что при их реализации уменьшается поперечное сечение заготовок и это не позволяет в конечном итоге достичь больших степеней деформации. Наиболее перспективный метод интенсивной пластической деформации, обеспечивающий получение массивных объектов с нано- и ультрадисперсной кристаллической структурой, – равноканальное угловое прессование (РКУП), предложенное В.М. Сегалом. В англоязычной литературе технология известна под аббревиатурой ЕСАР (equal-channel angular pressing). Метод РКУП основан на многократном продавливании заготовок через систему двух каналов, пересекающихся под углом (рис. 5.16) [10]. Каждый проход деформируемого прутка реализует эквивалентную деформацию на величину  $\varepsilon = 1 \dots 1,16$  [3]. Деформация сдвигом происходит в прессуемой заготовке при прохождении материала через зону сопряжения каналов. Неизменность поперечного сечения исходной заготовки дает возможность осуществлять многократную деформацию материала, гарантирующую необходимую степень деформации. Если пропускать многократно заготовку через матрицу, можно обеспечить огромные степени деформации. Угол пересечения отверстий составляет  $90 \dots 150^\circ$  (рис. 5.16) [1]. Интенсивность пластической деформации выше при использовании каналов, пересекающихся под углом  $\varphi = 2\psi = 90^\circ$ . По расчетам В.М. Сегала, восемь проходов при РКУП дают такую же интенсивность сдвига материала, как при волочении проволоки с вытяжкой в 10 000 раз [121].

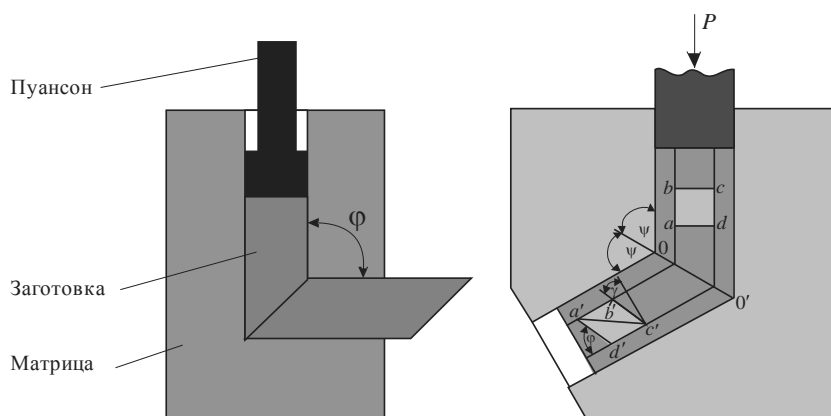


Рис. 5.16. Схема интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования [10]

Метод РКУ-прессования имеет несколько характерных особенностей. Одна из наиболее важных заключается в том, что поперечные сечения деформируемого объекта в исходном и конечном состоянии одинаковы, что позволяет многократно деформировать материал, оставляя его геометрические параметры постоянными. При этом эффект деформации будет определенным образом возрастать. Вторая особенность анализируемого метода связана с локализацией очага интенсивной пластической деформации и с высокой степенью однородности напряженного и деформированного состояния материала в зоне сопряжения двух каналов. Эти особенности позволяют сформировать субмикроструктурную (СМК) или даже нанокристаллическую структуру во многих металлических материалах. В настоящее время технология развита таким образом, что она дает возможность перерабатывать достаточно крупные объекты в виде прутков диаметром до 60 мм [7]. Средний размер зерен в заготовках составляет 200...500 нм.

Субмикроструктурная структура, сформированная методами интенсивной пластической деформации, отличается наличием неравновесных границ зерен. Эта неравновесность определяет высокий уровень упругих напряжений в материале [1]. Большой интерес вызывает проблема, связанная с оценкой ширины границ зерен, сформированных в условиях интенсивной пластической деформации. В СМК-материалах по данным разных авторов она составляет 2...10 нм. Плотность дислокаций достигает  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . На грани-



цах зерен она значительно выше, чем в их объеме [1]. Мощность дисклиний в структуре, полученной по технологии интенсивной пластической деформации, составляет  $1...2^\circ$ . Тонкое строение различных наноматериалов в значительной степени зависит от метода и режимов обработки исходных заготовок. При получении нанокристаллической структуры по методу РКУ-прессования важным является активация систем скольжения, обеспечивающих наиболее высокий комплекс механических свойств. Выбор этих систем выполняется вращением заготовки вокруг ее продольной оси между проходами через матрицу [3, 12]. Р.З. Валиев в качестве основных используемых на практике схем вращения отмечает четыре (рис. 5.17):

- схема *A* – без вращения заготовки;
- схемы *BA* и *BC* – вращение заготовки на  $90^\circ$  в разных или в одном направлении;
- схема *C* – вращение заготовки на  $180^\circ$ .

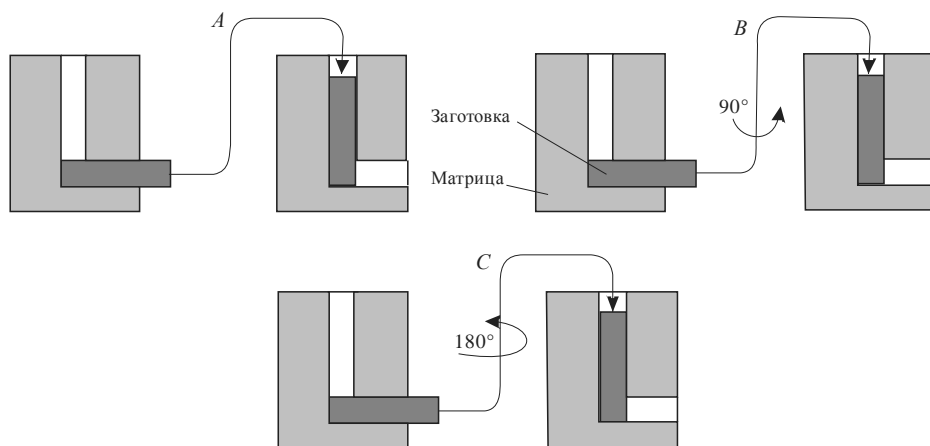


Рис. 5.17. Основные маршруты (*A*, *B*, *C*) равноканального углового прессования [3]

Для РКУ-прессования в матрице с каналами, пересекающимися под углом  $90^\circ$ , в качестве наиболее эффективной схемы вращения заготовки для формирования однородной мелкозернистой структуры с высокоугловыми границами в работах [120, 123] отмечают схемы *B* и *C* (рис. 5.17). При обработке труднодеформируемых материалов по схеме равноканального углового прессования может



быть реализована схема с противодавлением или с углом пересечения каналов  $90^\circ$  [3]. Для того чтобы измельчить зерно в процессе равноканального углового прессования в наибольшей степени, заготовку необходимо многократно передеформировать. Однако при реализации традиционной схемы деформации возникает проблема с извлечением объекта из матрицы и последующей его установкой. В значительной степени избежать этих проблем позволяют схемы, представленные на рис. 5.18 и 5.19 [124–127]. Особенностью РКУП-конформ процесса (рис. 5.20) является возможность обработки длинных заготовок [124, 128].

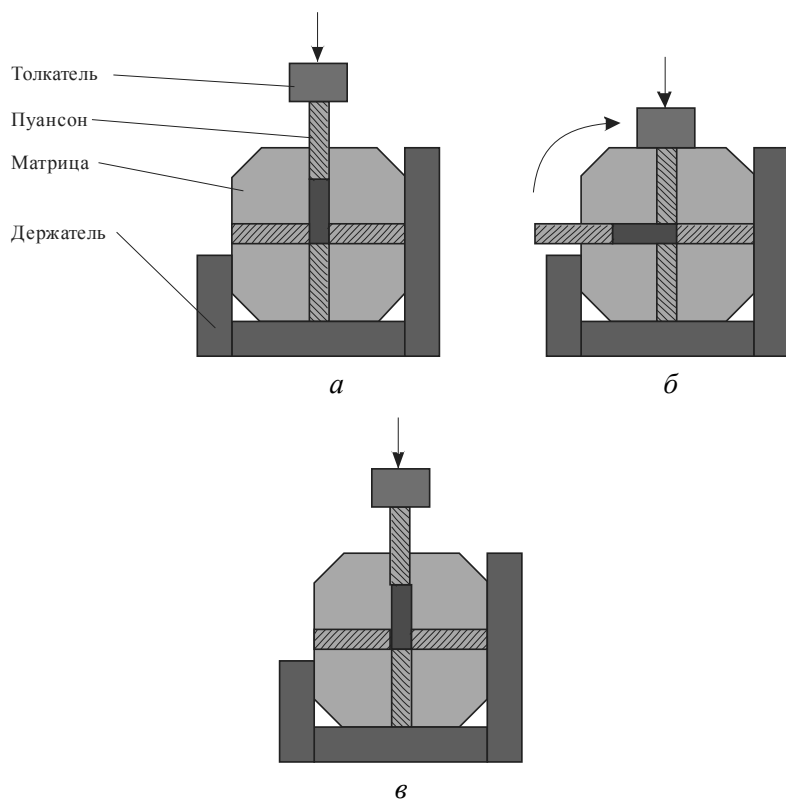


Рис. 5.18. Схема процесса равноканального углового прессования с применением поворотной матрицы:

*а* – исходное состояние; *б* – после нагружения; *в* – после поворота матрицы на  $90^\circ$  [124–126]



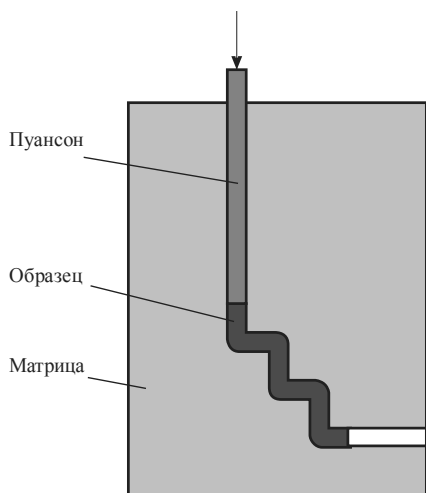


Рис. 5.19. Схематическое изображение матрицы, обеспечивающей пятикратный процесс равноканального углового прессования образца [124, 127]

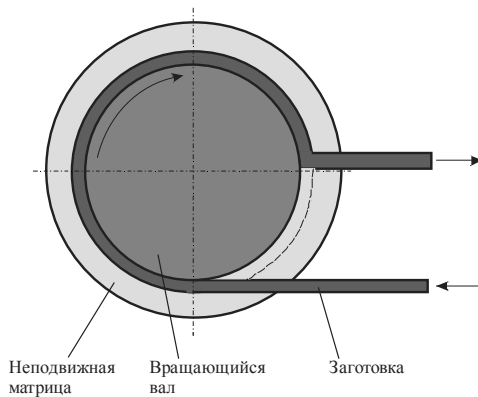


Рис. 5.20. Схема реализации РКУП-конформ процесса [124, 128]

Из основных параметров структуры, определяющих свойства материалов, обработанных по технологии РКУ-прессования, используются не только размеры зерен и однородность полученной структуры, но и структура границ зерен [3]. Формирование границ зерен с высокоугловой ориентацией способствует облегчению межзеренного проскальзывания при пониженных температурах деформации. Повышение доли границ с высокоугловой разориентировкой происходит при увеличении количества проходов заготовки через матрицу и числа оборотов при реализации технологии ИПДК. Нагрев интенсивно деформированных материалов до температуры ниже начала рекристаллизации приводит к перераспределению дислокаций. Дефекты этого типа перемещаются из внутризеренных объемов к границам зерен. В результате локальная плотность дислокаций на границах зерен может возрасти [3]. Такие преобразования способствуют увеличению степени неравноосности зеренных границ и влияют на процессы зеренного проскальзывания, диффузию и на характер взаимодействия с решеточными дислокациями [129].

### 5.9.3. Винтовое прессование

Винтовое прессование – это один из методов деформации, обеспечивающих возможность сохранения формы исходной заготовки [130]. Суть его заключается в продавливании призматической

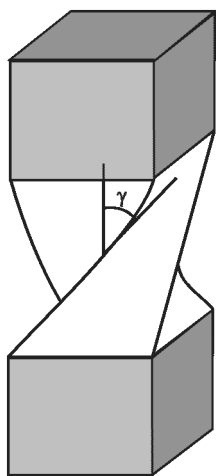


Рис. 5.21. Схема образца, деформируемого в винтовом канале [10]

заготовки через винтовой канал (рис. 5.21) [10]. Одной из геометрических характеристик канала является угол наклона винтовой линии к оси экструзии. При прохождении материала в осевом направлении он подвергается деформации с большими степенями, что приводит к измельчению кристаллической структуры.

### 5.9.4. Аккумуляруемая прокатка соединением

Аккумуляруемая прокатка соединением заключается в прокатке заготовки, приводящей к увеличению ее длины и соответственно уменьшению толщины, в резке, объединении в пакет (до восстановления исходной толщины) и в последующей прокатке сформированного пакета. Такая последователь-

ность операций может повторяться многократно. Схематически этот процесс показан на рис. 5.22.

Температура прокатки может быть повышенной, однако для измельчения кристаллической структуры температура нагрева должна быть ниже температуры рекристаллизации деформируемого материала [10]. Аккумуляруемая прокатка соединением предполагает тщательную очистку поверхностей заготовок, поскольку при обжатии пакета должна произойти сварка составляющих его заготовок.

### 5.9.5. Мультиосевая деформация

Мультиосевая деформация реализуется в виде схемы всестороннейковки. Эта схема включает в себя повторение таких операцийковки, как осадка и протяжка. При этом изменяется и направление приложения деформирующего усилия [10]. Мульти-



осевая деформация начинается при повышенных температурах. Это создает условия для формирования нанокристаллической структуры в малопластичных материалах. Технология всестороннейковки была использована для измельчения кристаллической структуры в чистом титане и его сплавах, магниевых и никелевых сплавах.

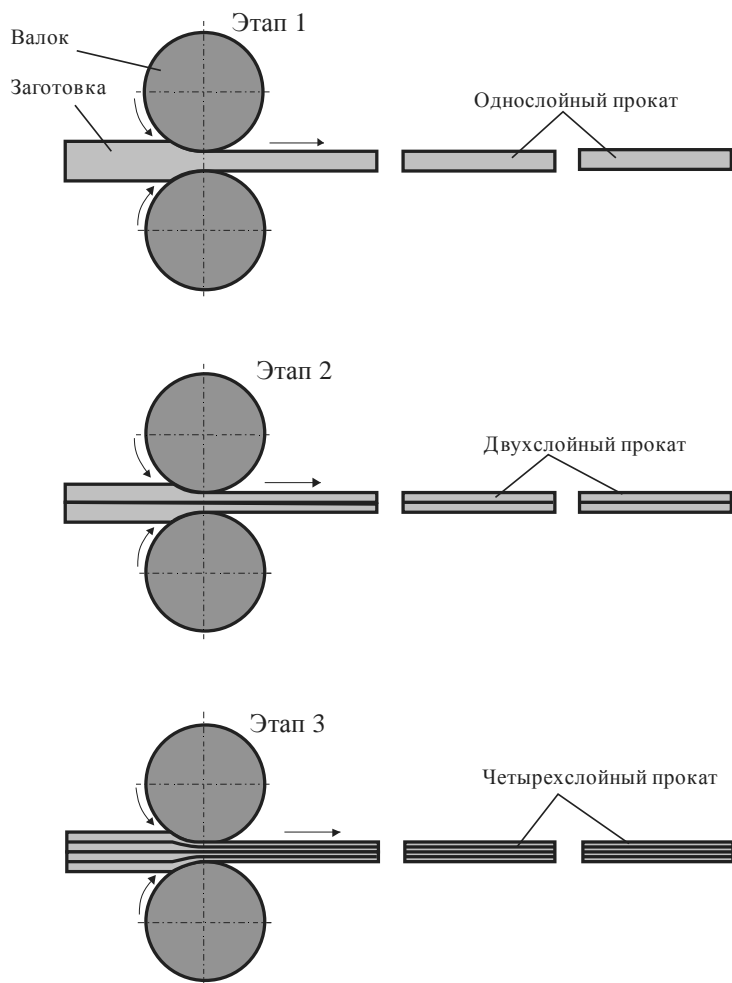


Рис. 5.22. Схема получения объемных наноструктурированных материалов по технологии аккумулируемой прокатки соединением [10]



### 5.9.6. Деформация по схеме знакопеременного изгиба

С целью измельчения кристаллической структуры металлических материалов разработано несколько схем знакопеременного изгиба. Одна из них представляет последовательное прессование плоской заготовки в рифленых и гладких штампах. Эта схема позволяет обеспечить большие степени деформации материала без изменения начальных размеров образца. На рис. 5.23 показана схема знакопеременного изгиба полосы при последовательной прокатке в гладких и рифленых валах [10].

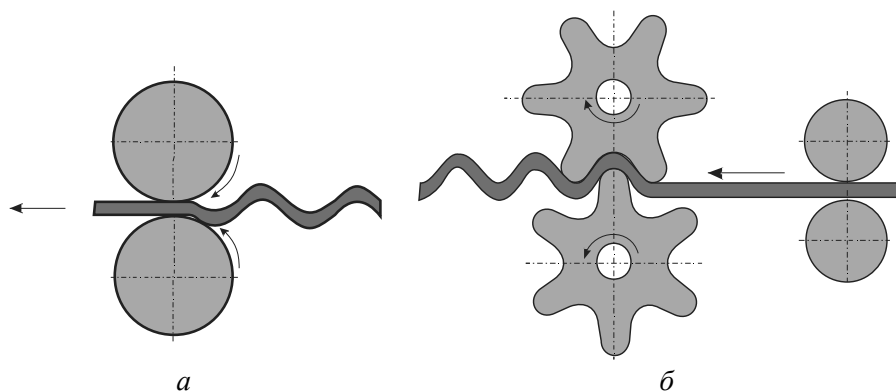
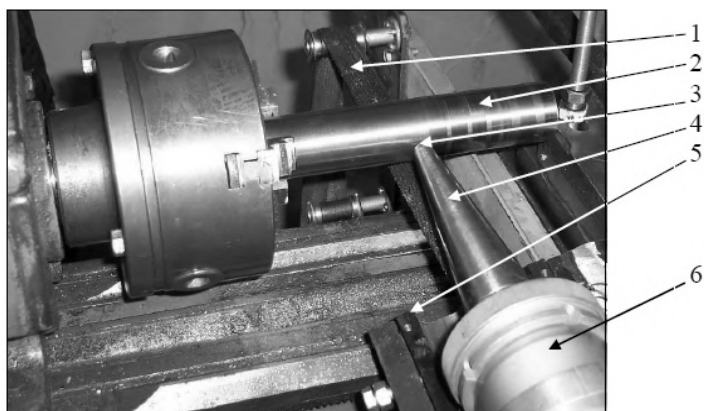


Рис. 5.23. Схема знакопеременного изгиба металлической полосы при последовательной прокатке в гладких (а) и рифленых (б) валах [10]

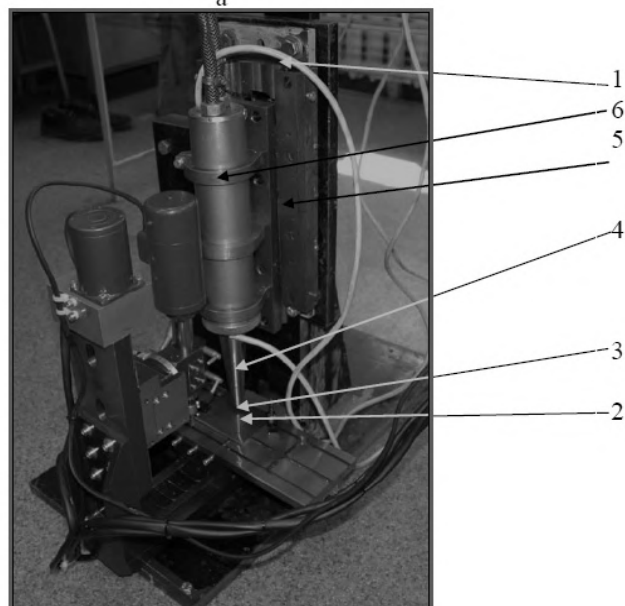
### 5.9.7. Импульсное пластическое деформирование поверхностных слоев материалов

Метод импульсного пластического деформирования поверхностных слоев стальных заготовок сферическим индентором, колеблющимся с ультразвуковой частотой, предложенный в 1960-е гг. профессором Новосибирского электротехнического института (с 2000 г. – Новосибирский государственный технический университет) И.И. Мухановым как процесс финишной упрочняюще-чистовой обработки стальных изделий, создает условия для измельчения отдельных фаз поверхностного слоя стали до наноструктурированного состояния.

На рис. 5.24 представлены фотографии рабочих зон экспериментальных установок и схемы обработки цилиндрических и плоских поверхностных слоев металлических материалов и металлокерамических покрытий после первичной кристаллизации.



а



б

Рис. 5.24. Рабочая зона пластического деформирования ультразвуковым инструментом, колеблющимся с ультразвуковой частотой (а – для обработки цилиндрических деталей; б – для обработки плоских деталей):

1 – лента с грузом, осуществляющим усилие прижима индентора к поверхности детали (статическое усилие прижима);  
 2 – обрабатываемая поверхность; 3 – индентор; 4 – акустический трансформатор; 5 – направляющие качения; 6 – охлаждаемый водой магнитострикционный преобразователь



В связи с тем, что пластическое деформирование индентором, колеблющимся с ультразвуковой частотой, является интенсивным методом деформационного воздействия на материал, при формировании новой структуры поверхностного слоя к режимам обработки предъявляются следующие ограничения:

- недопустимо образование макро- и мезодефектов в виде микротрещин в структурных составляющих поверхностного слоя;
- не должна нарушаться прочная связь между структурными составляющими поверхностного слоя;
- не должна нарушаться прочная связь поверхностного слоя и основного металла;
- обработка не должна приводить к образованию новых фаз, ухудшающих свойства материала.

Экспериментальные данные о поведении сталей при пластическом деформировании ультразвуковым инструментом изложены в работе [131, 132]. Методами структурного анализа зафиксировано формирование субмикроструктурной структуры с размерами кристаллов 0,3...0,5 мкм. При испытаниях на растяжение структура такого типа приводит к повышению прочностных свойств материала и к локализации деформации в направлении максимальных касательных напряжений. Исследование природы влияния поверхностного пластического деформирования ультразвуковым инструментом на структуру и свойства сварных швов определило основные факторы, влияющие на повышение конструктивной прочности сварных конструкций и стальных изделий с обработанным поверхностным слоем сферическим индентором, колеблющимся с ультразвуковой частотой [133–136]:

- формирование субмикроструктурной структуры (мезомасштабный уровень) в поверхностном слое деформируемой заготовки препятствует пластической деформации материала на микромасштабном уровне;
- в поверхностных слоях стальных заготовок глубиной до 100 мкм происходит перестройка структуры с формированием дислокационных построений ячеистого типа; дополнительная термическая обработка при температуре рекристаллизации способствует



формированию в деформированных слоях структуры с зерном феррита 0,3...0,5 мкм и равномерно распределенными карбидными частицами размером ~25 нм, что снижает склонность материала к внезапному хрупкому разрушению и повышает значения усталостной трещиностойкости;

– поверхностное пластическое деформирование сварных швов инструментом, колеблющимся с ультразвуковой частотой, обеспечивает напряженное состояние материала, препятствующее локализации пластической деформации на границе, разделяющей зоны первичной кристаллизации и термического влияния.

Дробное пластическое деформирование поверхностных слоев сварных соединений по схеме сжатия приводит к перераспределению полей напряжений на мезоуровне и способствует повышению долговечности сварных конструкций. Основным эффектом ультразвукового пластического деформирования, выражающийся в повышении долговечности сварных конструкций, обусловлен затруднением процесса зарождения усталостных трещин на границах раздела зон термического влияния и первичной кристаллизации шва [136].

Импульсное пластическое деформирование материалов индентором, колеблющимся с ультразвуковой частотой, приводит к возникновению в материале текстуры и к формированию построений ячеистого типа (рис. 5.25). Перегруппирование дислокационных скоплений в структуру ячеистого типа становится менее затрудненным в условиях существенного нагрева, обусловленного интенсивным деформационным воздействием высокопрочного индентора на поверхностный слой. Карбидные частицы, размер которых уменьшается до нанометрового диапазона, равномерно распределяются в пластически деформированном слое (рис. 5.26 и 5.27), что положительно отражается на повышении пластичности материала сварного соединения.

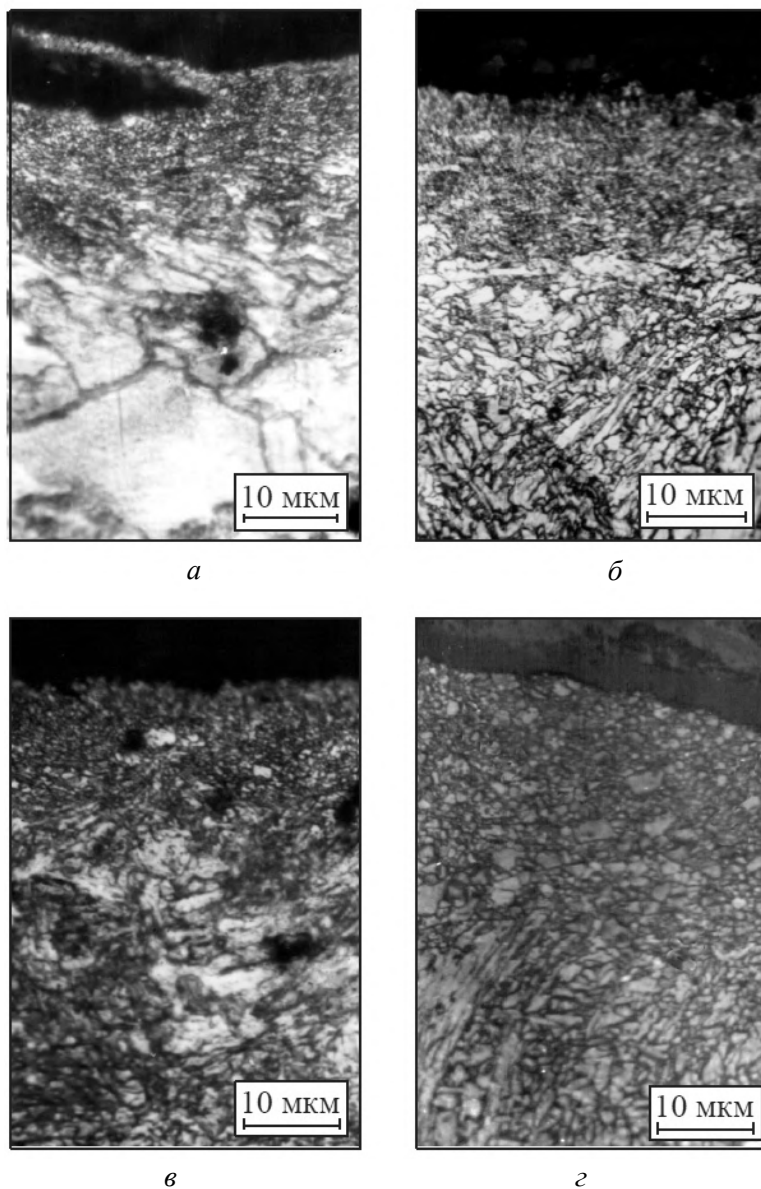
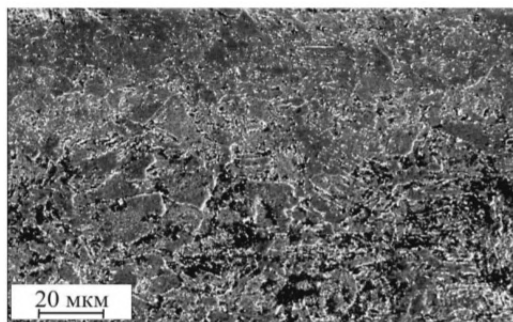
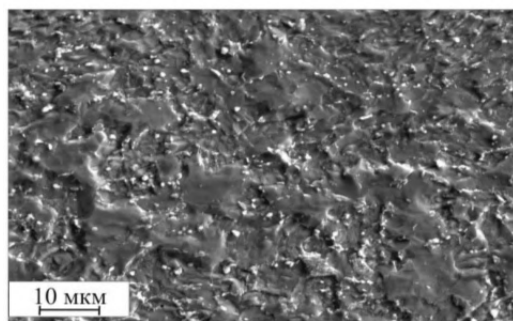
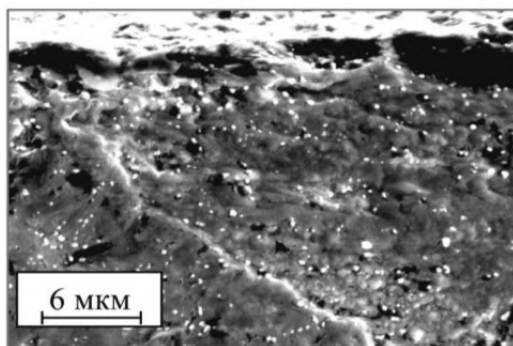


Рис. 5.25. Структура поверхностного слоя стали 20 и сварного шва на стали 20 после импульсного пластического деформирования и отпуска:

а – основной металл (отпуск при 550 °С); б – сварной шов (отпуск при 550 °С); в – сварной шов (отпуск при 600 °С); г – сварной шов (отпуск при 650 °С)



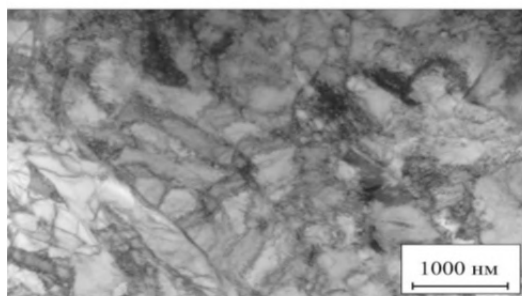
*a**б**в*

*Рис. 5.26.* Распределение карбидов в сварном шве на стали 20 после импульсного пластического деформирования индентором, колеблющимся с ультразвуковой частотой, и отпуска при 700 °С:

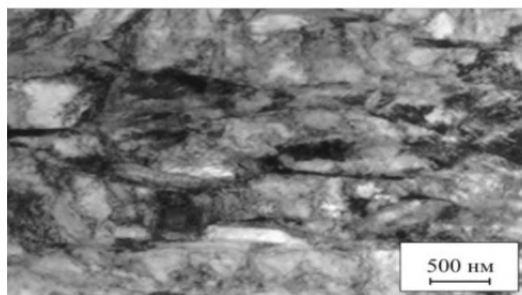
*a* – в поперечном сечении; *б* – на глубине 10 мкм от поверхности; *в* – карбиды в поверхностном слое



*a*



*б*



*в*

*Рис. 5.27.* Структура поверхностных слоев сварных швов после импульсного пластического деформирования индентором, колеблющимся с ультразвуковой частотой (просвечивающая электронная микроскопия):

*a* – темнопольное изображение феррита стали 20; *б* – фрагментированная структура феррита стали 09Г2С; *в* – фрагментированная структура феррита стали 30ХГСА



### 5.9.8. Формирование наноструктур при сварке взрывом

Особенностями, характерными для процесса сварки металлов взрывом, являются высокие значения давления (до 23,5 ГПа) и очень малое время (менее  $10^{-6}$  с) пребывания материала при температурах выше температуры плавления. При сварке взрывом в локальных объемах сварного шва формируются фазы с наноструктурными размерами. Процесс сварки, осуществляемый по схеме, представленной на рис. 5.28, сопровождается повышением температур в локальных объемах сварного шва до 3000 К.

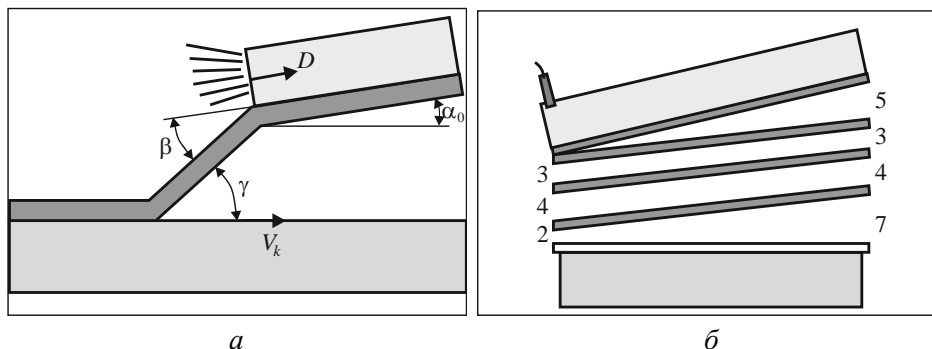


Рис. 5.28. Схемы сварки стальных пластин взрывом:

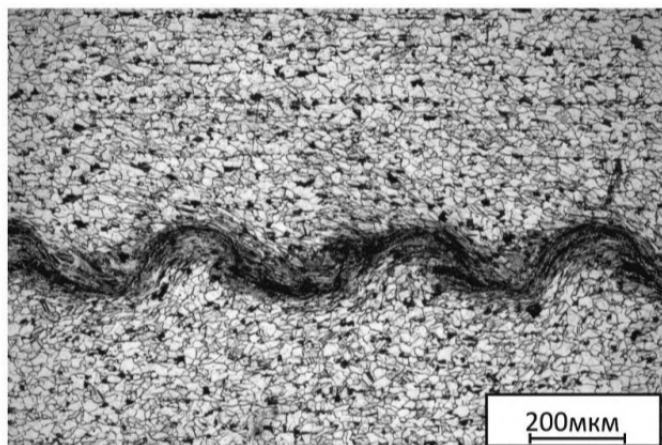
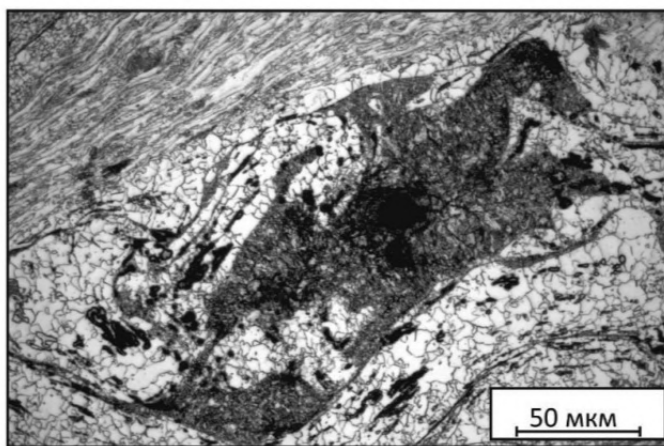
*a* – сварка двух пластин; *б* – сварка пакета

Несмотря на значительный перегрев металла, структура в зонах термического влияния является высокодисперсной, по сравнению с исходным перед сваркой состоянием. Размер самых крупных рекристаллизованных ферритных зерен не превышает 3...5 мкм. Во многих зонах сварных швов размеры зеренно-субзеренных построений составляют ~100...400 нм (рис. 5.29). Структура такого типа обеспечивает высокий комплекс механических свойств соединений [137–141].

Наиболее дефектную структуру в швах, полученных сваркой взрывом заготовок из стали 20, имеют вихревые зоны, находившиеся при динамическом нагружении в расплавленном состоянии. Образование в вихревых зонах микрообъемов расплавленного металла является результатом локализации пластической деформации в условиях взрывного нагружения [137, 138]. Поры, наблюдаемые в зонах сварных швов, образуются при ускоренной кристаллизации

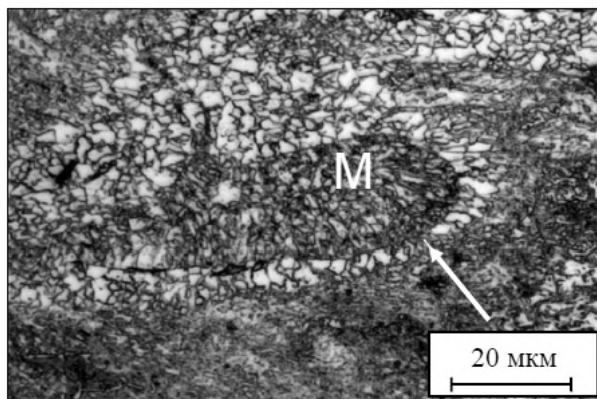
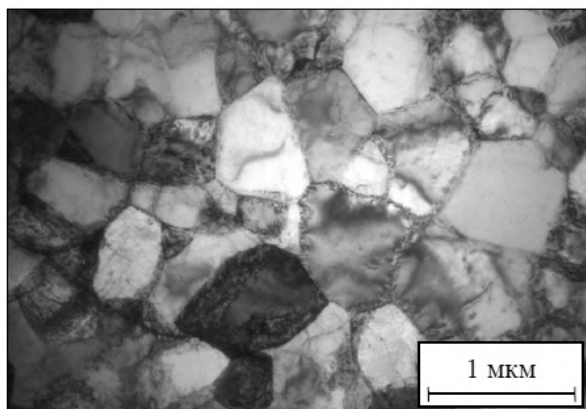


расплава. В этих условиях в пределах расплавленных микрообъемов формируется структура мелкокристаллического высокопрочного мартенсита (рис. 5.30).

*а**б*

*Рис. 5.29. Структура сварного шва «сталь 20–сталь 20», полученного сваркой взрывом двух пластин*

Присутствие в сварных швах микрообъемов мартенсита с расположенными внутри них порами является фактором охрупчивания материала. Однако степень охрупчивания существенно ниже, чем при формировании зон термического влияния традиционными методами сварки плавлением. В общем случае зоны сварных швов,

*а**б*

*Рис. 5.30.* Строение вихревой зоны, сформированной при сварке взрывом пластин из стали 20 (*а*) и структура феррита на границе с зоной расплава (*б*) (указана стрелкой на рис. *а*); М – зона первичной кристаллизации из расплава, в которой при ускоренном охлаждении образован мартенсит

полученных сваркой взрывом, отличаются повышенной вязкостью в сравнении с исходным материалом. Это объясняется формированием в процессах рекристаллизации зеренно-субзеренных построений размером от 100 до 400 нм.



### Вопросы для самоконтроля

1. В чем отличие консолидированных наноструктурированных материалов от нанопорошков?
2. В каком случае можно отнести консолидированные материалы, в производстве которых использовались нанопорошки, к наноструктурированным материалам?
3. Каким образом наноразмерные частицы могут влиять на формирование структуры материала при первичной кристаллизации из расплава?
4. Можно ли создавать прессовки из наночастиц?
5. С чем связано ограничение использования нагрева прессовок, содержащих наночастицы?
6. Почему при консолидации наноразмерных частиц необходимо использовать вакуум или инертную среду?
7. Почему нанопорошки, используемые для создания компактных материалов, желательно использовать непосредственно после их получения?
8. Почему электроискровое плазменное спекание позволяет сохранить наноразмерность спекаемых фаз?
9. По какому принципу пористые материалы можно отнести к наноматериалам?
10. Что такое аэрогели?
11. Какие разновидности процессов испарения и конденсации вы можете назвать?
12. В чем отличие физического осаждения из паровой фазы и химического осаждения из паровой фазы?
13. Почему в процессе формирования керамики с добавкой диоксида циркония важно иметь размер его частиц менее 10 нм?
14. С какой целью вносят дефекты в структуру углеродных нанотрубок при их использовании в качестве упрочняющей фазы полимерных композитов?
15. Какие процессы пластической деформации позволяют формировать наноструктурированные материалы?
16. Почему высокие температуры в сварном шве при сварке взрывом не исключают возможности формирования зон с наноразмерной структурой?

## ГЛАВА 6

### ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**С**войства материалов определяются их химическим составом и структурой. Переход материалов в наноструктурное состояние является причиной изменения многих его свойств, в том числе физических, химических, механических. Во многих случаях речь идет о приобретении необычного комплекса свойств, представляющего практический интерес для специалистов. Отмечается возможность повышения коррозионной стойкости материалов при их переходе в наноструктурированное состояние. Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие, что коррозионная стойкость обычной углеродистой стали с наноструктурой выше по сравнению со специальными нержавеющими сталями [7]. Уменьшение зерен до значений, меньших размера критического зародыша, может являться причиной подавления мартенситного превращения в некоторых сплавах железа и титана [2, 142]. Изменение некоторых свойств материалов при их переходе из крупнокристаллического в нанокристаллическое состояние отражено в табл. 6.1.

Особого внимания заслуживает изменение предела растворимости углерода в  $\alpha$ -железе. В железе, находящемся в наноструктурированном состоянии, при комнатной температуре растворяется 1,2 % углерода. Это в 200 раз больше растворимости углерода в крупнокристаллическом железе (в равновесных условиях).

Физическое объяснение особого поведения компактных наноматериалов, обладающих нанокристаллической структурой, является задачей специалистов, решающих актуальные проблемы наноматериаловедения.



Таблица 6.1

**Некоторые фундаментальные свойства металлов, находящихся в наноструктурном и крупнокристаллическом состояниях [4]**

Свойство	Материал	Значение	
		При нанокристаллическом состоянии	При крупнокристаллическом состоянии
Температура Кюри, К	Никель	595	631
Намагниченность насыщения, А/м	Никель	38,1	56,2
Температура Дебая, К	Железо	240*	467
Коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с	Медь в никеле	1 10...14	1 10...20
Предел растворимости при 293 К, %	Углерод в $\alpha$ -железе	1,2	0,006
Модуль Юнга, ГПа	Медь	115	

\* Для приграничной области.

Во многих случаях свойства нанокристаллических материалов связывают с особым состоянием границ раздела [1]. По мнению А.И. Гусева, этот факт может объяснять многие необычные свойства, характерные для компактированных наноматериалов.

### **6.1. Поверхности раздела в наноструктурированных материалах**

Отличительная особенность наноструктурных материалов – большая доля объема, занятого поверхностями раздела. Увеличение поверхностей раздела – важнейший фактор, объясняющий роль размерного эффекта при измельчении элементов структуры материалов и их переходе в наноструктурированное состояние. Рост доли поверхностей раздела при уменьшении размеров зерен объясняет повышение избыточной свободной энергии и переход наноматериалов в явно выраженное неравновесное состояние [2]. На рис. 6.1 показано влияние размера зерна в поликристаллическом материале на объемную долю межзеренных границ, тройных стыков и общую





долю поверхностей раздела [2]. Расчетная зависимость, определяющая общую объемную долю поверхностей раздела  $V_{п.р}$ , имеет вид

$$V_{п.р} = 1 - \left( \frac{L-s}{L} \right)^3 \sim \frac{3s}{L}, \quad (6.1)$$

где  $L$  – размер зерна;  $s$  – ширина границы раздела.

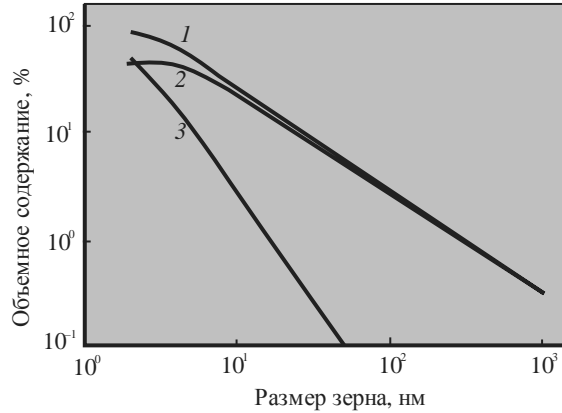


Рис. 6.1. Влияние размера зерна на общую долю поверхностей раздела (1), долю межзеренных границ (2) и тройных стыков (3) [2]

Доля объема, занятого межзеренными границами  $V_{м.г}$ , рассчитывается по формуле

$$V_{м.г} = \frac{3s(L-s)^2}{L^3}. \quad (6.2)$$

Объемная доля тройных стыков в поликристаллическом материале определяется выражением [124]

$$V_{т.с} = V_{п.р} - V_{м.г}. \quad (6.3)$$

Из представленных на рис. 6.1 графиков следует, что в общем объеме материала, содержащем зерна со средним размером 1 мкм, доля поверхностей раздела составляет менее 1 %. При ширине границ раздела  $s \sim 1$  нм и размере зерна  $L \sim 6$  нм доля поверхностей раздела в общем объеме материала достигает 50 %. Так как строение



границ существенно отличается от строения внутризеренного объема, можно сделать вывод, что влияние поверхностей раздела на свойства поликристаллических материалов с размером зерна менее 10 нм должно быть весьма значительным.

Тонкое строение границ раздела между соседними кристаллитами характеризуется рядом особенностей. Одна из них заключается в том, что плотность вещества в границах раздела меньше, чем во внутреннем объеме кристаллита. Объясняется это различной ориентацией соседствующих кристаллитов и зависит от особенностей их сопряжения. Вторая важная особенность заключается в том, что атомы границ раздела и атомы кристаллитов имеют различное окружение [1].

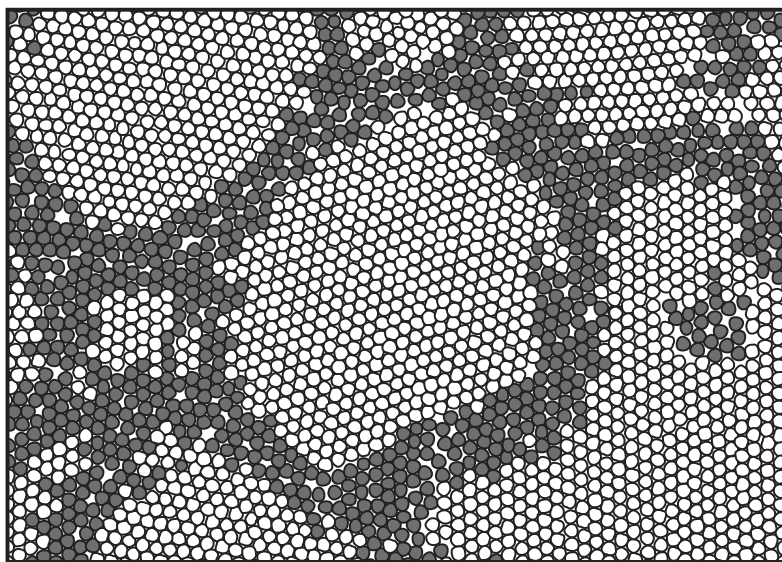
### **6.1.1. Состояние границ зерен в нанокристаллических материалах**

Одна из центральных проблем нанокристаллических материалов, имеющая фундаментальное значение, связана с объяснением строения границ зерен. В связи с особой ролью межзеренных границ в наноструктурных материалах большое внимание теоретиков и экспериментаторов уделяется изучению природы этих дефектов. Границы зерен в наноструктурных материалах являются неравновесными, что обусловлено присутствием атомных ступенек и фасеток, а также зернограницных дислокаций [143]. Следствием неравновесности границ зерен являются возникновение высоких напряжений и искажение кристаллической решетки. При переходе в наноструктурное состояние доля поверхностных атомов в материале составляет десятки процентов. По этой причине разделение свойств материалов на «объемные» и «поверхностные» приобретает условный характер [7]. Состояние границ раздела в нанокристаллических материалах в значительной степени зависит от метода получения нанокристаллической структуры [2]. Для границ зерен наноматериалов, полученных методами пластической деформации, характерна высокая плотность дислокаций. При получении наноматериалов методом кристаллизации зафиксировано квазиаморфное состояние границ раздела.

В работах Гляйтера была предложена структурная модель, которая предполагает наличие в нанокристаллических материалах совершенной внутризеренной фазы и особой дефектной «зернограниц-



ной фазы». «Зернограничная фаза», состоящая из атомов того же сорта, что и сами зерна, характеризуется пониженной атомной плотностью и измененными межатомными расстояниями [7, 144]. Модель, отражающая присутствие в нанокристаллической структуре двух компонентов – зерен (светлые атомы) и зернограничных областей (темные атомы), приведена на рис. 6.2. Зернограничные области согласно представленной модели включают в себя те атомы, смещение которых превышает 10 % от величины межатомного расстояния.



*Рис. 6.2.* Атомная модель наноструктурного материала, темным цветом отмечены атомы в зернограничных областях, смещение которых превышает 10 % от межатомных расстояний

В проведенных позднее исследованиях было показано, что модель Гляйтера имеет ряд недостатков. Один из них заключается в том, что реальные межзеренные границы являются гораздо более узкими по сравнению с тем, что предполагалось автором модели. Методом высокоразрешающей электронной микроскопии было установлено, что ширина границ зерен обычно не превышает 1–2 межатомных расстояний [7]. Еще одним недостатком модели Гляйтера считается то, что принимать атомно-кристаллическую решетку нанокристалла за совершенную нельзя, так как она является упруго искаженной [120].



На основании результатов исследований, выполненных с использованием просвечивающей электронной микроскопии, ряд специалистов делают вывод об отсутствии принципиальных различий в строении границ зерен, имеющих в нанокристаллических и обычных «крупнокристаллических» материалах. В материалах обоих типов наблюдаются как высокоугловые, так и малоугловые границы. Интенсивная пластическая деформация способствует образованию межфазных границ высокоуглового типа [2]. Примеси, располагаясь по границам зерен, способны в значительной степени изменить уровень механических свойств наноматериалов.

### 6.1.2. Дислокации в нанокристаллических материалах

Известно, что дислокации являются важнейшим типом структурных дефектов в металлических материалах. Теория дислокаций объясняет поведение этих материалов в различных условиях внешнего нагружения. По этой причине изучение дислокационной структуры представляет собой одну из наиболее актуальных проблем современного материаловедения. Дислокационная структура в нанокристаллических материалах имеет ряд особенностей. Одна из них – характерный размер дислокационной петли Франка–Рида во многих случаях превышает размер кристаллитов и по этой причине данный источник не может обеспечить размножения дислокаций [2]. Вторая особенность обусловлена наличием большого количества границ раздела, вызывающих действие так называемых сил изображения. Эти силы стремятся выдавить дислокации из объемов зерен на границы раздела. Размер кристаллита  $L^*$ , соответствующий минимальной вероятности существования в нем дислокаций, определяется зависимостью [2, 145]:

$$L^* = \frac{aGb}{2\tau_{\text{П-Н}}}, \quad (6.4)$$

где  $a$  – коэффициент, определяемый конфигурацией дислокаций ( $a = 0,1 \dots 1,0$ );  $G$  – модуль сдвига;  $b$  – вектор Бюргерса;  $\tau_{\text{П-Н}}$  – сила трения кристаллической решетки (сила Пайерлса–Набарро). Для кристаллитов меди, алюминия, никеля, железа с дислокациями краевого типа размер  $L^*$  равен 25, 10, 10, 2 нм соответственно. Резуль-



таты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что в нанокристаллических материалах дислокации преимущественно располагаются на межзеренных границах. В объемах зерен их плотность низка.

## 6.2. Диффузионные процессы в наноматериалах

Изучение процессов диффузии в наноматериалах представляет собой задачу, решение которой имеет важное значение при объяснении стабильности созданной структуры, механизмов пластической деформации, особенно при повышенных температурах. Как и при объяснении многих других процессов, реализуемых в наноматериалах, специалисты, изучающие диффузию, в своих оценках достаточно осторожны. Полагают, что конкретные атомные механизмы диффузии в материалах с предварительно созданной нанокристаллической структурой выяснены не до конца, требуют проведения дополнительных исследований и более строгих научных обоснований [2]. В то же время имеются данные, свидетельствующие об огромном различии коэффициентов диффузии в нано- и крупнокристаллических материалах. В соответствии с результатами работ Гляйтера коэффициент самодиффузии  $D_n$  в нанокристаллической меди при 20 °С составляет  $2,6 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с [6, 146]. Этот показатель на 20 порядков больше величины коэффициента объемной диффузии  $D$  и на четыре порядка выше коэффициента зернограницной диффузии  $D_{г.з}$  крупнозернистой меди ( $D_n = 2,6 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с;  $D = 4,0 \cdot 10^{-40}$  м<sup>2</sup>/с;  $D_{г.з} = 4,8 \cdot 10^{-24}$  м<sup>2</sup>/с). В работе Б.С. Бокштейна и А.Б. Ярославцева отмечается, что высокие значения коэффициентов диффузии в наноматериалах связаны с неравновесным состоянием границ зерен, миграцией границ в процессе нагрева, структурной релаксацией и ростом зерен [6]. Особенности диффузионных процессов, имеющих место в нанокристаллических материалах, могут быть объяснены в рамках кластерной модели [147] или модели бимодальной структуры [148]. Схема бимодальной структуры предполагает, что в нанокристаллическом материале одновременно присутствуют границы двух типов. Речь идет о границах между нанозернами, объединенными в «кластеры», и о границах

между «кластерами» (рис. 6.3) [6]. Средний размер нанозерен составляет 3...30 нм. Размер кластеров, имеющих полиэдрическую форму, равен 3...100 мкм. Отмечается, что диффузия по границам «кластеров» намного активнее по сравнению с диффузией по границам нанозерен и зерен в обычных крупнокристаллических материалах.

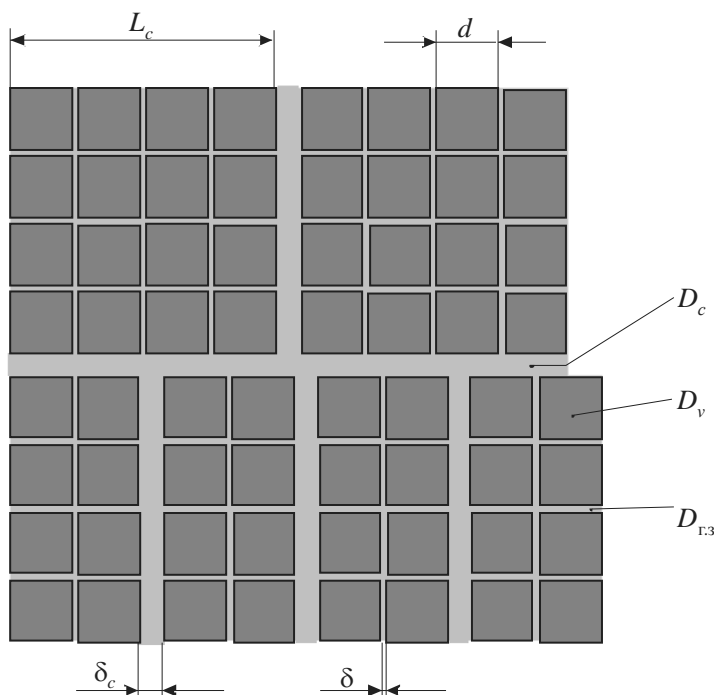


Рис. 6.3. Модель бимодальной структуры нанокристаллического материала [6]. Квадраты соответствуют отдельным нанозернам размером ~3...30 нм с коэффициентом объемной диффузии. Различаются границы кластеров шириной  $s$ , на которых сосредоточена значительная часть свободного объема (с коэффициентом диффузии  $D_c$ ), и обычные границы нанозерен (с коэффициентом диффузии  $D_{г.з}$ );  $L_c$  – размер кластеров  $D_v$

Характер развития диффузии в нанокристаллических материалах в значительной степени определяется наличием субмикропор, служащих источниками вакансий и стоками для них, а также концентрацией самих вакансий [6, 149]. В отличие от малочисленных



изолированных микропор отмеченные дефекты структуры играют существенную роль в ускорении процессов диффузии.

Отмечается, что процессы адсорбции и образование фаз на границах зерен замедляют диффузию в нанокристаллических материалах [6].

Наличие большого количества межзеренных границ является причиной ускорения диффузионных процессов в наноматериалах. Различия в параметрах самодиффузии нано- и крупнокристаллических образцов никеля и меди отражены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

**Параметры самодиффузии нанокристаллических  
и крупнокристаллических образцов меди и никеля [2, 59]**

Объект (условия диффузии)	Пористость, %	Метод	$Q$ , кДж/моль	$D_0$ , м <sup>2</sup> /с	$D$ , м <sup>2</sup> /с
Медь нанокристаллическая	20	ЯМР	66,5	—	—
Медь нанокристаллическая	20	Изотопный	61,7	3,010...9	1,810...17*
Медь крупнокристаллическая (объемная диффузия)	—	»	197,0	2,010...5	1,310...31*
Медь крупнокристаллическая (граничная диффузия)	—	»	104,0	1,010...5	1,710...19*
Медь крупнокристаллическая (поверхностная диффузия)	—	—	66,5	1,010...7	1,410...16*
Никель нанокристаллический	7–8	Изотопный	50,7	1,210...3	1,010...10**
Никель крупнокристаллический (объемная диффузия)	—	»	275,0	0,48	—
Никель крупнокристаллический (граничная диффузия)	—	»	115,0	—	310–12**
Никель крупнокристаллический (поверхностная диффузия)	—	»	58–75	—	—

\* При  $T = 393$  К.

\*\* При  $T = 373$  К.  $Q$  – энергия активации самодиффузии,  $D$  – коэффициент самодиффузии;  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель.

### 6.3. Неравновесное состояние наноматериалов

Абсолютное большинство материалов с наноструктурой (за исключением супрамолекулярных) является неравновесным [2]. По этой причине в условиях внешних воздействий, особенно при нагреве, структура наноматериалов может существенно изменяться. На рис. 6.4 отражено изменение размеров нанокристаллической меди с различной исходной пористостью в процессе выдержки при 298 К [2, 150]. Анализ приведенных зависимостей свидетельствует о том, что даже при комнатной температуре в меди происходит постепенное преобразование нанокристаллической структуры, сформированной по методу Гляйтера.

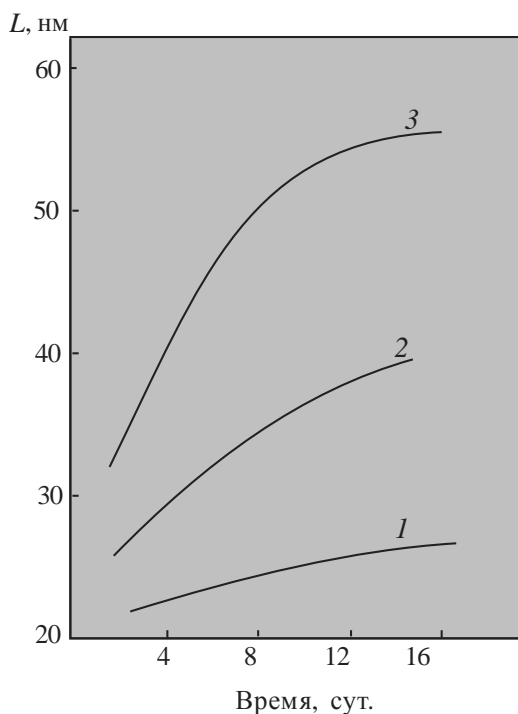


Рис. 6.4. Кинетика роста зерен нанокристаллической меди, полученной по методу Гляйтера, при 298 К [2, 150] при пористости образцов:

1 – 7 %; 2 – 4 %; 3 – 3 %





В качестве причин, объясняющих неравновесность нанокристаллических структур, отмечают: избыточная свободная поверхность, обусловленная наличием большого количества границ раздела; присутствие пересыщенных твердых растворов, сегрегации по границам зерен, неравновесных фаз; наличие остаточных напряжений [2]. Избыток свободной энергии является причиной образования в наноматериалах метастабильных структур. В наибольшей степени это характерно для материалов, получаемых по технологии механохимического синтеза [2]. Нанокристаллические материалы, полученные методами, основанными на интенсивной пластической деформации, характеризуются избыточной энергией границ раздела. В металлических материалах с наноструктурой релаксация напряжений, выражающаяся в росте зерна, может происходить самопроизвольно даже при комнатной температуре [1]. В качестве возможных путей повышения термической устойчивости нано- и субмикрорекристаллических материалов, полученных интенсивной пластической деформацией, отмечают [10]:

- легирование материала;
- распад пересыщенного твердого раствора;
- высокотемпературную интенсивную пластическую деформацию;
- формирование структуры сотового типа с уравновешенными тройными стыками.

Рост термической устойчивости нано- и субмикрорекристаллической структуры при легировании материалов объясняют замедлением диффузии, уменьшением энергии дефектов упаковки, инициированием фазовых превращений [10]. Распад пересыщенных твердых растворов с образованием устойчивых мелкодисперсных фаз способствует стабилизации структуры. Процесс распада раствора может быть инициирован на разных стадиях интенсивной пластической деформации (до деформации, во время нее или после) [10]. Во время низкотемпературной интенсивной деформации может происходить растворение частиц второй фазы. При последующем нагреве возможно выделение частиц, обеспечивающих стабилизацию образовавшейся нанокристаллической структуры. Эффективность частиц с позиции стабилизации наноструктуры зависит от их размера.



Если мелкозернистая структура сформирована в условиях горячей пластической деформации, то она должна быть устойчива при кратковременных повторных нагревах до тех же температур деформации. Возможен переход структуры из наноразмерного масштаба в субмикронный, однако в общем случае структура считается мелкозернистой [10]. Формирование совершенной однофазной структуры способствует повышению ее термической устойчивости. Речь идет, в частности, о получении структуры сотового типа с одинаковыми размерами кристаллитов и уравновешенными тройными (120-градусными) стыками границ зерен. Такая структура была получена в работах М.В. Дегтярева при реализации схемы деформации кручением под высоким гидростатическим давлением [10]. По сравнению с металлическими наноструктурированными материалами керамические материалы более стабильны. Размер их зерен может сохраняться вплоть до 600...800 К [1]. Повышению термической стабильности нанокристаллической структуры способствует наличие в материале пор, пограничных сегрегаций примесей, присутствие в структуре двух или более фаз, уменьшение поверхностной энергии границ зерен, однородность распределения зерен по размерам, наличие сжимающих напряжений. Тем не менее полагают, что совокупность полученных в настоящее время теоретических и экспериментальных результатов пока не позволяет четко сформулировать надежные принципы формирования стабильных наноструктур [2].

#### **6.4. Физические свойства наноматериалов**

Говоря об особенностях наноматериалов в сравнении с крупнокристаллическими, обычно отмечают, что при переходе в наноструктурированное состояние у материалов изменяются считавшиеся фундаментальными характеристики, например, удельная теплоемкость, модуль упругости, магнитные свойства [7].

##### ***Коэффициент объемного термического расширения***

В число основных физических величин, изучаемых в связи с проблемой размерного эффекта, входит коэффициент объемного термического расширения. Этот параметр был измерен для ряда материалов, находящихся в наноструктурированном состоянии.



Зависимость коэффициента объемного термического расширения  $V$  селена от размера кристаллитов показана на рис. 6.5. Измерения коэффициента объемного термического расширения  $V$  наноматериалов при различных размерах кристаллитов позволили связать эти два параметра зависимостью  $\alpha_V \approx \frac{1}{\alpha}$ .

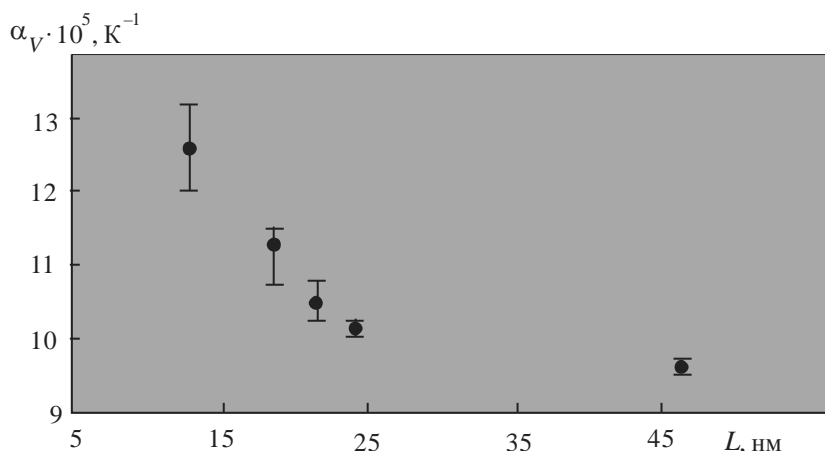


Рис. 6.5. Зависимость коэффициента объемного термического расширения  $V$  кристаллов селена от их размера (для крупнокристаллического образца  $V = 7,8 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ ) [2]

### Электросопротивление

Основным физическим процессом, определяющим электрическое сопротивление металлических материалов, является рассеяние электронов на дефектах кристаллического строения, примесях [2]. Уменьшение размеров зерен, т.е. увеличение количества структурных дефектов, способствует росту электрического сопротивления материалов. Зависимость электросопротивления наноматериала от количества межзеренных границ имеет следующий вид:

$$\rho_{\Sigma} = \rho_0 + \rho_r \frac{S}{V}, \quad (6.5)$$

где  $\rho_0$  – электросопротивление материала, находящегося в монокристаллическом состоянии;  $\rho_r$  – электросопротивление межзе-



ренной границы;  $S$  – площадь межзеренных границ;  $V$  – объем материала.

Заметный рост электрического сопротивления фиксируется при уменьшении размеров зерен до значений менее 100 нм [2]. Имеющиеся в специальной литературе объяснения влияния размеров зерна на электросопротивление наноматериалов основываются на различных структурных факторах. Ряд из них требует дополнительных уточнений. В то же время Р.А. Андриевский и А.В. Рагуля пишут, что если размер зерна меньше длины свободного пробега электронов, то их рассеяние на поверхностях раздела является причиной значительного роста электрического сопротивления. Электрон-фононное взаимодействие в данных условиях как фактор повышения сопротивления играет второстепенную роль.

### ***Сверхпроводимость***

В литературе имеются данные о понижении температуры перехода материалов в сверхпроводящее состояние при смене крупнокристаллической структуры на нанокристаллическую. В то же время отмечается, что эта проблема требует проведения дополнительных исследований [2].

### ***Температура плавления наноматериалов***

Одно из объяснений влияния размера зерна на температуру плавления сделано с учетом критерия Линдемана [2, 88], в соответствии с которым плавление материала происходит в тот момент, когда амплитуда колебаний атомов превышает некоторое критическое значение. Дефектное строение межкусталлитных границ предполагает, что для обеспечения критических значений колебаний атомов уровень тепловой энергии должен быть гораздо меньше, чем внутризеренных атомов.

### ***Теплопроводность наноматериалов***

Уменьшение размеров зерен в нанометровом диапазоне приводит к снижению теплопроводности металлических материалов. Причина этого явления связана с рассеянием электронов на межзеренных границах [2]. Характер изменений электросопротивления и теплопроводности, происходящих при переходе из крупнокристаллического состояния в нанокристаллическое, отражен в табл. 6.3.



Таблица 6.3

**Значения электросопротивления и теплопроводности для образцов алюминия и нихрома различной зернистости [151]**

Характеристика	Алюминий			Нихром	
	$L = 50$ нм	$L = 110$ нм	Крупное зерно	$L = 500$ нм	Крупное зерно
$\rho$ , мкОм $\cdot$ м	5,0	3,2	0,27	0,33	1
$\lambda$ , Вт/(м $\cdot$ К)	0,5	0,8	236	0,1	12

***Модуль упругости наноматериалов***

Обычно модуль упругости металлических материалов считается величиной структурно нечувствительной. Однако при снижении размеров зерен до величины менее 10 нм, когда доля поверхностей раздела в общем объеме объекта достигает десятков процентов, роль структуры должна быть заметной. Предел упругости нанокристаллического материала с высокой долей «аморфной фазы», функцию которой выполняют межзеренные частицы, в соответствии с правилом фаз должен быть меньше по сравнению с крупнокристаллическим материалом. Обусловлено это тем, что модуль упругости аморфного материала меньше по сравнению с кристаллическим [2].

***Магнитные свойства наноматериалов***

Для объемных материалов, переведенных в нанокристаллическое состояние, характерно существенное изменение магнитных свойств. Отмечается, что в том случае, если в ферромагнитных материалах размеры зерен становятся соизмеримы с размерами доменов, коэрцитивная сила возрастает примерно в 10 раз [7]. В табл. 6.4 показано отличие магнитных свойств наночастиц от магнитных свойств массивных материалов. Установлено, что ферромагнетики переходят в суперпарамагнитное состояние в тех случаях, когда размер частиц становится менее 1...10 нм [7].

Таблица 6.4

**Магнитные свойства наночастиц и массивных материалов [7]**

Материал	Массивный материал	Наночастицы
Na, K, Rh, Pd	Парамагнетик	Ферромагнетик
Fe, Co, Ni, Gd, Tb	Ферромагнетик	Суперпарамагнетик
Cr	Антиферромагнетик	Нарушенный парамагнетик



## 6.5. Механические свойства

Применение наноструктурированных материалов для изготовления каких-либо деталей будет рациональным, если сами они обладают по сравнению с крупнозернистыми аналогами более высоким комплексом механических свойств. Учитывая достаточно высокую стоимость процессов перевода конструкционных материалов в наноструктурированное состояние, можно сделать вывод о том, что применение наноматериалов экономически рационально лишь в тех случаях, когда они обладают явно выраженными достоинствами по сравнению с традиционными конструкционными материалами, технология производства которых отработана и экономически эффективна. Для материалов конструкционного назначения механические свойства являются основными характеристиками. Это в полной мере относится и к наноструктурированным материалам. Широкое применение объемных металлических материалов с нанокристаллической структурой в настоящее время в значительной степени ограничено тем, что комплекс их механических свойств изучен достаточно слабо [10]. В литературе имеются скудные сведения о вязкости разрушения, ударной вязкости, усталостной трещиностойкости, коррозионной стойкости наноматериалов. В значительной степени это объясняется отсутствием промышленных технологий получения массивных изделий из материалов с однородной наноструктурой.

Проведение прочностных испытаний большинства наноматериалов представляет собой сложную задачу. Обусловлено это тем, что при использовании технологических процессов, обеспечивающих формирование наноструктуры, за редким исключением получают мелкие объекты. Соответственно из них могут быть изготовлены малоразмерные образцы. Испытательные образцы размеров, достаточных для определения значений предела текучести, предела прочности, относительного удлинения, можно получить с помощью технологии, основанной на интенсивной пластической деформации. Речь идет, в частности, о технологии равноканального углового прессования. В связи с отмеченными проблемами получения крупных образцов с нанокристаллической структурой специалистами проведены отдельные экспериментальные работы, в которых одновременно оценивался широкий комплекс их механических свойств.



Чаще всего в качестве параметра, характеризующего прочностные свойства наноматериалов, используют уровень твердости. Для оценки твердости малых образцов применяют наноинденторы, позволяющие оценивать свойства материала в условиях приложения весьма малых нагрузок (0,01 Н и менее) [2]. Несмотря на достаточно оптимистичные ожидания, касающиеся комплекса механических характеристик проектируемых наноструктурированных материалов, имеется много экспериментальных работ, на основании которых сделаны осторожные выводы и довольно сдержанные прогнозы. Основная проблема касается сочетания показателей прочности и пластичности (трещиностойкости) наноматериалов конструкционного назначения. Ожидаемого одновременного роста прочностных свойств и пластичности при многократном уменьшении размеров зерен на практике не произошло. Во многих работах отмечено существенное повышение твердости и прочности материалов при формировании в них наноструктуры и довольно значительное снижение показателей пластичности. Существуют экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что с ростом твердости наноструктурированных материалов снижается не только их пластичность, но и уровень прочностных свойств (рис. 6.6) [2, 152]. В качестве основной причины таких изменений уровня механических свойств называют увеличение степени дефектности при резком измельчении зеренной структуры. В частности, речь идет об образовании трещин, нивелирующих положительное влияние наноструктуры [2]. В первую очередь это касается создания наноструктуры методами, основанными на компактировании нанопорошков и на интенсивной пластической деформации.

Объяснение процессов пластической деформации и разрушения нанокристаллических материалов может быть связано с особенностями поведения в них дислокаций. При уменьшении размеров зерен в нанометровом диапазоне дислокации силами изображения могут выталкиваться на поверхность раздела [2]. В результате этого плотность дислокаций во внутризеренных объемах существенно уменьшается. Механизм пластической деформации, связанный с генерацией и движением дислокаций в зернах нанокристаллического размера, оказывается неработоспособным [3].

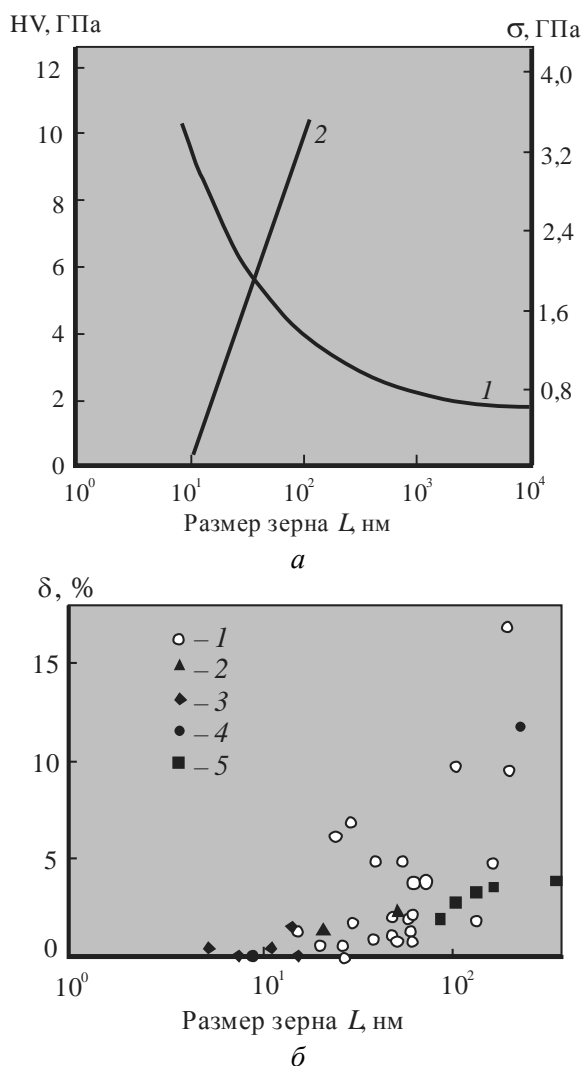


Рис. 6.6. Влияние размера зерен на свойства материалов [152]:

*a* – зависимость твердости 1 и прочности 2 железного компакта от размера зерен; *б* – зависимость относительного удлинения образца меди 1, серебра 2, палладия 3, сплава алюминия с цирконием 4, алюминия с титаном 5

Устранение дислокаций, являющихся «элементарными носителями пластической деформации», способствует проявлению меха-





низма хрупкого разрушения наноматериалов. Таким образом, отмеченный фактор – одна из часто обсуждаемых причин снижения показателей пластичности в наноструктурированных материалах. В то же время охрупчиванию наноматериалов способствуют остаточные напряжения высокого уровня, дефекты в виде пор и трещин, а также зернограницные сегрегации, образующиеся при реализации методов измельчения структуры. Проблема низкой пластичности является одной из наиболее актуальных для современной науки о наноструктурированных материалах. Специалистами было предпринято множество попыток ее решения. В качестве одного из способов повышения пластичности материалов, полученных с использованием интенсивной пластической деформации, предлагается получение «бимодальной» структуры, содержащей относительно крупные (микронные) зерна. Такой подход был реализован при обработке меди, цинка и алюминиевого сплава [3]. Кроме того, возможности повышения пластичности наноструктурированных материалов связывают с выделением в металлической матрице дисперсных частиц вторичных фаз, способных изменить характер распространения полос скольжения [153].

Третий путь решения отмеченной проблемы, предлагаемый Р.З. Валиевым, заключается в управлении типом границ зерен в наноструктурированной матрице [3]. В частности, обнаружено, что высокоугловые границы способствуют межзеренному проскальзыванию в деформируемых металлических материалах уже при комнатной температуре. Одним из путей воздействия на тонкое строение и механические свойства металлических материалов, подвергнутых интенсивной пластической деформации, является их последующая термическая обработка. Оптимизируя температуру отжига материалов, можно в значительной степени управлять комплексом прочностных свойств и пластичностью материалов. В частности, на примере титана было показано, что отжиг при 300 °C обеспечивает более высокий уровень свойств по сравнению с интенсивной пластической деформацией и нагревом до более высоких температур [154]. Особенности поведения нанокристаллических материалов в условиях растяжения на примере меди и титана отражены на рис. 6.7 [7].

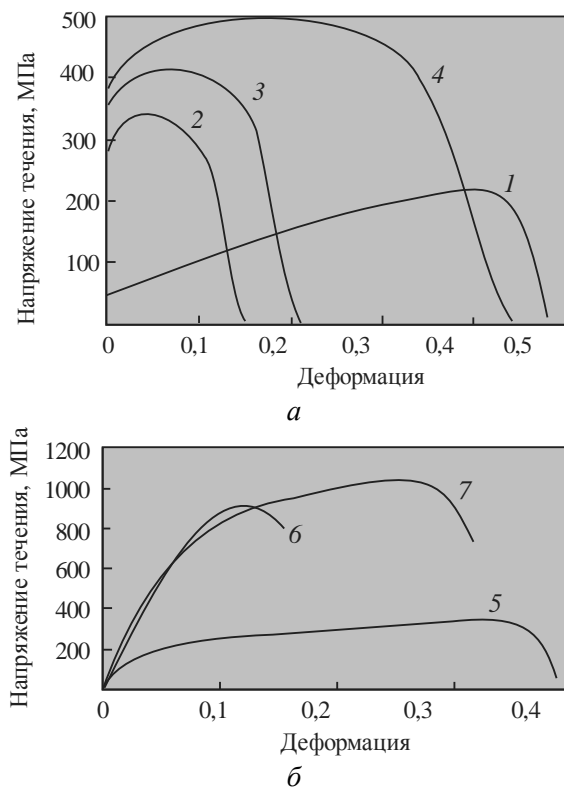


Рис. 6.7. Истинные кривые деформации для наноструктурных материалов (*а* – медь, *б* – титан) [7]:

*1* – медь в исходном состоянии, размер зерна ~30 мкм; *2* – медь после холодной прокатки; *3* – медь после равноканального углового прессования, размер зерна ~2; *4* – медь после равноканального углового прессования с числом проходов 16; *5* – титан в исходном состоянии, размер зерна ~20 мкм; *6* – титан после деформации кручением (на один оборот), деформация растяжением при 250 °С; *7* – титан после деформации кручением (на пять оборотов)

Представленные на рис. 6.7, *а* четыре кривые деформации чистой меди, находящейся в различных структурных состояниях, соответствуют разным степеням деформирования. Кривая *1* соответствует меди с размером зерна 30 мкм. Холодная пластическая деформация прокаткой приводит к повышению прочностных свойств



меди, но при этом значительно снижается пластичность (кривая 2). Кривая 3 соответствует медному образцу, дважды продеформированному по технологии равноканального углового прессования. Можно отметить, что после РКУП прочностные и пластические свойства по сравнению с холодной прокаткой в определенной степени возрастают. Если осуществить равноканальное угловое прессование с 16 проходами образцов через систему каналов, истинная кривая деформации 4 принципиально будет отличаться от кривых 2 и 3. Заметно возрастает не только уровень прочностных свойств, но и пластичность меди.

Подобные результаты были получены также и при исследовании образцов, изготовленных из чистого титана (99,98 %) (рис. 6.7, б) [7]. Кривая 5 на отмеченном рисунке соответствует исходному крупнокристаллическому (20 мкм) состоянию титана. Кривые 6 и 7 отражают поведение титана, деформированного кручением под высоким давлением. Количество оборотов было равным соответственно одному и пяти. Анализ кривой 6 свидетельствует о том, что после интенсивной пластической деформации кручением под давлением предел прочности чистого титана достигает 1000 МПа, что соответствует значениям, характерным для высокопрочных сплавов титана. При этом титан, находящийся в нанокристаллическом состоянии, обладает достаточно высоким уровнем пластичности [7]. В качестве перспективного пути улучшения комплекса свойств сплавов с наноструктурой обсуждается инициирование дополнительных механизмов упрочнения, в том числе твердорастворного и дисперсными выделениями вторых фаз. Такой подход предполагает сочетание метода ИПД с термомеханической обработкой сплавов [3]. Эффект от совместного действия интенсивной пластической деформации и последующей термической обработки был продемонстрирован на примере алюминиевого сплава 5083 [155, 156]. Комплексно обработанный материал показал по сравнению со сплавом после интенсивной пластической деформации почти двукратный прирост характеристик пластичности и трещиностойкости при сохранении уровня прочностных свойств.

Ожидание благоприятного влияния зеренной нанокристаллической структуры на комплекс механических свойств конструкционных и инструментальных материалов на рост вязкости разрушения, характеризующей уровень надежности материала, в большинстве



случаев не оправдалось. При исследовании ряда оксидов, нитридов и боридов, находящихся в нанокристаллическом состоянии, было установлено, что уменьшение размеров зерен не приводит к росту их трещиностойкости [2]. При испытании некоторых материалов обнаружен немонотонный характер зависимости вязкости разрушения от размеров зерен. Максимальный уровень трещиностойкости сплава Fe-Mo-Si-B с наноструктурой, сформированной кристаллизацией из аморфного состояния, соответствует величине зерна, равной 40...50 нм [2, 157]. С уменьшением размеров зерен вязкость разрушения материала снижается. Образцы для оксида циркония с добавкой 1...1,5 мольных процента оксида иттрия  $Y_2O_3$  имеют максимальный уровень трещиностойкости при размере кристаллитов 90...110 нм [158]. Известно, что механизмы разрушения металлических материалов тесно связаны с особенностями их строения на разных масштабных уровнях и комплексом механических свойств. Работ, посвященных изучению механизмов разрушения нанокристаллических материалов, немного. Исследования в этом направлении развиваются, чему способствует разработка современных растровых электронных микроскопов высокого разрешения. По данным Р.А. Андриевского, для образцов, находящихся в нанокристаллическом состоянии, характерно проявление интеркристаллитного механизма разрушения [2, 159]. Укрупнение элементов структуры активизирует транскристаллитный механизм разрушения нитрида титана, полученного спеканием ультрадисперсного порошка.

Специалисты полагают, что на прочностные свойства нанокристаллических материалов влияет не только размер зерна, но и другие факторы [7]. При нагружении этих материалов может изменяться механизм пластической деформации. В частности, характер пластического течения в наноструктурированных материалах зависит как от движения решеточных дислокаций, так и от процессов зернограничного проскальзывания [120].

Р.З. Валиев и И.В. Александров связывают уровень механических свойств нанокристаллических материалов, полученных методом интенсивной пластической деформации, не только с размерами зерен, но и с состоянием их границ [120]. Они считают, что в обычных нанокристаллических материалах система «зерно–граница зерна» находится в равновесном состоянии. В нанокристаллических материалах этого равновесия нет, поскольку границы зерен содержат



избыточное по отношению к объему зерна количество дефектов, например дислокаций. Интенсивная пластическая деформация способствует переходу внутризеренных дислокаций на границы зерен [7]. Результатом этого является изменение динамики колебаний атомов в приграничных областях, что, в свою очередь, изменяет модули упругости, температуру Кюри, Дебая и другие фундаментальные свойства материала. Комплекс механических свойств материалов с созданной в них наноструктурой определяется размерами зерна, пористостью, наличием сегрегаций по границам зерен, уровнем остаточных механических напряжений и текстурой [2]. На рис. 6.8 отражено влияние пористости нанокристаллического образца, полученного компактированием ультрадисперсного порошка TiN, на модуль Юнга  $E$  [2, 5]. Это влияние можно описать зависимостью

$$E = E_0(1 - b\theta), \quad (6.6)$$

где  $E_0$  – модуль Юнга беспористого материала;  $b$  – константа;  $\theta$  – пористость материала.

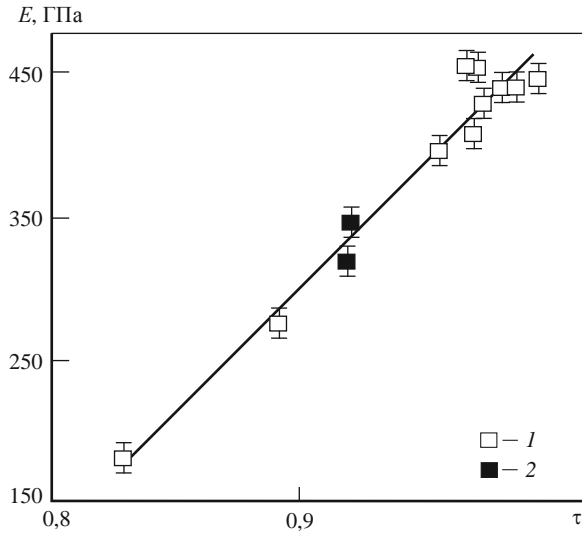


Рис. 6.8. Зависимость модуля Юнга  $E$  от относительной плотности нанокристаллических образцов, полученных компактированием частиц порошка TiN размером 80 нм (1) и 18 нм (2) [5]



Аналогичным образом пористость влияет и на твердость исследованного наноматериала. В табл. 6.5 приведены количественные данные, позволяющие оценить преимущества никелевой ленты с наноструктурой, сформированной методом электроосаждения [2].

Таблица 6.5

**Механические свойства обычной и наноструктурированной  
никелевой ленты при комнатной температуре  
(фирма «Ontario Hydro Technologies») [2]**

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

\* 108 циклов, испытания на воздухе.

\*\* В сухом воздухе.

По сравнению с крупнокристаллическим никелем указанный выше материал имеет более высокие значения предела текучести, предела прочности, твердости. Нанокристаллический материал характеризуется более низким коэффициентом трения и гораздо меньшим износом. Измельчение зеренной структуры никеля от 100 нм благоприятно отразилось и на его усталостной прочности. В то же время при переходе материала из крупнокристаллического в нанокристаллическое состояние снизилось относительное удлинение с 50 до 1 %. Поэтому экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что при формировании нанокристаллической структуры возрастают показатели пластичности материалов, являются скорее исключением, чем правилом.

Специалистами были проведены работы по получению наноструктурированных твердых сплавов, предназначенных для изго-



товления режущего инструмента с повышенным уровнем механических свойств [2]. Твердость таких материалов  $HV$  достигает уровня 22...24 ГПа при трещиностойкости  $K_{Ic} \sim 10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Отмечается возможность повышения сопротивления усталости материалов с наноструктурой [3, 160–162].

Высокий уровень прочностных свойств показали образцы, представляющие собой объекты в виде консолидированных фуллеренов. Твердость компактированных при 9...13 ГПа и 200...1600 °С фуллеренов достигает значений 100...300 ГПа [10]. Модуль объемной упругости полученных образцов выше, чем у кристаллов алмаза. Наиболее серьезные перспективы применения наноматериалов конструкционного назначения связывают с развитием технологии равноканального углового прессования. Основным достоинством конструкционных наноматериалов считается высокий уровень их твердости и прочностных свойств. По сравнению с обычными материалами прочностные характеристики металлических наноматериалов в 4...6 раз выше [163, 164]. В то же время находящиеся в высокопрочном состоянии наноматериалы являются достаточно хрупкими. Во многих случаях показатели их пластичности близки к нулевому уровню. По этой причине рекомендуется избегать эксплуатации охрупченных металлических наноматериалов в условиях действия растягивающих напряжений. С позиции обеспечения надежности конструкций предпочтительно применять анализируемые материалы при воздействии напряжений сжатия [2].

Значительные ожидания в области создания композиционных наноструктурированных материалов связаны с применением в качестве упрочняющей фазы углеродных нанотрубок [165]. Предполагается, что такого рода композиты могут обладать не только высокой прочностью, но и повышенным уровнем вязкости разрушения. Механизмы действия высокопрочных углеродных нанотрубок на процессы деформации и разрушения композиционных материалов показаны на рис. 6.9 [166].

На рис. 6.10 изображена поверхность трещины в композите, представляющем собой эпоксидную матрицу, упрочненную двухслойными углеродными нанотрубками [165]. Видно, как трубки скрепляют собой берега возникшей трещины.

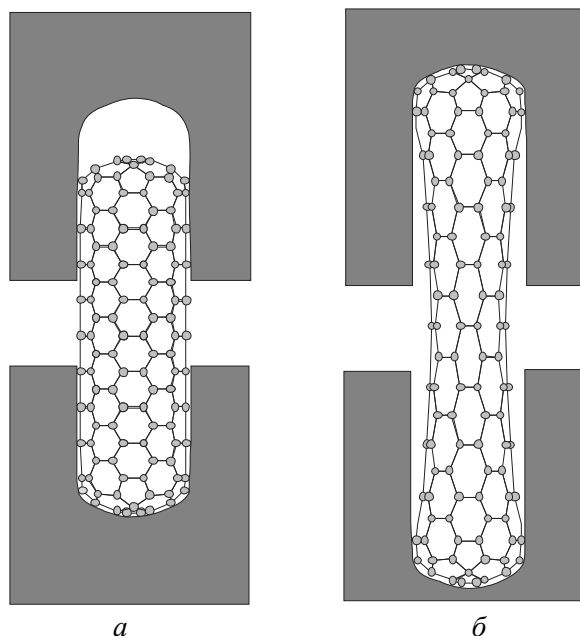


Рис. 6.9. Механизмы деформации композиционного материала, упрочненного углеродными нанотрубками [166]:

*a* – проскальзывание трубки относительно матрицы; *б* – удлинение нанотрубки с отслаиванием от матрицы

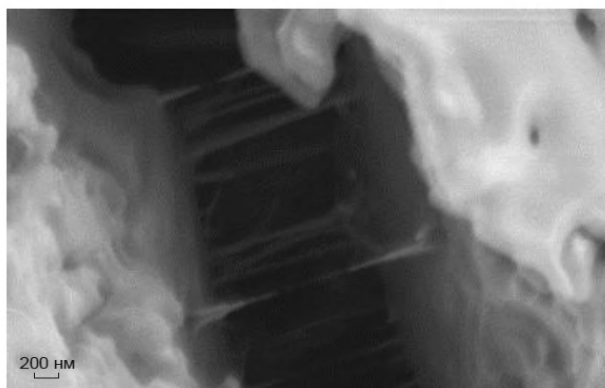


Рис. 6.10. Двухслойные углеродные нанотрубки, соединяющие берега трещины в композите, изготовленном на основе эпоксидной смолы [165]





### *Зависимость Холла–Петча при переходе материалов в наноструктурированное состояние*

Вопросы, связанные с целесообразностью уменьшения размеров зерен в металлических материалах, стали актуальными задолго до информационного бума, вызванного активным развитием наноматериаловедения. Особенно это касается конструкционных материалов, основной характеристикой которых является уровень механических свойств, в первую очередь прочностных. Хорошо известна зависимость Холла–Петча, связывающая прочностные свойства, в частности предел текучести металлических материалов  $\sigma_{02}$ , с размером зерна  $d$  [167]:

$$\sigma_{02} = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (6.7)$$

где  $\sigma_0$  – напряжение сопротивления движению дислокаций в сплаве без учета границ зерен (упрочнение за счет растворенных атомов, дисперсных фаз, дислокационных взаимодействий и др.);  $K$  – коэффициент, характеризующий условия, необходимые для генерирования дислокаций в соседних зернах.

В соответствии с представленной зависимостью предел текучести материала возрастает с уменьшением размера зерна. В очень большом количестве работ при исследовании различных материалов были получены результаты, которые хорошо описываются зависимостью Холла–Петча. Однако следует подчеркнуть, что речь идет об описании поведения металлических материалов, размер зерна которых составляет единицы микрометров и более. Отклонения от зависимости Холла–Петча были зафиксированы с появлением экспериментальных работ, в которых была получена структура с субмикронными размерами зерна, а также зеренная структура, соответствующая нанометровому диапазону.

Из-за значительных методических трудностей выполнены лишь единичные экспериментальные исследования по оценке прочностных свойств материалов с размером зерен менее 100 нм. Закон Холла–Петча для наноматериалов проверяется главным образом при измерении микротвердости миниатюрных образцов. Результаты проведенных исследований весьма противоречивы. Имеются экспериментальные данные, в соответствии с которыми уменьшение размеров зерен в нанометровом диапазоне приводит к разупрочнению материалов. Результаты некоторых исследований свидетельствуют о некотором росте прочностных свойств материалов, однако менее интенсивном по



сравнению с соотношением Холла–Петча [7]. Возможные типы зависимостей между пределом текучести и размером зерен в поликристаллических материалах схематически показаны на рис. 6.11 и 6.12 [168, 169]. При изучении меди было установлено, что отклонения от зависимости Холла–Петча имеют место при размерах зерен менее  $\sim 30 \dots 20$  нм. На никеле и никелевых сплавах, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, излом зависимости «твердость–размер зерна» соответствует величине  $d \sim 7 \dots 10$  нм (рис. 6.13).

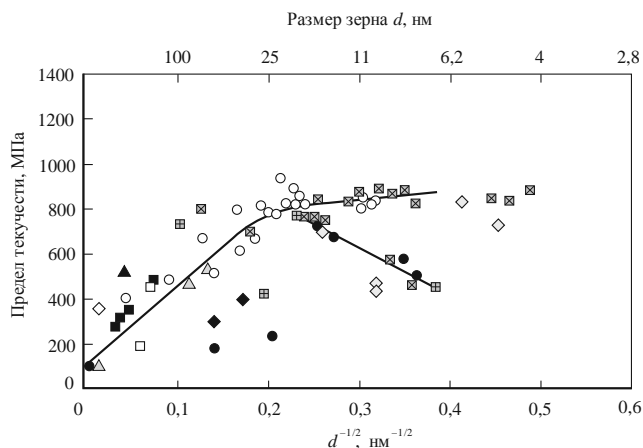


Рис. 6.11. Зависимость предела текучести меди от размера зерна [169]

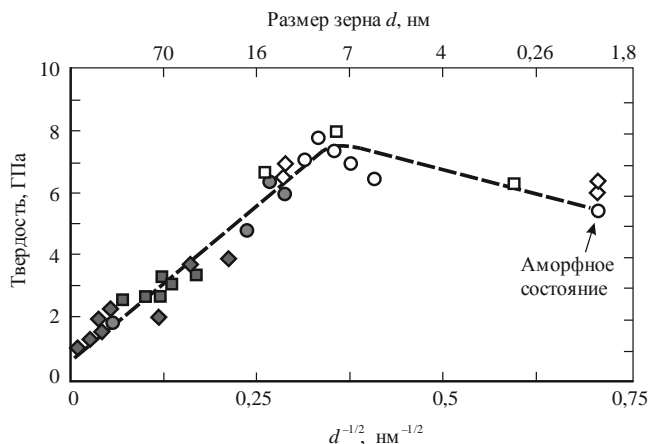


Рис. 6.12. Влияние размера зерна на твердость никеля и никелевых сплавов, полученных из аморфного состояния [168, 169]



Отклонения от закона Холла–Петча, наблюдаемые при снижении размеров зерен менее 30...50 нм, связывают с ростом негативного влияния на прочность границ и тройных стыков зерен [4]. Авторы работы [170], экспериментально обнаружившие эффект инверсии зависимости Холла–Петча, связали это явление с зернограничным проскальзыванием объемов материала при комнатных температурах. Отмечают, что в меди зернограничные процессы диффузии становятся значимыми с точки зрения деформации материала при размерах зерен менее 20 нм.

### *Ползучесть и зернограничное проскальзывание*

В связи с особенностями дислокационного строения нанокристаллических материалов специалисты особое внимание уделяют изучению механизмов их пластической деформации. В процессе электронно-микроскопических исследований было показано, что в наноматериалах, полученных по технологии интенсивной пластической деформации, реализуются механизмы сдвига и разворота.

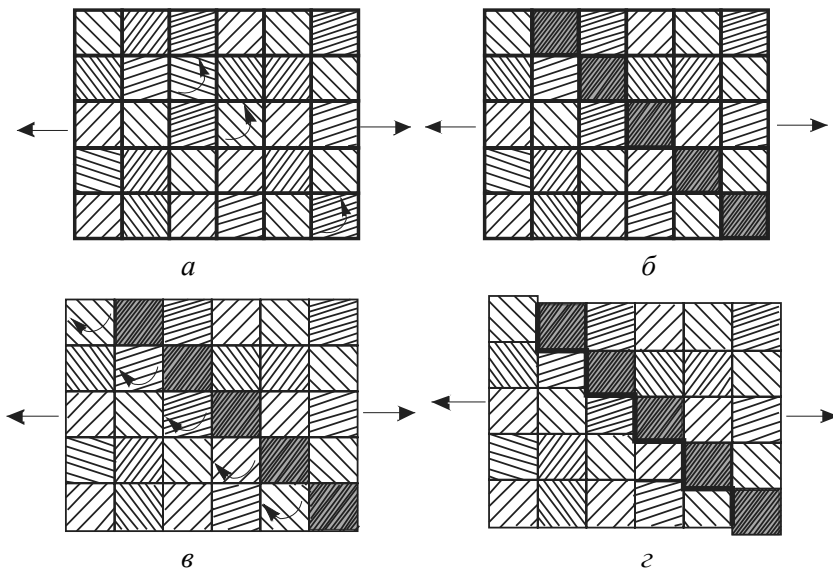


Рис. 6.13. Схема развития ротационных мод деформации (а, б) и возникновения мезоскопического сдвига (в, г); квадраты с разной штриховкой отвечают нанозернам с разной ориентацией [2, 171]



Механизм сдвига проявляется при размерах зерен, превышающих 70 нм. Механизм деформации, основанный на развороте зерен, формируется в структуре с размерами зерен менее 30 нм [2, 171]. Ротационный механизм пластической деформации был также зафиксирован Р.А. Андриевским и А.М. Глезером при изучении тонких пленок золота [172]. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что роль ротационных явлений в развитии пластической деформации с уменьшением размеров зерен нанокристаллических материалов возрастает [2]. Зерна при этом ведут себя как единое целое, подстраиваются друг под друга посредством согласованного разворота. Результатом таких структурных преобразований может быть мезоскопический сдвиг вдоль границ зерен близкой ориентации (рис. 6.13).

В связи с необходимостью разработки различного рода конструкций, работающих при повышенных температурах, изучается возможность использования для их изготовления разнообразных материалов. Были сделаны попытки оценить возможности разрабатываемых наноматериалов с целью изготовления из них объектов, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах. Следует подчеркнуть, что в общем случае делать благоприятные прогнозы по данному поводу особых оснований нет. Одним из требований, предъявляемых к высокотемпературным материалам, является стабильность структуры в течение длительного времени эксплуатации, определяющая низкий уровень ползучести. Наноструктурированные материалы, обладающие развитой поверхностью межзеренных границ, находятся в неравновесном, термодинамически неустойчивом состоянии. Повышение температуры, как известно, должно способствовать устранению отмеченной неравновесности, что, в свою очередь, означает преобразование исходной наноструктуры и формирование на ее месте новой структуры с меньшим уровнем свободной энергии. Специалисты отмечают, что интенсивная рекристаллизация наноматериалов, приводящая к укрупнению зеренной структуры, затрудняет однозначную оценку механизма их высокотемпературной деформации [2].

Оценить влияние наноструктуры на ползучесть материала, определяемую диффузионными процессами, можно с учетом того, что скорость такого рода ползучести обратно пропорциональна размеру зерна во второй степени (в соответствии с соотношением



Набарро–Херинга) или даже в третьей степени (в соответствии с соотношением Кобла) [2]. При реализации дислокационного механизма ползучести в наноматериалах скорость ползучести должна снижаться с уменьшением размеров зерен. В чистом виде механизмы диффузионной и дислокационной ползучести в наноматериалах не реализуются. Эти процессы обычно сочетаются с рекристаллизацией материала, приводящей к укрупнению зерен [2]. В работе Р.А. Андриевского и А.М. Глезера показано, что при высокотемпературных (800 °С) испытаниях оксида титана  $\text{TiO}_2$  при напряжении 40...50 МПа в течение 7...10 ч размер зерна в образце возрастал от 40 до 1000 нм. Таким образом, при испытаниях на ползучесть материал выходил из наноструктурного состояния. В отличие от крупнозернистых металлов, для которых основными механизмами пластической деформации являются скольжение дислокаций и двойникование, в наноструктурированных материалах могут протекать особые механизмы, например зернограничное проскальзывание [3]. Известно, что механизм зернограничного проскальзывания контролируется диффузионными процессами. В материалах с наноструктурой, полученных методами интенсивной пластической деформации, коэффициент диффузии на несколько порядков выше, чем в крупнокристаллических. Объясняется этот факт неравновесностью границ зерен [3]. Вероятно, с повышенной диффузионной активностью нанокристаллических материалов может быть связана возможность зернограничного проскальзывания при холодной деформации.

Процессы зернограничного проскальзывания и ползучести металлических материалов в значительной степени зависят от размеров зерен [6]. С переходом от крупнокристаллических к нанокристаллическим материалам скорость зернограничного проскальзывания возрастает. Увеличение протяженности границ зерен, связанное с уменьшением их размеров, инициирует процессы ползучести. При этом температура ползучести снижается [173]. Проведенные теоретические оценки свидетельствуют о перспективности наноструктурированных металлических материалов с позиции проявления эффекта низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности [7].



### Вопросы для самоконтроля

1. Изменяются ли фундаментальные свойства материалов при переходе их размеров в нанодиапазон? Если да, то какие из них?
2. Чем объяснить увеличение доли поверхностей раздела, межзеренных границ и тройных стыков в материале при уменьшении размеров зерна менее 1 мкм?
3. Какая связь между неравновесностью границ зерен в наноструктурированном материале и искажениями кристаллической решетки?
4. Какие границы наблюдаются между нанокристаллами в наноструктурированных материалах: малоугловые или высокоугловые?
5. Где выше плотность дислокаций в наноструктурированных материалах: в нанокристалле или на его границе?
6. В каких материалах диффузионные процессы проходят быстрее: в крупнозернистых или наноструктурированных?
7. Почему большинство наноструктурированных материалов является неравновесным?
8. Какие факторы способствуют повышению термической стабильности нанокристаллической структуры?
9. Почему электропроводность и теплопроводность наноструктурированных материалов понижается с уменьшением размера зерна?
10. Почему снижается модуль упругости материала с его переходом в наноструктурированное состояние?
11. Как изменяются прочность и твердость зерна металлического материала при переходе в наноразмерный диапазон?
12. Чем объясняется снижение пластичности материалов при переходе в наноструктурированное состояние?
13. Каким способом можно повысить вязкость разрушения материалов?
14. Чем объясняется эффект инверсии зависимости Холла–Петча при переходе зерен материала в наноразмерный диапазон?
15. Как сказывается на зернограницном проскальзывании переход от крупнокристаллического к нанокристаллическому состоянию?

## ГЛАВА 7

### УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

**У**глеродные наноматериалы заслуживают отдельного рассмотрения – это особый класс материалов, имеющих уникальные свойства. В последние годы активно развиваются целые отрасли производства, в основе которых лежат технологии, разработанные в результате изучения углеродных наноструктур и их практического применения. Основными типами такого рода структур, заслуживающих пристального внимания специалистов, являются нанотрубки и фуллерены. Эти образования, состоящие только из атомов углерода, представляют собой замкнутые, пустые внутри оболочки и могут быть объединены общим термином «углеродные каркасные структуры» [174].

В связи с этим появилось очень много публикаций по данной тематике. По мнению Ч. Пула и Ф. Оуэна, обусловлено это тем, что потенциальные возможности углеродных материалов, в частности нанотрубок, превосходят возможности любых других наноструктур.

#### 7.1. Фуллерены и углеродные луковичи

*Фуллерены*, представляющие собой семейство полых шарообразных молекул, состоящих из пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексаэдров), были открыты в 1985 г. Наиболее известную молекулу  $C_{60}$  первоначально назвали бакминстерфуллереном по имени архитектора Р. Бакминстера Фуллера, сконструировавшего и в 1954 г. запатентовавшего геодезический купол, состоящий из набора шести- и пятиугольников, строение которого было подобным этой молекуле [8]. Позднее в связи с некоторым неудобством произношения молекулу стали называть сокращенно – фуллерен.



Работы по открытию и изучению фуллеренов оказались для научного сообщества так значимы, что в 1996 г. их авторы были удостоены Нобелевской премии по химии. В настоящее время наблюдается научно-технический бум, связанный с изучением фуллеренов и родственных им каркасных структур.

Обсуждая фуллерены, обычно их связывают с двумя другими хорошо известными модификациями объектов на основе углерода – графитом и алмазом. Графит представляет собой мягкий, непрозрачный материал, который хорошо проводит электрический ток. Свойства графита обусловлены его атомной структурой, состоящей из слоев гексагональных сеток, слабо связанных между собой. Алмаз – самый твердый материал, имеет кубическую решетку. В отличие от графита алмаз прозрачен и является диэлектриком.

Молекула фуллерена  $C_{60}$ , имеющая эквивалентный диаметр 0,7 нм, построена из 20 правильных шестигранников и 12 пятиугольников. Совокупность отмеченных шести- и пятиугольников представляет собой закрытую сферу. Атомы углерода, расположенные в вершинах многоугольников, связаны с соседями одной короткой (0,1391 нм) и двумя длинными (0,1455 нм) связями. В центре молекулы имеется полость диаметром  $\sim 0,1$  нм, не занятая электронами. В ней могут располагаться чужеродные атомы. Молекула  $C_{60}$  обладает высокой симметрией [174].

Кроме молекулы  $C_{60}$  известны фуллерены и других типов. Описываются они символом  $C_n$ , где  $n$  соответствует числу атомов углерода, участвующих в построении фуллерена. Отмечают возможность образования фуллеренов  $C_{32}$ ,  $C_{44}\dots C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}\dots C_{240}$ ,  $C_{550}$  и др. [7]. К низшей форме фуллеренов относится молекула  $C_{20}$ , имеющая форму правильного додекаэдра и состоящая из 12 углеродных пятиугольников [174].

В полости шарообразного фуллерена могут размещаться атомы других элементов, выполняющих роль легирующих примесей. Фуллерены, содержащие легирующие примеси, называют эндоэдральными комплексами. Описываются они формулой  $M_mC_n$ , где  $M$  – чужеродный атом;  $m$  – число инкапсулированных атомов;  $n$  – число атомов углерода в оболочке фуллерена. Схематически такой комплекс представлен на рис. 7.1 [174]. Атом, изолированный внутри оболочки фуллерена, теряет свои индивидуальные хими-

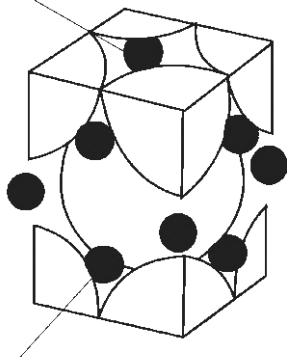




ческие свойства [4]. Таким образом, фуллерен может выполнять функцию своеобразного наноразмерного контейнера. Это обстоятельство может быть использовано при решении задач экологического характера. В том случае, если примесью являются металлы (Me), говорят об эндометаллофуллеренах.

Молекулы  $C_{60}$  могут объединяться и образуют гранецентрированную решетку. Молекулы  $C_{60}$  удерживаются в ГЦК-решетке слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Расстояние между центрами ближайших молекул составляет  $\sim 1$  нм. Получение монокристаллов  $C_{60}$  с ГЦК-решеткой возможно путем выпаривания раствора  $C_{60}$  в бензоле [8].

Октаэдрическая  
позиция



Тетраэдрическая  
позиция

Рис. 7.2. Элементарная ячейка кристаллической решетки фуллерена  $C_{60}$  (большие шары), легированного щелочными атомами (темные кружки) [8]

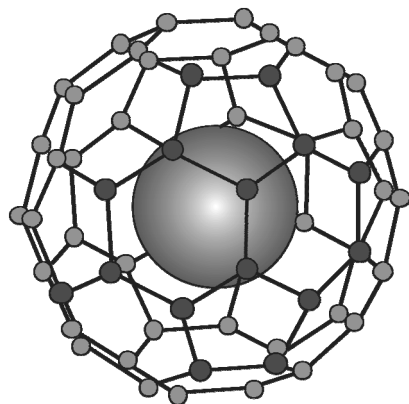


Рис. 7.1. Структура эндоэдрального комплекса с одним атомом в центре углеродного кластера [15]

Схема элементарной ячейки фуллерена, легированного атомами щелочного металла, например калия, представлена на рис. 7.2 [8]. Атомы калия располагаются в пустотах между сферическими молекулами. В отличие от кристалла  $C_{60}$ , обладающего диэлектрическими свойствами, соединение  $K_3C_{60}$  является проводником. Кристалл  $C_{60}$ , легированный калием, может находиться в сверхпроводящем состоянии при 18 К. При получении соединения  $CsRbC_{60}$  температура перехода в сверхпроводящее состояние может быть поднята до 33 К [8].



**Углеродные луковичи** являются одной из разновидностей фуллереноподобных структур [12]. Открыты эти объекты были в 1992 г. бразильским специалистом по электронной микроскопии Даниэлем Угарте благодаря счастливой случайности. Исследуя влияние электронного облучения на наночастицы, заполненные золотом и оксидами лантана, Д. Угарте обнаружил, что облучение приводит к вытеснению золота из углеродных частиц и способствует превращению многогранных образований в сферические [175].

Повторив эксперименты с облучением чистых углеродных нанообъектов, Д. Угарте установил, что под действием электронного пучка нанотрубки и наночастицы превращаются в сферы, состоящие, вероятно, из концентрических фуллеренов. Полученным таким образом структурам было дано наименование «углеродные луковичи» [176].

Структуры, подобные луковичам, ранее наблюдал Ииджима при исследовании углеродных пленок, полученных методом испарения [12, 177, 178]. Однако особого внимания этим структурам уделено не было. В ходе экспериментальных исследований было показано, что в условиях интенсивной обработки электронным пучком углеродные луковичи могут быть получены практически из всех форм углерода, в том числе и из алмаза [12, 179–181]. Специалистами было предложено несколько гипотез относительно структуры углеродных лукович и механизмов их образования. Общепринятого мнения по этому вопросу нет.

Экспериментально установлено, что центральная оболочка совершенной луковичи имеет диаметр  $0,7 \dots 1$  нм, близкий к диаметру молекулы фуллерена  $C_{60}$  [12]. Луковичи всегда обладают квазисферической формой. В соответствии с одним из подходов, развиваемым в частности Крото, луковича представляет собой ряд вложенных друг в друга фуллеренов [182]. Правдоподобной считают модель луковичи, состоящей из набора «магических» фуллеренов. Эти фуллерены состоят из  $N$  атомов углерода:

$$N = 60b^2, \quad (7.1)$$

где  $b$  – номер оболочки в углеродной луковиче.

Таким образом, в построении луковичи участвуют фуллерены типа  $C_{60}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{960}$ ,  $C_{1500}$  и т. д. Расстояние между соседними



оболочками в луковичах составляет  $\sim 0,34$  нм, что близко к расстоянию между атомными слоями в графите [12].

Кроме того, была предложена другая модель атомного устройства углеродных лукович, согласно которой в структуре фуллереновых оболочек имеются гептагоны и пентагоны. В соответствии с этой моделью луковича должна быть более совершенной (сферической), чем при использовании модели «совершенных фуллеренов».

Механизм образования углеродной луковичи, предложенный Угартэ [183], схематически отражен на рис. 7.3. На первом этапе происходит деградация слоистой структуры углеродной наночастицы. Этот процесс сопровождается исчезновением внутренней полости (рис. 7.3, *а*). При дальнейшем облучении происходит переформирование поверхностных слоев, частицы постепенно приобретают сферическую форму. Оболочки луковичи становятся все более концентрическими (рис. 7.3, *б*, *в*, *г*). Полагают, что процесс формирования оболочек развивается от внешних слоев к внутренним [12].

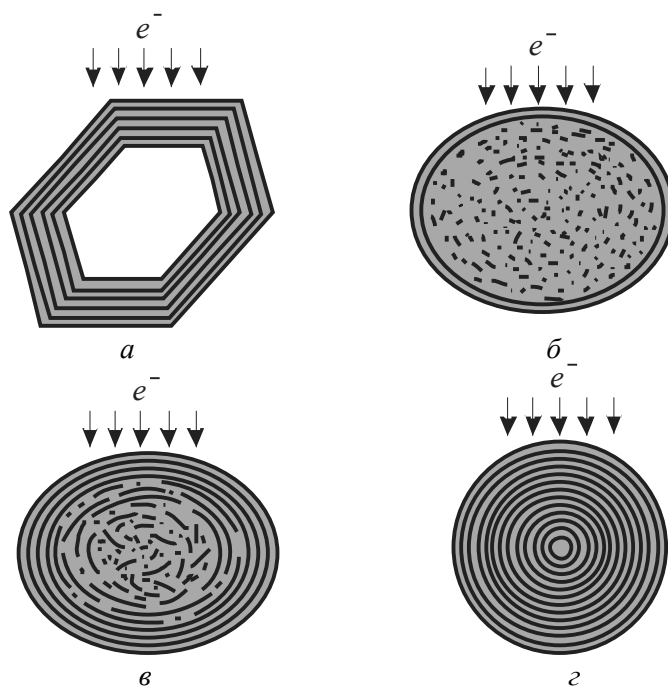


Рис. 7.3. Схематическое представление механизма образования углеродной луковичи из наночастицы, облучаемой пучком электронов (механизм «внутреннего эпитаксиального роста», предложенный Угартэ [183])

Характерной особенностью углеродных лукович является их нестабильность в отсутствие электронного облучения. Время их деградации вне облучения составляет от десяти минут до нескольких месяцев [12].

В работах Ф. Банхарта и П. Аджаяна [184–186] было показано, что нагрев углеродных лукович до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  при одновременной их обработке электронным лучом приводит к образованию внутри частиц объемов. Более эффективно этот процесс реализуется при ионном облучении лукович в ускорителе.

## 7.2. Углеродные нанотрубки и графены

В 1991 г. в продуктах электроискрового испарения графита были обнаружены нанотрубки [4]. Диаметр однослойных (одностенных) трубок составляет  $1\ldots 2\text{ нм}$ . Кроме однослойных различают нанотрубки двухслойные и многослойные. Конструктивно углеродные нанотрубки могут быть представлены в виде цилиндрически свернутой графеновой пленки (рис. 7.4). Внешний диаметр многослойных трубок достигает десятков нанометров, длина измеряется микрометрами. Эти каркасные структуры могут быть открытыми на концах и закрытыми половинками фуллеренов.

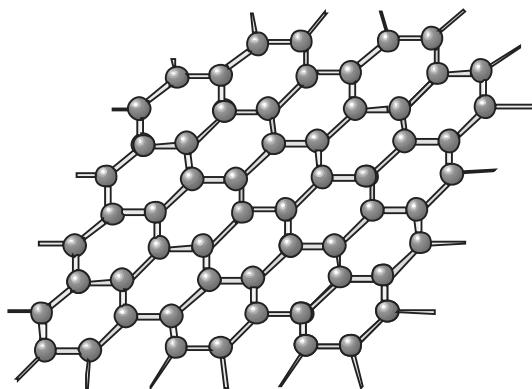


Рис. 7.4. Схема графеновой пленки [11]

Углеродные нанотрубки обладают высоким модулем упругости в осевом направлении. В частности, величина их модуля Юнга ( $1,5\ldots 1,8\text{ ТПа}$ ) почти на порядок больше, чем модуль Юнга стали ( $0,21\text{ ТПа}$ ) [8]. Оценку жесткости в радиальном направлении осу-



ществляли путем приложения силы зондом атомно-силового микроскопа по схеме, показанной на рис. 7.5 [11]. Работу выполнили специалисты университета Джорджии (США) и Исследовательского центра Уотсона IBM. Установлено, что в радиальном направлении трубки являются достаточно эластичными. При снижении диаметра нанотрубок их жесткость возрастает.

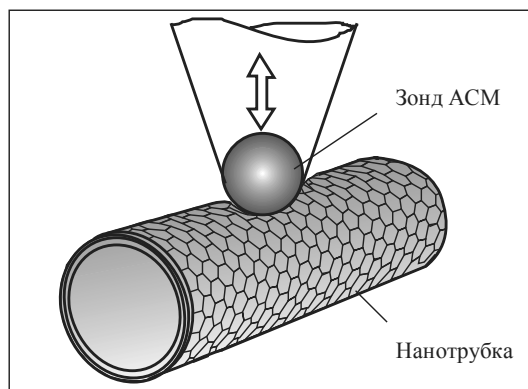


Рис. 7.5. Определение жесткости углеродных нанотрубок при использовании индентора атомно-силового микроскопа [11]

В области перегиба углеродной нанотрубки обычно не происходит ее разрыва. Схематически процесс трансформации изгибаемой нанотрубки показан на рис. 7.6 [12]. Полагают, что нанотрубки могут возвращаться в исходное состояние неповрежденными даже после значительных деформаций.

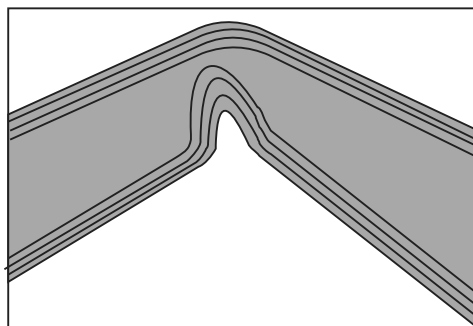


Рис. 7.6. Схематическое изображение перегнутых нанотрубок [12]



Предел прочности однослойных углеродных нанотрубок (~45 ГПа) намного выше предела прочности высокопрочных сталей (~2 ГПа). Прочность многослойных нанотрубок меньше, чем однослойных, тем не менее она также высока. Например, предел прочности нанотрубки диаметром 200 нм равен примерно 7 ГПа [8].

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются химически и термически стабильными молекулярными системами [12]. Отмечается, что они устойчивы, по крайней мере, до 2000 К.

Атомное строение углеродных нанотрубок обычно объясняют на примере мысленной процедуры сворачивания графитовой плоскости в цилиндр по различным схемам. В действительности же механизм сворачивания листа не реализуется [8].

### 7.2.1. Получение углеродных нанотрубок

Факт обнаружения углеродных нанотрубок приписывают Ииджиме [12, 187]. Исследуя сажу, образованную в установке дугового испарения, он выявил в основном продукты с аморфным строением. Однако в твердых осадках, сформированных на графитовых катодах, в 1991 г. были обнаружены длинные полые волокна. После работ Ииджимы начались массовые исследования углеродных нанотрубок. Признавая важность работ Ииджимы, следует отметить, что углеродные трубки наблюдали и ранее, однако их не признавали за новую форму углерода [12]. В частности, имеются данные о том, что нитеподобные углеродные структуры были зафиксированы еще в 1952 и 1953 гг.

Для синтеза углеродных нанотрубок разработано большое количество реакторов. Типичная схема установки дугового испарения содержит камеру, изготовленную из стали, оснащенную смотровым окном. Из реактора откачивается воздух, напускается гелий. Установлено, что давление гелия оказывает существенное влияние на выход углеродных нанотрубок. Наибольший эффект достигается при давлении гелия 500 Торр. Около 90 % массы анода в процессе синтеза оседает на катоде. Трубки растут пучками на торце катода. Пространство между пучками заполнено одиночными нанотрубками и неупорядоченными наночастицами [174]. Для изготовления фуллеренов  $C_{60}$  давление гелия в камере должно быть ниже 100 Торр.



Предпочтительной является схема с непрерывным потоком гелия (при его повышенном давлении). Electroдами являются графитовые стержни. Анод выполняется из более длинного стержня. Диаметр анода составляет ~6 мм, катода ~9 мм. Важным является охлаждение катода и анода. Напряжение между электродами обычно составляет 15...25 В, ток – от 50 до 10 А. Отмечается, что ток должен быть как можно более низким и обеспечивать поддержание стабильной плазмы. Electroды сближают друг с другом до тех пор, пока между ними не загорится дуга (рис. 7.7). В дальнейшем по мере сгорания стержней расстояние между ними поддерживается на уровне ~1 мм. Скорость сгорания графитового стержня составляет несколько миллиметров в минуту.

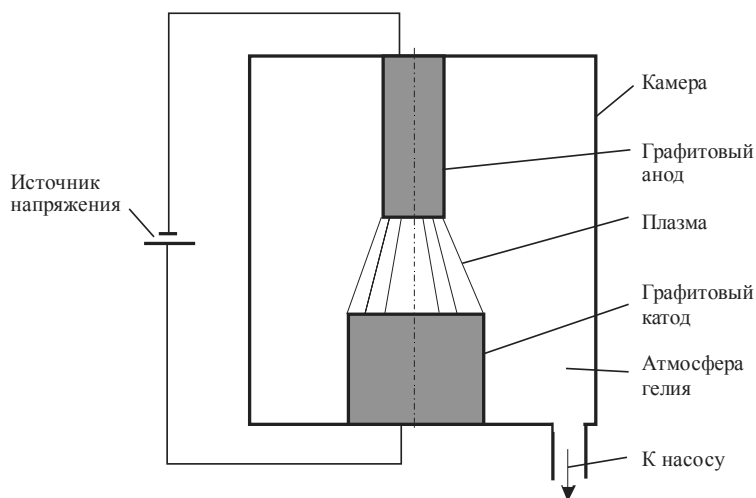


Рис. 7.7. Камера для реализации разрядно-дугового метода получения нанотрубок в атмосфере гелия [15]

Для образования однослойных нанотрубок используют катализаторы в виде кобальта, никеля или железа, располагаемые в центральной части положительного электрода [8]. В отсутствие катализаторов получают многослойные нанотрубки.

Разработаны и принципиально иные способы получения углеродных нанотрубок [12]. Л.А. Чернозатонским предложен метод испарения графита при его обработке электронным пучком в высоком вакууме. Осаждение углерода в виде нанотрубок происходит на подложке, например, из кварца.

В качестве наиболее предпочтительного способа образования углеродных нанотрубок в промышленном производстве лучшие перспективы имеет, вероятно, способ химического осаждения из паровой фазы. Схема получения наноуглеродных трубок, основанная на применении этого способа, представлена на рис. 7.8 [15]. Суть метода заключается в пропускании углеводородов, например ацетилен, этилена или метана, через кварцевую трубку, находящуюся в печи, нагретой до 700...1000 °С. Образование нанотрубок происходит в присутствии катализатора, функцию которого могут выполнять частицы железа.

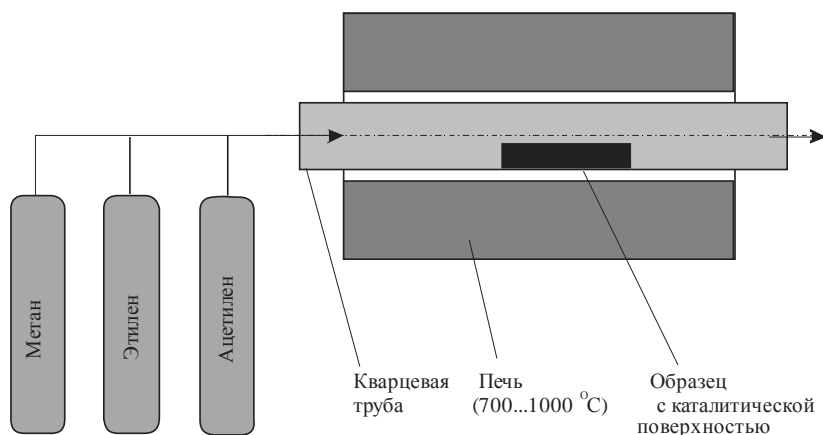


Рис. 7.8. Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом химического осаждения из пара [15]

Углеродные волокна могут быть выращены при разложении углеводородов на поверхности металлической частицы. Механизм роста каталитически полученных нанотрубок, предложенный Бейкером и Харрисом, представлен на рис. 7.9 [12]. На первом этапе углеводород разлагается на поверхности металлической частицы (рис. 7.9, а) с образованием углерода и водорода (рис. 7.9, б). Углерод диффузионным путем проникает сквозь частицу и формирует волокно (рис. 7.9, в, г).

Один из методов получения нанотрубок заключается в обработке графитовой мишени лучом импульсного лазера. На рис. 7.10 показана схема синтеза углеродных нанотрубок при лазерном испарении графитовой модели в печи [12]. Температура в печи поддер-





живается на уровне  $\sim 1200^\circ\text{C}$ . Гелий или аргон выполняют функцию транспортного газа. Конденсация нанотрубок осуществляется на медном коллекторе, охлаждаемом водой.

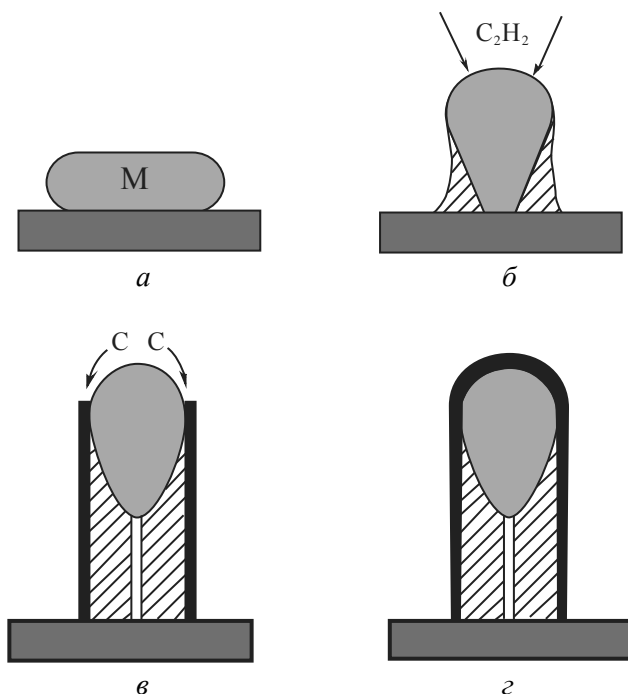


Рис. 7.9. Модель роста каталитических углеродных волокон, предложенная Бейкером и Харрисом [12]

При решении задач, связанных с практическим использованием углеродных нанотрубок, важным является освоение технологии, обеспечивающей их управляемый рост. Экспериментально показано, что решение этой задачи вполне реально. Процесс реализуется следующим образом. На кремниевом основании размещаются участки из оксида кремния, на которых происходит рост нанотрубок. Предварительно на этих участках методом литографии формируется рисунок, определяющий места начала роста нанотрубок. Особенности литографической обработки определяют также направление роста нанотрубок.

Есть возможность выращивать нанотрубки как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении (рис. 7.11) [15].

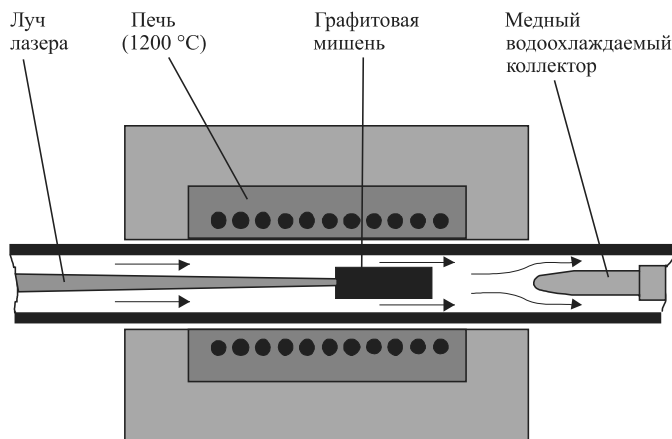


Рис. 7.10. Схема установки, использованной Смолли для синтеза однослойных углеродных нанотрубок [12]

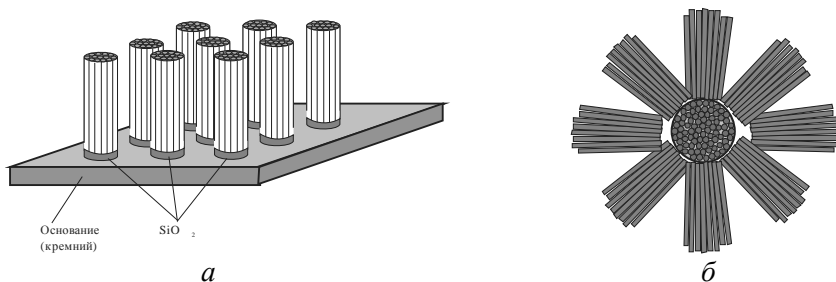


Рис. 7.11. Упорядоченный рост углеродных нанотрубок [15]:

*а* – схема получения колонн из вертикально упорядоченных блоков многостенных нанотрубок; *б* – схема ориентированного выделения вертикальных и горизонтальных рядов нанотрубок

Синтез углеродных нанотрубок происходит путем осаждения углерода из пара в присутствии катализатора в виде газовой фазы. Функцию катализатора выполняет смесь ксилола и ферроцена ( $\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ). Катализатор концентрируется в канавках оксида кремния, на поверхности которых впоследствии вырастают нанотрубки.

Отдельные нанотрубки, как было показано выше, обладают высоким уровнем механических свойств. Однако недостаток этих объектов заключается в трудности их использования в качестве материалов конструкционного назначения. В этой связи возникает задача, связанная с получением массивных конгломератов, состоящих



из множества отдельных нанотрубок. К настоящему времени накоплены экспериментальные данные о получении нитей, состоящих из одностенных нанотрубок. Длина нитей достигает десятков сантиметров, диаметр – сотен микрометров [174].

Получение длинных нитей стало возможным путем применения метода осаждения углерода из пара пиролизом н-гексана в вертикальной печи. Эффективный синтез длинных углеродных нитей происходит при использовании в качестве газа-носителя водорода. Выход одностенных нанотрубок при этом достигает 0,5 г/ч. Образующиеся нанотрубки самопроизвольно собираются в нити. Анализ полученных таким образом нитей свидетельствует о том, что они содержат гораздо большее количество дефектов по сравнению с индивидуальными одностенными нанотрубками. По этой причине модуль Юнга углеродных нитей на порядок меньше.

Углеродные нанотрубки могут иметь различный диаметр. Особый интерес у специалистов вызывают тонкие нанотрубки. Предполагается, что они могут обладать особыми свойствами. В то же время имеются ограничения, препятствующие созданию нанотрубок малого диаметра. С уменьшением диаметра возрастает энергия стерических напряжений [188, 189].

### 7.2.2. Строение графена и углеродных нанотрубок

Однослойные углеродные нанотрубки были синтезированы в 1993 г. По своему строению они ближе к «идеальным» нанотрубкам. С боковых сторон однослойные трубки часто закрыты «шапками», содержащими пентагональные углеродные кольца. Однослойные углеродные нанотрубки имеют строение типа «зигзаг» и кресельное строение.

Углеродная нанотрубка может быть представлена в виде цилиндра, полученного путем сворачивания ленты, в которой атомы расположены в узлах шестиугольников. При исследовании реальных нанотрубок были обнаружены различные варианты расположения гексагональной сетки по отношению к продольной оси трубки. При том, что характер расположения атомов определяет свойства нанотрубок, важным представляется количественное описание возможных вариантов упаковки. Ниже дан пример построения структурной модели нанотрубки «11, 7», приведенный П.Н. Дьячковым [15].

Для построения модели нанотрубки необходимо рассмотреть идеальный графитовый слой, представляющий совокупность атомов



углерода, расположенных в узлах сетки, которая состоит из множества правильных шестиугольников (рис. 7.12). В пределах данного слоя проведем вектор  $C(na_1, ma_2)$ .  $a_1$  и  $a_2$  представляют собой базисные векторы, а  $n$  и  $m$  – целые числа. Перпендикулярно отложенному вектору  $C$  через точки его начала и конца проведем прямые линии  $L$  и  $L'$ . Вдоль этих линий вырежем бесконечную ленту, которую свернем в цилиндр таким образом чтобы прямые  $L$  и  $L'$  совместились. В полученном цилиндре линия  $L$  будет являться образующей. Длина окружности полученной трубки равна модулю отложенного на графитовом листе вектора  $C$ . Таким образом была построена структурная модель нанотрубки, описываемой индексами  $(n, m)$ . При сворачивании данной трубки на ее поверхности не образуется швов.

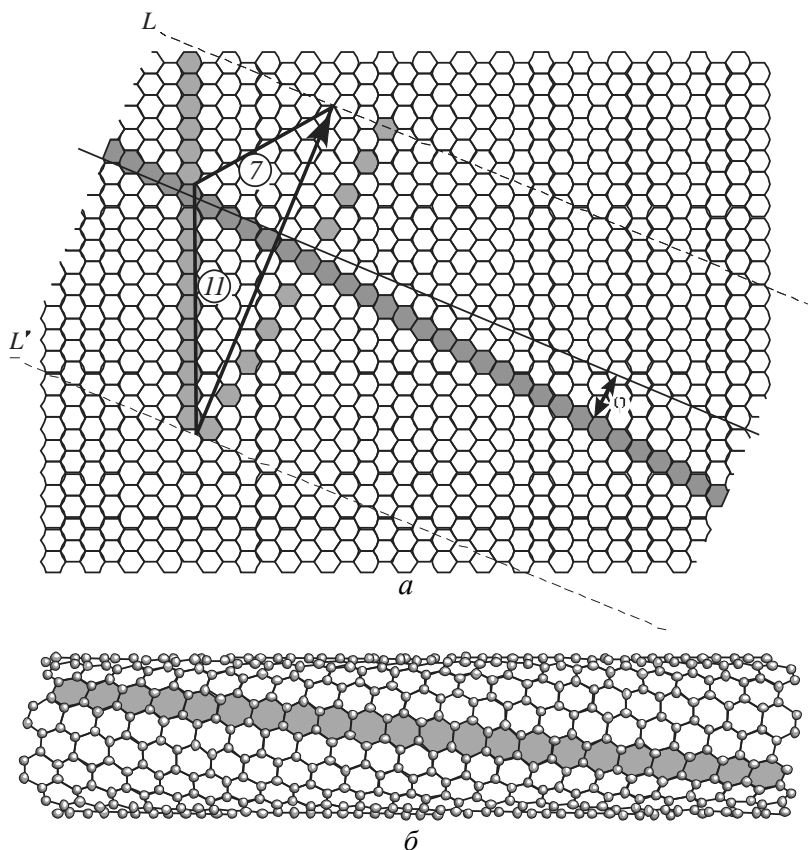


Рис. 7.12. Построение структурной модели нанотрубки [15]:

$a$  – графитовый слой и лента  $(11, 7)$ ;  $b$  – нанотрубка  $(11, 7)$



Нанотрубки, обладающие винтовой осью симметрии, являются хиральными [15]. В тех случаях, если углеродные шестиугольники ориентированы параллельно и перпендикулярно оси цилиндра, нанотрубки являются нехиральными. Обозначаются они  $(n, 0)$  и  $(n, n)$  соответственно. Нанотрубки, имеющие индексы  $(n, 0)$ , называют трубками типа «зигзаг», а нанотрубки  $(n, n)$  – трубками типа «кресло». Такие названия они получили по внешнему виду поперечного среза (рис. 7.13).

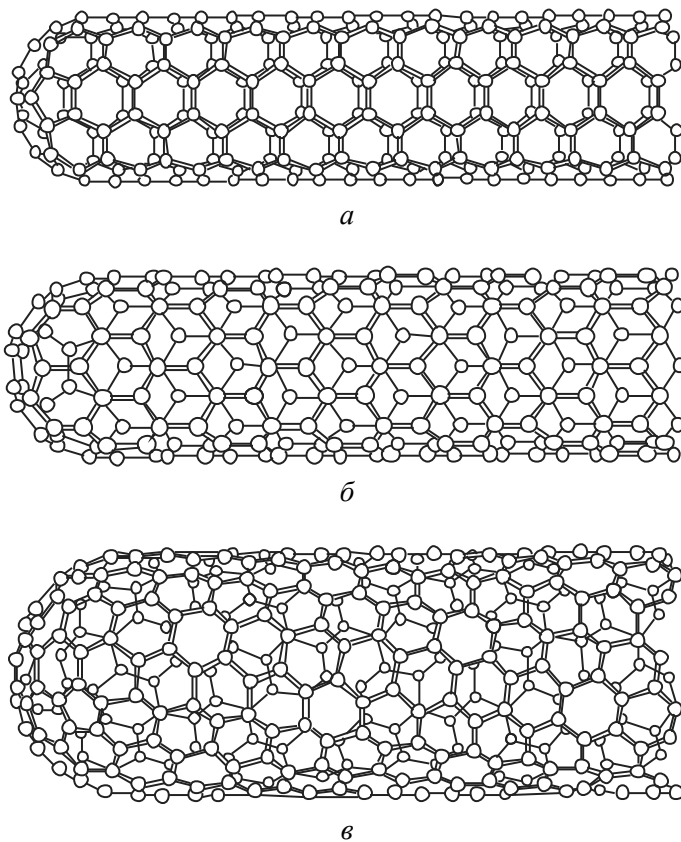


Рис. 7.13. Схематическое изображение возможных структур углеродных нанотрубок [8]:

*a* – кресельная структура; *б* – зигзагообразная структура;  
*в* – хиральная структура

Индексы хиральности ( $n$ ,  $m$ ) однозначно определяют структуру углеродных нанотрубок [15]. Диаметр нанотрубки  $d$  связан с индексами  $n$  и  $m$  следующим образом:

$$d = \frac{d_0 \sqrt{3}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (7.2)$$

где  $d_0$  – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости ( $d_0 = 0,142$  нм). Минимальным диаметром обладает нанотрубка с индексами (2, 0), экспериментально обнаруженная в 2004 г.

Имеются две модели тонкого строения многослойных трубок. Одна из них предполагает устройство по принципу вложенных одна в другую трубок (конструкция матрешки), другая – геометрию спирали («швейцарского рулета»). Схематически они показаны на рис. 7.14, *а*, *б*. В то же время Амелинсом предложена промежуточная модель, допускающая наличие как концентрических слоев, так и свитковой структуры (рис. 7.14, *в*). Одинаковое количество слоев наблюдается при проведении трансмиссионных электронно-микроскопических исследований, что подтверждает гипотезу о матрешечной модели устройства трубок. Об этом же свидетельствуют внутренние шапки, наблюдаемые в многослойных трубках. Схематически многослойная трубка с внутренними шапками показана на рис. 7.15 [12].

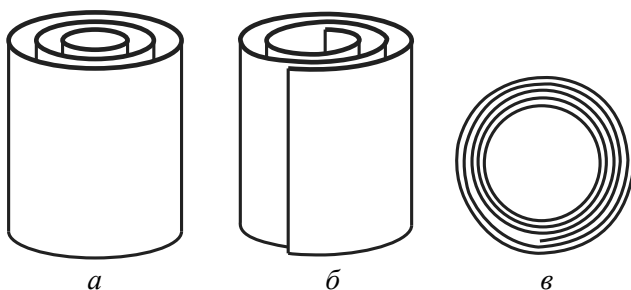


Рис. 7.14. Схематическое представление моделей многослойных нанотрубок в виде матрешки (*а*), «швейцарского рулета» (*б*) и модели смешанного вида (*в*) [12]

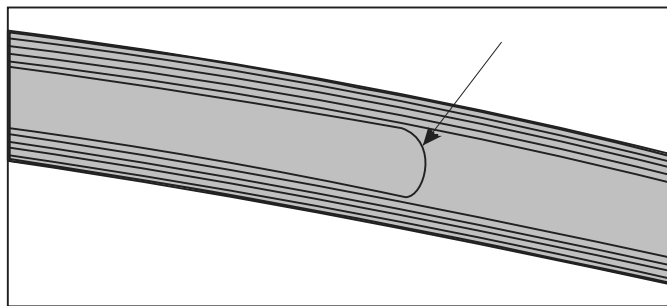


Рис. 7.15. Схема строения многослойной нанотрубки с внутренней шапкой (шапка отмечена штриховкой) [12]

На начальных этапах исследования нанотрубок предполагалось, что они обладают совершенной структурой. Однако проведенные исследования показали наличие различных отклонений от предполагаемой архитектуры наноуглеродных труб. Многие трубы в поперечном сечении являются некруглыми, в слоях многослойных труб имеются разрывы.

Идеальная цилиндрическая нанотрубка состоит из правильных шестиугольников. Если же в пределах гексагональной сетки образуются дефекты в виде пяти- или семиугольников, наблюдаются отклонения от цилиндрической формы. Присутствие пятиугольников приводит к формированию выпуклых зон на нанотрубках, а присутствие семиугольников – вогнутых зон [15, 190, 191]. Образование спиралевидных и изогнутых нанотрубок объясняют образованием подобного рода дефектов.

Углеродные нанотрубки могут иметь сложное строение как в центральной зоне, так и по бокам, т. е. в области шапок. Отмечается, что трубки диаметром более 1 нм могут быть закрыты с боков огромным количеством разных способов. В большинстве случаев шапки нанотрубок несимметричны. В то же время встречаются и высокосимметричные шапки. Чаще многослойные наноуглеродные трубы закрыты шапками, имеющими форму асимметричного конуса. Иногда встречаются трубы, закрытые шапками «клювообразной» морфологии (рис. 7.16). Клювообразное строение может быть обеспечено тем, что в зоне *A* образуется пентагон, а в зоне *B* – гептагон [12].

Экспериментально были обнаружены различные типы разветвленных структур. В работе [12] описаны трубки L-, Y- и T-образной

формы. С использованием метода атомной силовой микроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии были обнаружены построения в виде наноразмерных обручей, т. е. построения тороидальной формы. Предполагается, что образование такого рода структур связано с соединением передней и задней частей трубки.

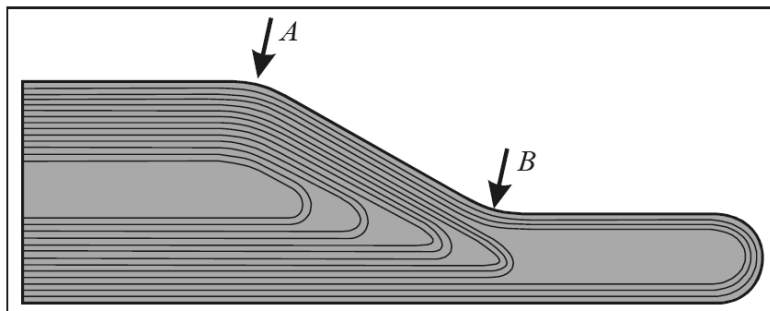


Рис. 7.16. Схема нанотрубной шапки клювообразной формы:

*A* – зона с пентагональными углеродными построениями; *B* – зона с гептагональными углеродными построениями (построено на основе электронно-микроскопического снимка Ииджимы с соавторами [12])

Кольца (торы) могут быть получены естественным путем в процессе синтеза углеродных нанотрубок, а также путем дополнительной обработки уже сформированных нанотрубок. Для образования колец предложена химическая обработка, состоящая из нескольких этапов [15, 192]. Задача первого этапа заключается в разделении нанотрубок на короткие фрагменты. Для этого используют обработку ультразвуком, а также концентрированными азотной и серной кислотами. Разделение трубок происходит в местах наличия дефектов их строения. В результате первого этапа обработки образуются отрезки нанотрубок с открытыми с обеих сторон концами.

На втором этапе сформированные отрезки подвергают мягкому травлению в смеси серной кислоты и перекиси водорода. В результате этой обработки на концах нанотрубок образуются кислородсодержащие группы. Предполагаемая схема преобразований нанотрубок в углеродные кольца представлена на рис. 7.17 [15]. Замыкание колец происходит путем реакции продуктов предварительного травления с дициклогексилкорбодиимидом [15]. Таким образом, были сформированы кольцевые структуры, средний диаметр которых составляет ~540 нм.



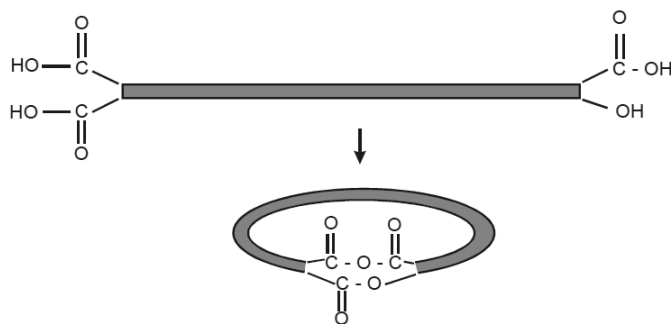


Рис. 7.17. Предполагаемая схема образования колец из углеродных нанотрубок [15]

Одно из направлений исследований углеродных каркасных структур связано с заполнением внутренних объемов фуллеренов и углеродных нанотрубок. Экспериментально удалось зафиксировать углеродные нанотрубки, заполненные фуллеренами, содержащими, в свою очередь, атомы гадолиния. Такая сложная структура описывается символом  $\text{Gd}@\text{C}_{60}@\text{SWNT}$ . Этот символ следует понимать как атом Gd, расположенный (@) внутри молекулы  $\text{C}_{60}$ , находящейся (@) внутри однослойной нанотрубки SWNT (single wall nanotube) [15].

Специалистами экспериментально было обнаружено множество отклонений в строении многослойных трубок от идеальной структуры. Схематически эти отклонения представлены на рис. 7.18 и 7.19 [12]. На рис. 7.19 показано деление многослойных труб на отсеки, которые препятствуют заполнению трубы чужеродными материалами. На рис. 7.18 показано, что между отдельными слоями могут существовать разрывы (пустоты). Экспериментально установлено, что трубки могут быть изогнутыми и иметь форму локтевого сустава (рис. 7.20).

Анализ результатов электронно-микроскопических исследований, выполненных в различных лабораториях, свидетельствует о том, что реальные углеродные построения отличаются разнообразием форм. Имеются экспериментальные данные о том, что в углеродных образцах, приготовленных путем пиролиза углеводородов, содержатся наноразмерные построения в виде конических графитовых построений [12].

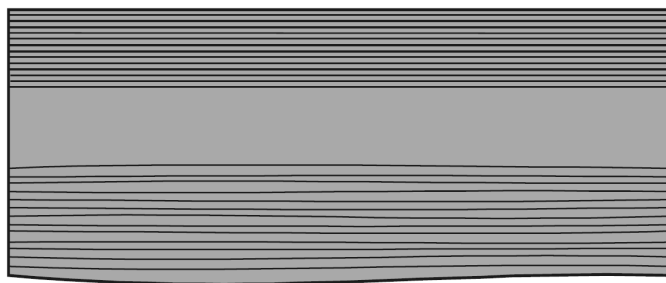


Рис. 7.18. Схема многослойной углеродной нанотрубки с дефектом строения, заключающемся в разном расстоянии между слоями [12]

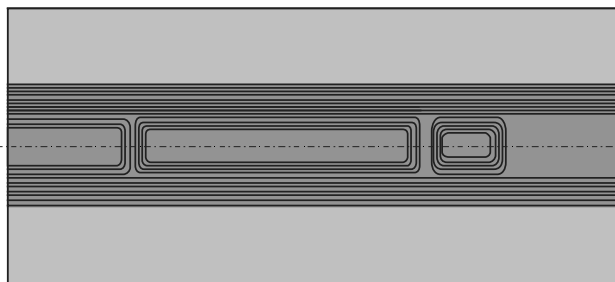


Рис. 7.19. Схема строения многослойной трубки с внутренними отсеками [12]

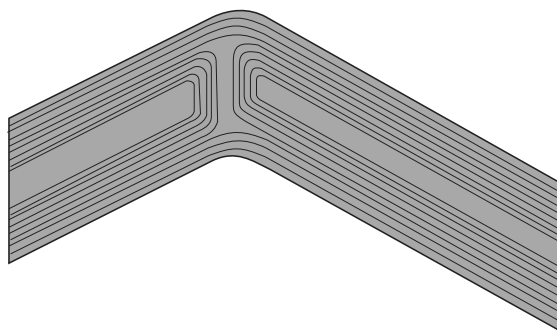


Рис. 7.20. Схема локтевого соединения двух многослойных углеродных нанотрубок [12]



### 7.2.3. Углеродная наноэлектроника

По мнению П. Харриса, исследования, связанные с оценкой электронных свойств углеродных нанотрубок, развиваются наиболее интенсивно [12]. Предполагается, что именно в этом направлении могут быть достигнуты наиболее важные результаты по применению нанотрубок. В частности, важнейшим достижением считается выявление резкой зависимости электронных свойств трубок от их структуры. Эта зависимость была предсказана теоретически и подтверждена экспериментально. Установлено, что электросопротивление нанотрубок изменяется в широких пределах: от  $\sim 10^{-6}$  Ом · см (для металлов) до  $\sim 10^{-1}$  Ом · см (характерно для полупроводников) [2]. Определяются эти значения углом свертывания нанотрубок. Расчетным путем еще в 1992 г. было показано, что высокой (металлической) проводимостью должны обладать те нанотрубки, для которых разность индексов хиральности ( $n - m$ ) кратна трем. Остальные нанотрубки должны быть полупроводниками [15, 193–195].

В связи с миниатюрностью нанотрубок определить экспериментально их электропроводность очень сложно. На практике для решения этой задачи были использованы две схемы измерений. Одна из них была реализована с применением сканирующего туннельного микроскопа. С помощью острия микроскопа удается подцепить одну из нанотрубок и вытянуть ее из массива [15, 196]. Выделенная таким образом нанотрубка удерживается на острие силами Ван-дер-Ваальса. Прикладывая к подложке и острию напряжение, можно измерить ток, протекающий через нанотрубку. Более точной является четырехзондовая схема измерений (рис. 7.21) [197]. Два внешних электрода служат для подвода напряжения к объекту. Вторая пара электродов (внутренних) необходима для проведения измерений протекающего по нанотрубке тока.

Результаты исследований электрических и магнитных свойств углеродных нанотрубок свидетельствуют о проявлении квантовой природы переноса электрического заряда в них. С. Франк с соавторами провели тонкие исследования переноса электронов в нанотрубках. Для этого была использована схема, показанная на рис. 7.22 [15, 198]. Углеродную нанотрубку погружали в жидкий металл и измеряли проходящий через нее электрический ток. Количество погружений достигало 1000. Экспериментально было установлено, что при



контакте нанотрубки с жидким металлом (ртутью) проводимость в анализируемой электрической цепи скачкообразно возрастает на величину, соответствующую кванту проводимости  $G_0$  [15]:

$$G_0 = 2e^2 / h. \quad (7.3)$$

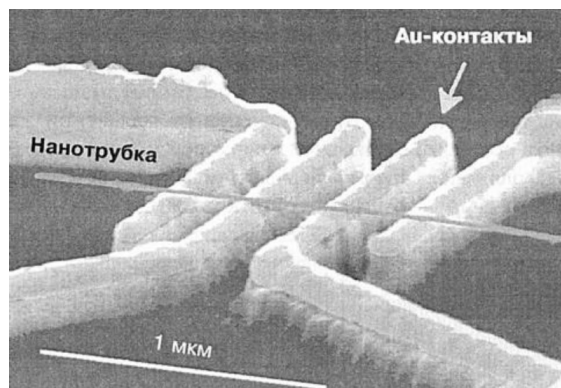


Рис. 7.21. Нанотрубка в контакте с четырьмя электродами для измерения электрических свойств четырехзондовым методом [15]

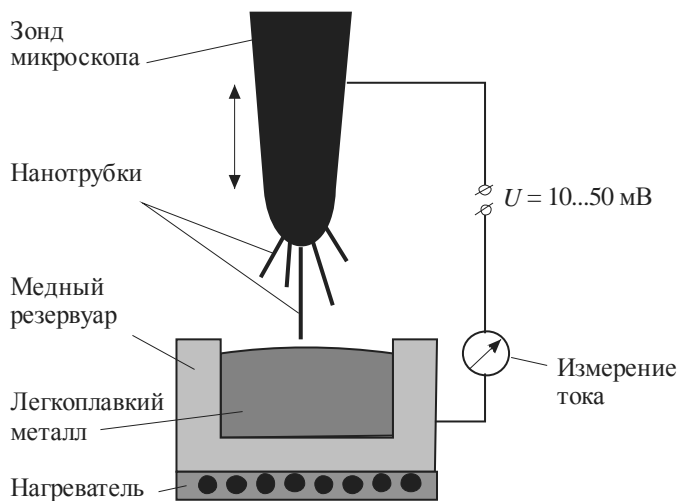


Рис. 7.22. Схема для определения электрической проводимости углеродных нанотрубок погружением их в жидкий металл [15, 198]



На рис. 7.23, *а* показаны результаты измерения проводимости для двух последовательных погружений нанотрубки в жидкую ртуть. Если в контакт вступают новые дополнительные трубки, проводимость электрической цепи возрастает скачкообразно (рис. 7.23, *б*). Результаты проведенных исследований свидетельствуют о баллистическом характере переноса электронов в нанотрубках без их рассеяния и потерь энергии [15]. В отличие от обычных проводов проводимость углеродных нанотрубок не зависит ни от их длины, ни от диаметра и равна кванту проводимости.

Эксперименты, проведенные на трубках, обладающих различным строением, свидетельствуют об их поведении по типу квантовой проволоки. В итоге появились многочисленные предложения об использовании углеродных нанотрубок в качестве перспективных элементов наноэлектроники. Важнейшая проблема, препятствующая созданию реальных приборов с применением нанотрубок, заключается в манипулировании множеством этих мелких объектов. Для соответствующего ориентирования и расположения нанотрубок с высокой точностью на подложке необходимы особые технологии. В настоящее время прилагаются значительные усилия по разработке этих технологий.

При построении нанотрубок из повторяющихся правильных шестиугольников образуются прямые цилиндры. В случае локальной замены шестиугольников на пяти и семиугольники трубка получается дефектной, она изгибается, как показано на рис. 7.24 [15]. Это в свою очередь может вызвать изменение проводимости трубки. Левая часть трубки, изображенная на рис. 7.24, *а*, обладает металлической проводимостью, так как она имеет упаковку атомов углерода типа «кресло» (5, 5). Правая часть трубки является полупроводником (упаковка «зигзаг» (10, 0)). В таком изогнутом углеродном каркасе ток может протекать только в одном направлении. Это позволяет применять нанотрубки с изгибом для создания выпрямляющих диодов. Схема выпрямляющего диода на изогнутой нанотрубке показана на рис. 7.25 [15].

Результаты структурного моделирования показывают, что выпрямляющий диод может быть получен и на прямой нанотрубке. Однако в этом случае необходимо срастить через систему чередующихся семи- и пятиугольников два отрезка, имеющих структуру



«кресло» и «зигзаг». Схема такой нанотрубки изображена на рис. 7.26 [15, 199].

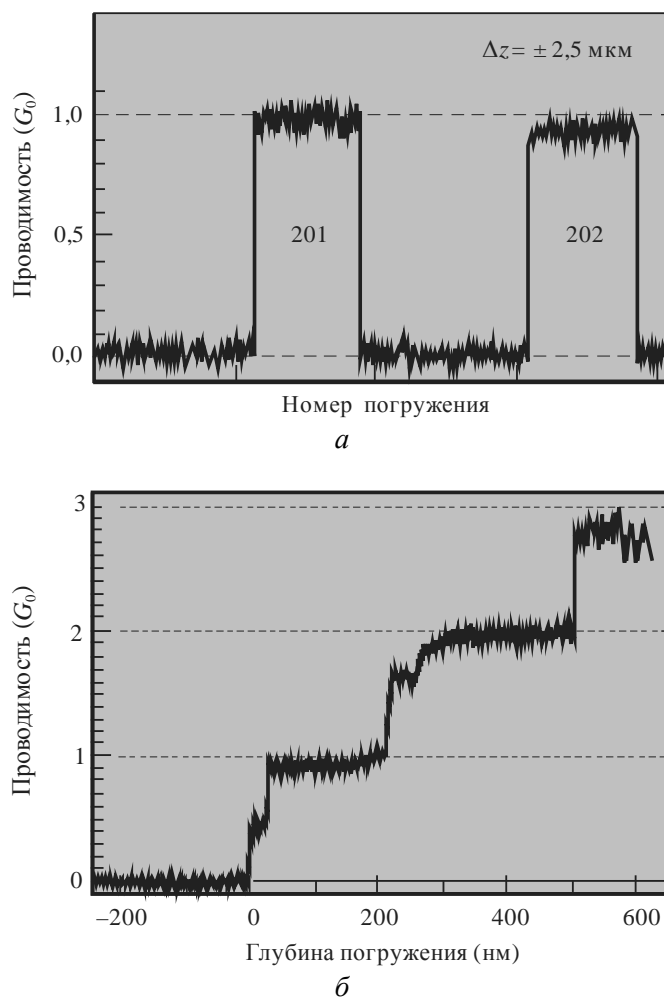


Рис. 7.23. Зависимость проводимости нанотрубки от времени для двух последовательных нагружений (201, 202) при возвратно-поступательном движении нанотрубки с погружением в жидкую ртуть на глубину до 2,5 мкм; каждый скачок проводимости на величину  $G_0$  указывает на то, что еще одна нанотрубка погрузилась в металл [198]

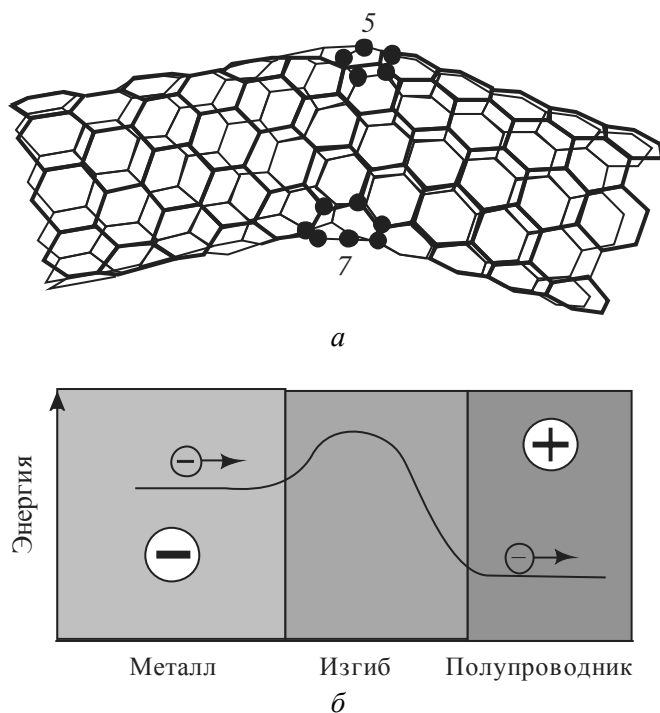
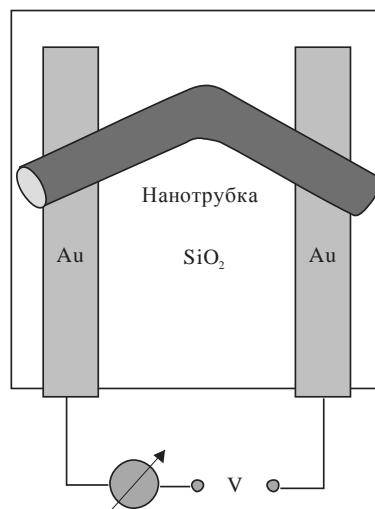


Рис. 7.24. Влияние дефекта «семиугольник–пятиугольник» на геометрию нанотрубки (а) и энергию подвижных электронов (б) [15]

Рис. 7.25. Схема выпрямляющего диода на изогнутой нанотрубке со структурным дефектом «пятиугольник–семиугольник» [15] (нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводниками)



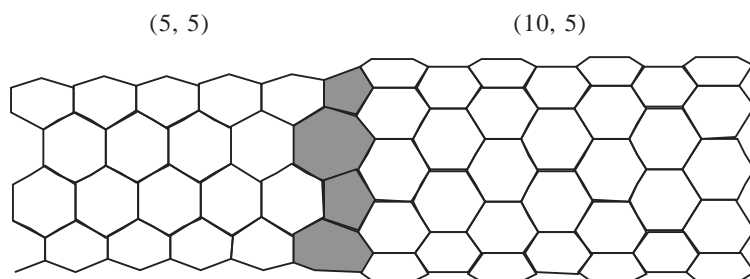


Рис. 7.26. Соединение нанотрубок типа «зигзаг» и «кресло» с помощью ободка из пяти- и семиугольников [199]

Для создания электронных приборов на базе углеродных нанотрубок необходимо отделить полупроводниковые трубки от металлических. Решение этой задачи путем измерения электрической проводимости каждого объекта неэффективно. В этой связи было предложено отделять полупроводниковые нанотрубки методом конструктивного разрушения [15, 120]. Суть метода заключается в пропускании тока через массив трубочек различного типа. Нанотрубки, обладающие металлическим типом проводимости, нагреваются и сгорают, а полупроводниковые объекты остаются целыми.

Создание элементной базы нанoeлектроники на основе углеродных нанотрубок предполагает возможность уверенного манипулирования этими объектами. Трубки необходимо перемещать в пространстве, разрезать, выпрямлять, изгибать в соответствии с требуемой геометрией. Подготовленные волокна следует подвести к конкретной паре электродов и обеспечить электрическими контактами между ними. Сложность отмеченной проблемы определяется малыми размерами нанотрубок, необходимостью выполнения большого числа таких операций, а следовательно, обеспечением высокой производительности процесса. В литературе описаны примеры манипулирования единичными углеродными нанотрубками и создания на их основе различных устройств, например нанотранзисторов. Однако разработка технологических процессов массового изготовления нанoeлектронных устройств представляет гораздо более сложную задачу. Ее решение представляет интерес для многих компаний, связанных с созданием элементной базы в электронике.

Таким образом, благодаря особым электрическим характеристикам наноуглеродных нанотрубок их считают идеальными для





использования в нано- и микроэлектронике [11]. Углеродные нанотрубки с металлической проводимостью в наноэлектронике могут выполнять функцию подводящих электродов. Трубки, обладающие полупроводниковыми свойствами, рассматриваются в качестве основы для создания транзисторов.

Специалисты из Калифорнийского университета и университета Клемсона показали, что функцию транзистора может эффективно выполнять трубка Y-образной формы (рис. 7.27) [11]. Управляя напряжением, которое прикладывается к «стволу» Y-образной трубки, можно прекращать или возобновлять протекание электрического тока от одной ветви трубки к другой. По мнению профессора Калифорнийского университета Бандару, речь теперь идет о разработке эффективной технологии получения разветвленных нанотрубок.

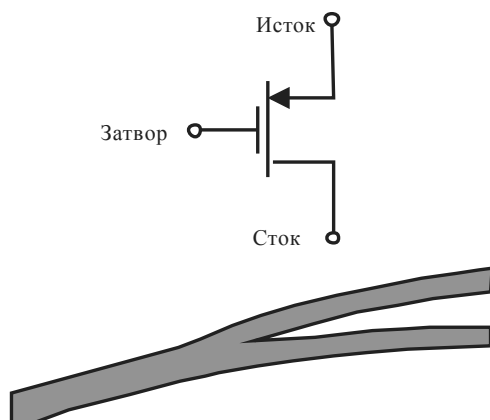


Рис. 7.27. Схема транзистора на углеродной трубке Y-образной формы [11]

Немецкая компания Infinition Technologies AG с применением нанотрубки диаметром  $\sim 1$  нм разработала нанотранзистор, длина проводящего канала в котором составляет всего 18 нм [11] (рис. 7.28). Предполагается, что при использовании подобных решений плотность размещения транзисторов будет в 10 раз выше, чем в современных чипах. Вторым важным достоинством нанотранзисторов является их более высокая экономичность, что объясняется более низким напряжением питания.

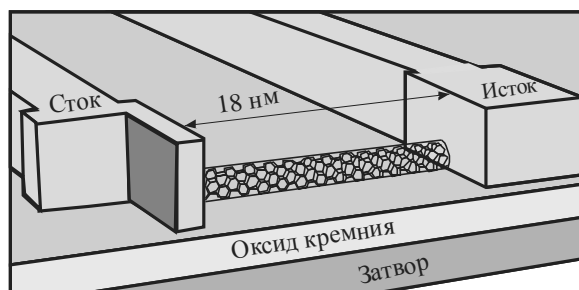


Рис. 7.28. Полевой нанотранзистор на основе углеродной нанотрубки [11]

В последние годы активно обсуждаются идеи «углеродной наноэлектроники», связанные с возможностью применения углеродных нанотрубок и алмазоподобных структур [13]. Элементы электроники, созданные с применением углеродсодержащих материалов, обладают радиационной и термической стойкостью. С помощью алмазных или алмазоподобных подложек, а также углеродных нанотрубок можно создавать элементную базу электроники. Оценивая свойства наноуглеродных труб, специалисты предлагают применять их в качестве сенсоров для измерения температуры, размеров объектов, сорбции газов [13].

#### 7.2.4. Заполнение углеродных наночастиц инородными материалами

Одно из первых предполагаемых приложений углеродных наноструктур заключалось в использовании их в качестве контейнеров для размещения некоторых материалов. Речь идет о создании идеальных молекулярных контейнеров. Первый металлофуллерен  $\text{La@C}_{60}$  Крото и Смоли продемонстрировали через несколько дней после открытия молекулы  $\text{C}_{60}$  [12]. Символ @ в формуле  $\text{La@C}_{60}$  означает капсулирование лантана. Результаты последующих исследований показали, что внутри фуллеренов можно разместить различные атомы, в том числе инертные газы и уран.

Для того чтобы внутри углеродных частиц поместить инородные материалы, могут быть применены две технологии. Одна из них заключается в дуговом распылении углерода с применением анодов, содержащих (в малых количествах) материал, подлежащий капсулированию [12], другая – в заполнении нанотрубок с использованием капиллярного эффекта.



### ***Капсулирование химических элементов с использованием технологии дугового испарения***

Для получения металлофуллера  $\text{La@C}_{60}$  была применена та же самая технология, которую использовали для получения фуллера  $\text{C}_{60}$ , однако в качестве материала электрода использовали графит, пропитанный лантаном. Предложение об использовании в этом удавшемся эксперименте лантана было сделано Джимом Хитом, который был студентом Смоли. Данная технология может быть применима для капсулирования таких материалов, которые могут выдерживать воздействие высокой температуры, имеющей место при горении электрической дуги.

Технология дугового испарения электродов позволяет капсулировать кальций, барий и стронций. Недостаток этой технологии заключается в ее малой производительности.

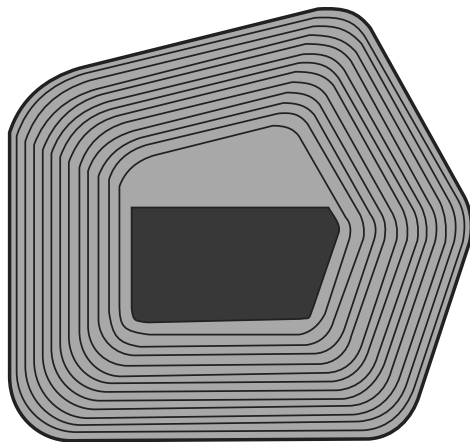
Впервые значимые количества эндоэдральных фуллеренов были получены в 1991 г. по методу Хаффмана–Кречмера с применением модифицированной группой Смоли установки для испарения графита [12]. Этим методом были получены лантансодержащие металлофуллерены типа  $\text{La@C}_{60}$ ,  $\text{La@C}_{70}$ ,  $\text{La@C}_{74}$ ,  $\text{La@C}_{82}$ . Из всех перечисленных образований металлофуллерен  $\text{La@C}_{82}$  является наиболее стабильным.

Группа японских специалистов под руководством Саито для капсулирования лантана применяла технологию дугового испарения, основанную на методе модифицирования электродов [12]. Графитовый анод был предварительно просверлен и отверстие заполнено смесью оксида лантана и графита. Между катодом и анодом инициировали дуговой разряд. Для последующего анализа собирали материал, который был осажден на катоде. В полученной таким образом катодной саже было обнаружено большое количество заполненных наночастиц. Схематическое изображение одной из них показано на рис. 7.29 [201].

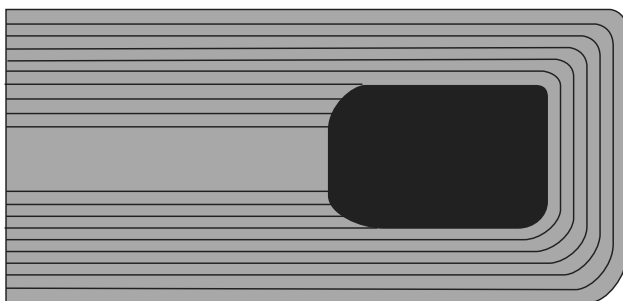
Методом дифракции электронов было установлено, что внутри углеродной капсулы содержится монокристаллический карбид лантана  $\text{La}_2\text{C}$ . Экспериментально было установлено, что метод модифицированных электродов позволяет получать главным образом заполненные наночастицы. Углеродные нанотрубки с помещенными в них инородными материалами образуются редко [12]. Схема наноуглеродной трубки с размещенным в ней кристаллом карбида



тантала, построенная на основе реального изображения Мураками и его коллег, представлена на рис. 7.30 [12, 202].



*Рис. 7.29.* Схема углеродной наночастицы, заполненной карбидом тантала (построено на основе электронно-микроскопического снимка Йохачи Саито с соавторами [201])



*Рис. 7.30.* Схема углеродной нанотрубки с расположенной внутри нее частицы карбида тантала (построено на основе электронно-микроскопического снимка Мураками с соавторами [202])

Особенности капсулирования позволили Серафину с соавторами разделить химические элементы на четыре категории [12, 203]:

1) элементы, капсулирующиеся в углеродных каркасах в виде карбидных частиц: B, V, Cr, Mn, Y, Zr, Nb, Mo;



2) некапсулирующиеся элементы, допускающие образование наночастиц и нанотрубок: Cu, Zn, Pd, Ag, Pt;

3) элементы, образующие стабильные карбиды и поглощающие весь углерод, обеспечивающий формирование наноуглеродных структур: Al, Si, Ti, W;

4) металлы железной группы: Fe, Co, Ni, стимулирующие образование однослойных нанотрубок.

Специалистами проводятся многочисленные исследования по капсулированию различных химических элементов при использовании технологии дугового испарения. В результате этих исследований были обнаружены многочисленные особенности, обусловленные режимами реализации процесса [12].

Повышенное внимание к проблемам метода капсулирования ряда материалов в углеродных каркасах объясняется ожидаемыми возможностями практического приложения этой технологии. Одно из них заключается в использовании магнитных наночастиц, покрытых углеродом, для магнитного хранения информации, ксерографии, визуализации на основе ядерно-магнитного резонанса [12]. Углеродная оболочка в данном случае необходима для предотвращения окисления капсулируемых материалов, предотвращения взаимодействия близко расположенных магнитных доменов.

Кроме того, интерес к проблеме капсулирования обусловлен возможностью заполнения углеродных наночастиц радиоактивными материалами. Такая технология рассматривается в качестве метода устранения радиоактивных отходов. Имеются данные о капсулировании в углеродных каркасах урана, радиоактивных кадмия  $^{159}\text{Cd}$  и тербия  $^{161}\text{Tb}$ , карбидов урана и тория.

При использовании метода испарения графита импульсным лазером были получены однослойные нанотрубки, содержащие фуллерены с диаметром, близким к диаметру молекулы  $\text{C}_{60}$  (рис. 7.31) [12].

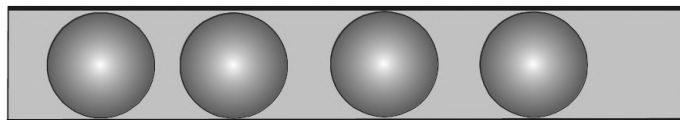


Рис. 7.31. Схема однослойной углеродной нанотрубки, содержащей фуллерены [12]



### ***Заполнение нанотруб с использованием капиллярного эффекта***

Второй подход к решению проблемы заполнения углеродных наноструктур, в частности нанотрубок, в отличие от метода дугового испарения с использованием модифицированных анодов, заключается в получении трубок и последующем их заполнении каким-либо материалом путем использования капиллярного эффекта. В настоящее время технологические процессы раскрытия и заполнения углеродных каркасов активно развиваются и, по мнению специалистов, имеют широкие перспективы практического использования.

Аджайян и Ииджима сделали попытку заполнить наноуглеродные трубы расплавленным свинцом [12, 204]. Для этого на полученные нанотрубки был осажден свинец методом электронно-лучевого распыления. На следующем этапе осуществляли нагрев композиции до 400 °С на воздухе. Исследование обработанного таким образом материала показало, что примерно 1 % имевшихся нанотрубок был заполнен свинцом.

Для решения задачи заполнения нанотрубок капиллярным методом необходимо было разработать эффективные методы открытия шапок на их концах. Один из предложенных методов заключается в нагревании нанотрубок в умеренно окислительной среде. В качестве такой среды было предложено использовать двуокись углерода  $\text{CO}_2$ . При нагреве труб в среде  $\text{CO}_2$  до 950 °С и выдержке в течение 24 часов происходило селективное разрушение шапок.

Механизм раскрытия трубок проявляется также и в процессе их выдержки при ~800...850 °С в среде кислорода. Термическая обработка в среде кислорода обеспечивает более эффективное раскрытие трубок по сравнению с выдержкой в среде  $\text{CO}_2$ . Однако в этих условиях разрушаются не только шапки, но и цилиндрические элементы нанотрубок. Особенность, характерная для нанотрубок, раскрытых с боков по технологии высокотемпературного окисления, заключается в трудности их последующего заполнения инородным материалом. Одним из факторов, объясняющих это, является блокирование внутренних объемов нанотруб аморфным углеродом [12].

Проблемы, связанные с заполнением нанотрубок, открытых по технологии высокотемпературного окисления, заставили искать более эффективные методы устранения боковых шапок. Экспериментально было установлено, что селективное воздействие на нано-



трубки оказывает кипящая азотная кислота. В процессе выдержки нанотрубок в кислоте в течение  $\sim 4,5$  ч устраняются главным образом поверхности боковых шапок, при этом сами трубки не разрушаются. Механизм селективного действия кислоты объясняется тем, что она разрушает те зоны нанотрубок, где имеются пентагональные построения (рис. 7.32) [12]. Труба вскрыта в тех зонах, где должны находиться пентагональные кольца. Установлено, что трубки, обработанные кипящей азотной кислотой, открытые, их полости не блокируются аморфным углеродом [12].

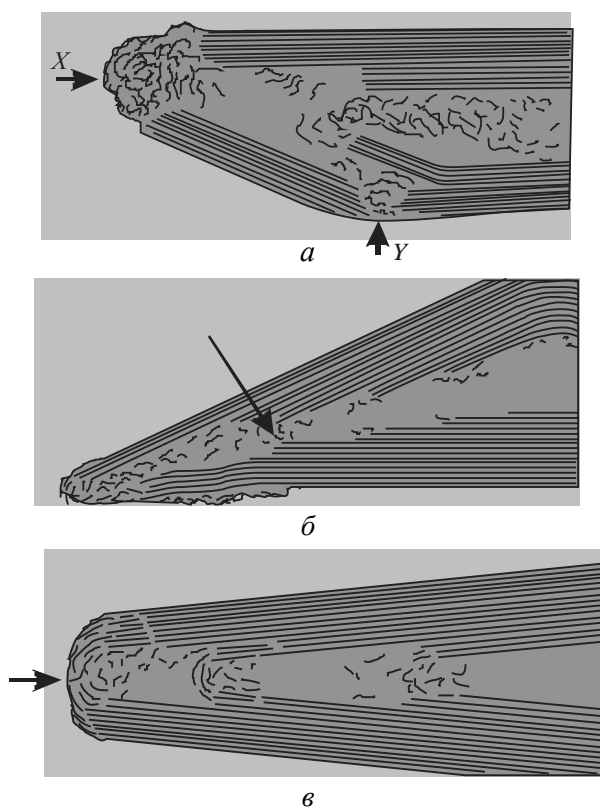


Рис. 7.32. Схемы типичного строения шапок нанотрубок после обработки кипящей азотной кислотой:

*a* – после селективной атаки в точках *X*, *Y*, где располагаются нешестиленные кольца; *б*, *в* – разрушение сложных внутренних шапок (построено на основе электронно-микроскопических снимков [12])



### ***Перспективы применения технологии капсулирования***

В различных лабораториях проводятся эксперименты по заполнению нанотрубок металлами, оксидами (например, двуокисью урана), биологическими молекулами, газами. Имеются предложения использовать нанотрубки в качестве контейнеров для газов, в частности для хранения водорода, радиоактивных газов. В этой связи однослойные нанотрубки называют самыми маленькими газовыми баллонами [12].

Одной из наиболее интересных с практической точки зрения областей применения технологии капсулирования материалов в нанотрубках считается капсулирование магнитных материалов и радиоизотопов [12]. Эти материалы должны быть со всех сторон окружены углеродной оболочкой. Такую возможность обеспечивает технология дугового распыления модифицированных электродов. Метод, основанный на раскрытии уже полученных нанотрубок и последующем их заполнении, для капсулирования магнитных частиц и радиоизотопов посчитали непригодным. Однако преимущество технологии раскрытия нанотрубок состоит в возможности капсулировать чувствительные к воздействию температуры элементы. При использовании метода модифицированных электродов можно использовать лишь те элементы, которые способны выдержать экстремальные условия электрической дуги.

### **7.3. Неорганические наноструктуры**

Экспериментально было установлено, что тонкое строение, наблюдаемое при исследовании углеродных нанотрубок и фуллеренов, может быть зафиксировано при изучении и других наномасштабных объектов. В частности, речь идет о минерале, известном под названием хризотил. Поперечные изображения хризотилевых волокон показаны на рис. 7.33 [12]. Установлено, что они могут быть устроены в виде однослойной спирали, сложной спирали или состоять из концентрических слоев. Электронно-микроскопически наблюдали сложные построения, представляющие собой хризотилевые нановолокна, заполненные частицами аморфного кварца (рис. 7.34).

Р. Тенне с соавторами при высокотемпературном отжиге (1000 °С) в атмосфере сульфида водорода тонких пленок вольфра-





ма обнаружили слоистые структуры дисульфида вольфрама, поразительно похожие на углеродные нанотрубки [205]. Пример замкнутой нанотрубки из  $WS_2$  приведен на рис. 7.35. Кроме того, были обнаружены наночастицы типа  $MoS_2$  и  $MoSe_2$ . Предварительные эксперименты показали, что полученные наночастицы могут служить в качестве эффективного смазочного материала, работающего в твердом состоянии. Механизм их действия существенно отличается от механизма смазки традиционных твердых порошковых материалов.

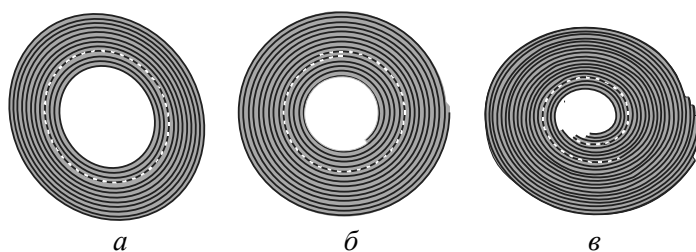


Рис. 7.33. Схематическое изображение сечений много-  
слойных хризолитовых волокон:

*а* – концентрические слои; *б* – однозаходная спираль;  
*в* – многозаходная спираль (построено на основе электронно-  
микроскопических снимков Хатчисона с соавторами) [12]

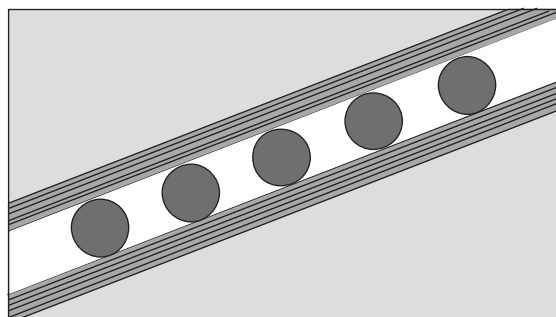


Рис. 7.34. Схема строения хризолитовых  
волокон с расположенными в нем аморф-  
ными частицами кварца (построено на ос-  
нове электронно-микроскопических снимков  
Хатчисона с соавторами) [12]

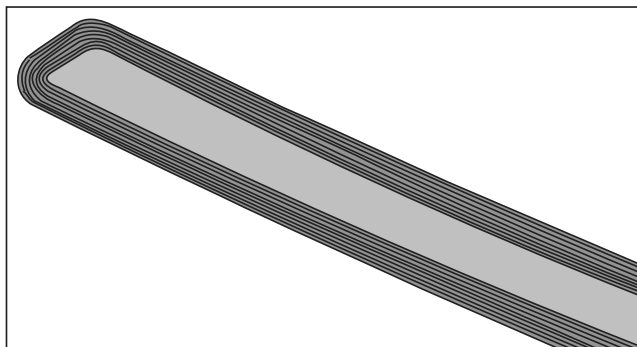


Рис. 7.35. Схема строения замкнутой нанотрубки из дисульфида молибдена (построено на основе электронно-микроскопического снимка) [206]

Предполагается, что снижение коэффициента трения в присутствии наночастиц  $WS_2$  и  $MoS_2$  в значительной степени обусловлено их вращением, а также эластичностью, связанной с полым строением и возможностью прогибаться под действием внешней нагрузки [12]. П. Харрис, как и Тенне, полагает, что эффективность использования неорганических наночастиц в качестве твердых смазок будет выше, чем углеродных фуллеренов, что позволит применять их в качестве «молекулярных шаровых подшипников».

В 1994 г. появилась информация о том, что французскими исследователями были получены нанотрубки, состоящие из атомов бора, углерода и азота [207]. Имеются данные о получении В-С-N-нанотрубок методами дугового испарения и пиролитического синтеза [12]. Тонкое строение нанотрубок этого типа до конца не выявлено. В соответствии с одной из гипотез частицы состоят из полностью углеродных и полностью BN-слоев, расположенных в виде сэндвича.

В ряде лабораторий, использующих различные технологические процессы, были синтезированы нитрид-борные трубы и наночастицы [12]. Французские специалисты получили эти объекты в процессе каталитического синтеза [208]. BN-трубы формировались при прохождении азота или аммиака через боридный катализатор ( $ZrB_2$ ) при температуре 1100 °С. Образование бор-нитридных труб было подтверждено методом спектроскопии низкоэнергетических электронов (СНЭЭ).



BN-трубки были синтезированы также при использовании технологии дугового испарения. Процесс испарения осуществлялся в гелиевой атмосфере. Нитрид-борные трубки были обнаружены внутри катодного депозита [209].

Побочными продуктами, появившимися при исследовании фуллеренов и углеродных нанотрубок, являются новые наноструктурированные неорганические объекты [12]. Можно считать, что углеродные нанотрубки стали своеобразными шаблонами для синтеза новых неорганических структур. Исследования свойств синтезированных неорганических фуллеренов и нанотрубок находятся лишь на начальных этапах. Предстоит провести большую работу, прежде чем будут обоснованы области применения новых неорганических наноструктур. Тем не менее теоретики предсказывают, что модули упругости нанотрубок типа BN, BC, BCN должны быть лишь ненамного меньше по сравнению с углеродными нанотрубками [210].

Либер с коллегами предложили технологию получения карбидных наностержней [211, 212]. В качестве исходного сырья использовали полученные каталитически углеродные нанотрубки. Процесс заключался во взаимодействии нанотрубок с летучими оксидами и (или) галогенидами при 1000...1500 °С. В частности, для получения наностержней карбида титана нанотрубки вводили в реакцию с летучим оксидом TiO при 1375 °С. Образующиеся наностержни отличаются наличием характерных ступенек, пилообразной формой, проявлением других морфологических особенностей [12]. Разработаны также процессы получения стержней из карбидов титана NbC, Fe<sub>3</sub>C, SiC, BC<sub>x</sub>. Анализ результатов проведенных исследований свидетельствует о том, что отмеченные методы получения наноразмерных объектов неорганического происхождения являются весьма перспективными. В предстоящие годы им явно будет уделяться повышенное внимание.

## 7.4. Графен

Графен – двумерный кристалл, представляющий собой пленку из атомов углерода в виде гексагональной плоской решетки толщиной в один атом – это один слой трехмерного кристалла графита. Существование графена было предсказано задолго до его получения, что связано с его склонностью организовывать кластеры в виде



фуллеренов и нанотрубок. Исследования графена и его свойств велись задолго до получения первого образца, а в 2004 г. Андрей Гейм и Константин Новоселов опубликовали в журнале Science результаты своих исследований по получению графена. В 2010 г. А. Гейм и К. Новоселов были удостоены Нобелевской премии за «передовые опыты с двумерным материалом – графеном».

На сегодняшний день разработано несколько способов получения графеновых пленок. Наиболее однородные и чистые слои графена большой площади обеспечиваются CVD-осаждением на медную фольгу. Графен обладает комплексом уникальных свойств, связанных с его электронным строением. Способность графена изменять свою проводимость были обнаружены в 2014 г. благодаря осаждению графенового слоя на подложку из нитрида бора, имеющего гексагональную решетку, и обнаружению эффекта деформации графеновой решетки. Полученные зависимости проводимости графена от степени деформации его кристаллической решетки могут быть использованы для создания новых приборов нанoeлектроники.

### **7.5. Области применения углеродных наноматериалов**

До недавнего времени разработанные методы получения однослойных нанотрубок имели малую производительность. Стоимость полученного при этом продукта составляла в 2007 г. ~1500 долл. за грамм (~680 000 долл. за фунт) [8], в 2014 г. стоимость одностенных нанотрубок составляла в 10 раз меньше, а в 2016 г. – ~750 долл. за килограмм) [213]. Снижение стоимости однослойных нанотрубок, отличающихся от многослойных более выраженной уникальностью свойств, привело к закрытию многих производств многослойных нанотрубок. Потребность мировой промышленности в однослойных нанотрубках, по мнению академика М.Р. Предтеченского, составит к 2025 г. 145 тыс. т, а рынок применения углеродных нанотрубок – около 70 млрд долл. [214]. Вэгнер с коллегами, исследовавшие свойства углеродных нанотрубок, сделали вывод, что прочность этих нанообъектов многократно выше, чем любого другого известного волокна [12, 215]. Согласно теоретическим представлениям специалистов из Мичиганского университета угле-



родные нанотрубы должны иметь самую высокую среди известных материалов жесткость [12, 217]. Это дает основания для разработки на основе углеродных нанотруб новых высокопрочных композиционных материалов. Результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о том, что прочностные свойства таких композитов должны в десятки раз превышать прочность высокопрочных сталей при плотности в шесть раз меньше. Такие перспективы, естественно, внушают оптимизм и заставляют искать оптимальные технологии получения композитов [4].

В соответствии с оптимистическими прогнозами устроенные полимерные композиты с упрочняющими элементами в виде углеродных нанотрубок могут обладать уникальным комплексом механических свойств: высоким пределом прочности и деформацией до разрушения, составляющей десятки процентов [4].

В связи с высокой стоимостью нанотрубок применение их в качестве элементов, обеспечивающих упрочнение конструкционных материалов, в настоящее время экономически неэффективно. Обусловлено это высокой стоимостью нанотрубок. В дальнейшем при разработке высокопроизводительных, эффективных технологических процессов их получения ситуация, возможно, изменится и применение нанотрубок при производстве конструкционных материалов станет выгодным. В то же время имеются идеи возможного рационального применения нанотрубок, несмотря на высокую себестоимость их производства. В частности, предлагается применять нанотрубы с целью повышения электропроводности люминесцентных полимеров. Использование для достижения этой цели других добавок может приводить к деградации оптических свойств полимеров. Экспериментально установлено, что введение в полимеры углеродных нанотрубок позволяет увеличить электрическую проводимость на восемь порядков без ухудшения оптических свойств [12, 218].

Есть предложения об упрочнении различных материалов и покрытий путем введения в них углеродных нанотрубок. В частности, с целью улучшения механических характеристик теннисных ракеток предложено армировать их наноуглеродными трубками.

Информация о свойствах композитов, упрочненных углеродными нанотрубками, носит ограниченный характер. Очень мало экспериментальных данных о влиянии нанотрубок на износостой-



кость модифицированных с их помощью материалов. Тем не менее отмечается, что введение углеродных нанотрубок в никелевую матрицу позволяет существенно увеличить износостойкость материала. По данным авторов работы [218], износ никелевого покрытия, упрочненного углеродными нанотрубками, в два раза меньше по сравнению с чистым никелем.

Делаются попытки использовать высокий уровень прочностных свойств углеродных структур при создании различного рода материалов конструкционного назначения. Из многослойных нанотрубок диаметром 10 нм и длиной ~245 мкм американским и австралийским специалистам удалось создать высокопрочную наноткань [11].

Кроме того, полагают, что наноуглеродные материалы перспективны для получения продукции следующего типа [4]:

- сверхтвердые покрытия для поверхностного упрочнения инструмента, деталей трущихся пар;
- смазочные материалы и присадки к маслам, предназначенные для работы в экспериментальных условиях;
- контейнеры для водородного топлива;
- элементы химических источников электрического тока;
- сенсоры для регистрации физических и химических воздействий;
- зонды для сканирующей микроскопии;
- нанопроводники, конденсаторы, нанотранзисторы и другие элементы электронной техники;
- защитные экраны от электромагнитного и теплового излучения;
- наноконтейнеры для лекарств;
- сверхпрочные канаты для запуска и удержания спутников на геостационарной орбите.

Углеродные нанотрубки обладают исключительными механическими свойствами. Одним из наиболее ярких практических приложений нанотруб стало использование их в качестве острий для сканирующей зондовой микроскопии. Проведенные исследования показали хорошие перспективы реализации этой идеи. Высокая жесткость нанотруб, вытянутая форма, малый радиус закругления при вершине позволяют считать их идеальными заготовками для изготовления острий.



При исследовании углеродных нанотрубок большое внимание уделялось изучению их электропроводности. Экспериментально было обнаружено, что электронные свойства в значительной степени определяются диаметром нанотрубок и их структурой. Проведенные в 1996 г. исследования показали, что углеродные нанотрубки могут служить компонентами наноэлектронных приборов [12]. По оценочным расчетам нанотрубки способны пропускать ток величиной 1 млрд А на 1 см<sup>2</sup> [8]. Объясняется это высокой степенью совершенства нанотрубок и их высокой теплопроводностью, которая примерно в два раза превышает теплопроводность алмаза.

В литературе встречаются неожиданные предложения по применению углеродных нанотрубок. Нитевидное строение и механические свойства, которыми обладают углеродные нанотрубки, позволили создать из них миниатюрную щетку. Каждая щетинка щетки представляет собой углеродную нанотрубку диаметром ~30 нм, что почти в тысячу раз меньше диаметра человеческого волоса [185]. Технология создания щетки заключается в одновременном выращивании множества ворсинок на «ручке». Одно из возможных приложений «нанощеток» – очистка микро- и наноэлектромеханических систем от пыли.

С учетом достигнутых на сегодняшний день результатов делается прогноз о создании в ближайшем будущем «космического лифта», обеспечивающего транспортирование грузов на орбиту Земли.

Около 10 лет назад была предложена идея использования однослойных нанотрубок для хранения водорода. Анализ результатов проведенных исследований свидетельствует, что предложенная технология является весьма перспективной [12]. По этой причине углеродные нанотрубки называют «самыми маленькими в мире газовыми баллонами» [219].

### Вопросы для самоконтроля

1. Почему шарообразные молекулы углерода с четным числом атомов (C<sub>20</sub>, C<sub>32</sub>, C<sub>44</sub>...C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>80</sub>...C<sub>240</sub>, C<sub>550</sub>) называются фуллеренами?
2. Чем отличаются углеродные луковичи от фуллеренов?
3. Что собой представляет нанобъект эндометаллофуллерен?



4. Как расшифровать запись структуры  $\text{La@C}_{60}$ ,  $\text{La@C}_{70}$ ,  $\text{La@C}_{74}$ ,  $\text{La@C}_{82}$ ?
5. Что обозначат запись  $\text{M}_m\text{C}_n$ ?
6. Как выглядит структура углеродных нанотрубок?
7. Как выглядит структура графена?
8. Какие нанотрубки называются хиральными, какие нехиральными?
9. Чем отличаются однослойные нанотрубки от многослойных?
10. Что представляют собой «шапки» нанотрубок?
11. Как расшифровать запись структуры  $\text{Gd@C}_{60}\text{@SWNT}$ ?
12. Какими свойствами по электропроводности обладают различные по хиральности углеродные нанотрубки?
13. Как структура нанотрубок влияет на их свойства?
14. Какие дефекты структуры углеродных нанотрубок могут быть использованы в микроэлектронике?
15. Какие технологии заполнения внутренних полостей фуллеренов металлами и их соединениями вам известны?
16. Какие технологии заполнения внутренних полостей нанотрубок металлами и их соединениями вы знаете?
17. Какие известны способы удаления шапок в нанотрубках?
18. Какие неорганические структуры подобны структуре углеродных нанотрубок?
19. Какие направления использования нанотрубок в создании машиностроительных материалов перспективны?
20. Какие свойства углеродных нанотрубок и фуллеренов являются перспективными для применения в ближайшее время?



## ГЛАВА 8

### ВЛИЯНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ЧЕЛОВЕКА И ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

**П**ри описании наноразмерных частиц обычно иллюстрируют их особые свойства, влияние на комплекс физико-механических показателей материалов, получаемых при использовании наночастиц. Однако в связи с малым размером наночастиц проблема их легкого проникновения в клетки живых организмов становится весьма актуальной. Уже на сегодняшний день имеются как успешные разработки в области лечения недугов с использованием наночастиц, так и случаи их негативного влияния на организм человека. Разрабатываются новые технологии с использованием наноразмерных частиц, однако человечество еще не накопило достаточных знаний в области их биологической и экологической безопасности. Так, например, при сходстве форм углеродных нанотрубок и асбестовых волокон полагают, что нанотрубки могут быть опасны для здоровья [12]. В частности, в работе John T. James из Хьюстона было показано, что углеродные нанотрубки при попадании в легкие приносят им значительные повреждения [11]. Полной ясности по вопросу опасности углеродных нанотрубок в настоящее время нет. Тем не менее рекомендуется быть очень осторожными при работе с этими материалами.

В научно-технической литературе имеется много противоречивых сведений о вреде углеродных нанотрубок [91]. Так как живые организмы адаптируются к среде своего существования, поэтому негативное влияние наноматериалов на организм человека может носить отсроченный характер [220]. Совершенно очевидно, что развитие нанотехнологий, которое привносит на данном этапе



развития человечества революционные достижения, требует интенсивной работы по оценке токсичности неконсолидированных наноматериалов. Особую озабоченность вызывает стремление прямого использования нанокластеров в продуктах, повседневно используемых человеком, поскольку результаты исследований их влияния на живые организмы свидетельствуют о возможности их архинегативного влияния. В связи с этим вопросы применения вакцин и лекарств с использованием наночастиц требуют тщательных исследований их влияния на организм человека, животных и растений. Степень этого влияния определяется химическим составом, размерами, формой, внешним и внутренним строением наночастиц, от которых зависит их реакционная, каталитическая и адсорбционная способность. Наночастицы способны взаимодействовать с липидами, белками, нуклеиновыми кислотами, вызывающими в них функциональные изменения. При этом наночастицы, которые не распознаются защитными системами организма, не выводятся из него. Накопление наночастиц в организме может привести к непредсказуемым последствиям. Наночастицы, обладающие высокой поверхностной энергией, способны аккумулировать на себе вредные вещества и соединения и выполнять роль транспорта этих веществ в живые организмы. Вопросы безопасности прямого использования наночастиц, а также их применения в технологических процессах производства консолидированных материалов с особыми свойствами имеют не менее важное значение, чем вопросы разработки уникальных материалов.

В 2007 г. Приказом Роспотребнадзора Российской Федерации утверждены Методические рекомендации № 280 «Оценка безопасности наноматериалов», предназначенные для установления единого научно обоснованного подхода к оценке безопасности наноматериалов при их государственной санитарно-эпидемиологической экспертизе и государственной регистрации на этапах разработки и постановки на производство, при ввозе в РФ и при реализации. Методические рекомендации определяют безопасность наноматериалов как отсутствие опасности для здоровья людей нынешнего и будущего поколений. В документе предусмотрены порядок и последовательность проведения исследований безопасности наноматериалов. Знание содержания этого документа важно для преподавателей и студентов, проводящих исследования по разработке материалов с



использованием нанопорошков (наночастиц, нановолокон, нанотрубок и нанопроволок, агрегатов и агломератов этих материалов).

На международном уровне действует стандарт SO / TS 12901: 2012, который содержит руководство по мерам безопасности и гигиены труда, связанным с инженерными наноматериалами, в том числе использование технических средств контроля и соответствующих средств индивидуальной защиты, руководство по ликвидации разливов и случайных выбросов, а также руководство по надлежащей обработке этих материалов во время удаления. Стандарт ISO / TS 12901: 2012 определяет действия компетентного персонала (менеджеров по охране труда, технике безопасности, охране окружающей среды, а также руководителей производств, промышленных гигиенистов и других специалистов, которые несут ответственность за безопасную эксплуатацию объектов, занимающихся производством, обработкой и удалением инженерных наноматериалов).

Действующие Методические материалы и международные стандарты направлены на обеспечение экологической и биологической безопасности разработки и применения нанопорошков. Использование консолидированных материалов, содержащих наноструктуры, как правило, не представляют экологической и биологической угрозы.

При изучении процессов получения наноразмерных частиц (экспериментальные исследовательские и лабораторные работы) исследователь обязан выполнять правила, исключающие возможность их вредного воздействия как на его организм, так и организм окружающих лиц:

- пользоваться спецодеждой: халаты, бахилы, шапочка;
- исключить возможность попадания наночастиц в дыхательные пути путем использования респираторов с угольными фильтрами;
- исключить возможность контакта кожного покрова с наночастицами, для чего необходимо использовать резиновые или полиэтиленовые разовые перчатки;
- исключить возможность случайного попадания наночастиц на слизистую оболочку глаз, для чего необходимо применять специальные защитные пластиковые очки, плотно прилегающие к коже лица;



- при извлечении нанопорошков из аппаратов и устройств для их получения, переносе или пересыпании исключить вероятность их попадания в окружающую воздушную среду путем использования местной принудительной вытяжной вентиляции с водяным затвором (например, пылесос с водяным затвором);

- хранить наночастицы в герметичной ударопрочной пластиковой упаковке, имеющей надписи с полной информацией о материале;

- при проведении исследований нанопорошков с использованием аналитического оборудования руководствоваться указанными выше методами защиты; образцы с нанопорошками до и после исследований хранить в герметичной ударопрочной пластиковой упаковке;

- выполнить влажными одноразовыми салфетками уборку поверхностей аппаратуры, столов, стульев, наружных частей аппаратов местной принудительной вентиляции, находящихся в помещении, где проводят исследования;

- освободить объем водяного затвора местной вентиляции от воды, в которой могут содержаться наночастицы;

- после окончания работ с получаемыми или полученными нанопорошками (наночастицами, нановолокнами, нанотрубками и нанопроволоками, агрегатами или агломератами этих материалов) утилизировать разовые средства защиты (салфетки, перчатки, фильтры респираторов, бахилы), после чего снять спецодежду, промыть руки и лицо нейтральным мылом.

Перед началом работ с нанопорошками и по их окончании необходимо вести запись в журнале, отражающую содержание работ, время их выполнения (начало и окончание), состав используемых материалов, применяемые средства защиты, наблюдения во время выполнения работ.

Этими же правилами должны руководствоваться исследователи, использующие нанопорошки для формирования консолидированных материалов с особыми физико-механическими и функциональными свойствами. Соблюдение этих правил направлено на сохранение здоровья людей, непосредственно работающих с этими материалами, а также окружающих их лиц. Руководство изложенными выше правилами при выполнении исследований, практических и лабораторных занятий студентами, преподавателями и научными сотрудниками является обязательным до введения в действие



документов, утвержденных компетентными органами и регламентирующих исследовательскую деятельность с использованием нанопорошков.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какие из наноразмерных объектов относятся к нанопорошкам?
2. Чем объясняются экологические риски использования нанопорошков?
3. Каким образом можно избежать негативного влияния наночастиц на организм человека?
4. Почему при изучении процессов получения наноразмерных частиц следует избегать непосредственного контакта кожных покровов и слизистых оболочек с исследуемыми частицами?
5. Какие действия вы должны предпринять при извлечении образцов с покрытием из наночастиц из установки магнетронного напыления?
6. Почему нанопорошки должны храниться в герметичной упаковке, изготовленной из ударопрочного пластика?
7. Какая последовательность действий исследователя должна быть после окончания работ с нанопорошками?
8. Почему использование средств индивидуальной защиты рабочего пользования является предпочтительным?
9. Почему ведение журнала с записью содержания работ с нанопорошками является обязательным?
10. Какой из документов по технике безопасности при работе с нанопорошками (Методические рекомендации № 280 Роспотребнадзора Российской Федерации «Оценка безопасности наноматериалов», стандарт ISO / TS 12901: 2012, изложенная выше инструкция) имеет приоритет?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной интерес ко многим явлениям, объектам и проблемам, которые характеризуются широко применяемой в настоящее время приставкой «нано», связан главным образом с поиском высокоэффективных технологических решений. Это стимулирует привлечение значительных по объему средств, необходимых для организации широкомасштабных научных исследований. Анализ литературных данных позволяет говорить о том, что в настоящее время мы находимся лишь на начальных этапах создания эффективных нанотехнологий. Нет сомнения, что наноматериаловедение и нанотехнологии в обозримом будущем будут быстро развиваться. Для этого есть все основания. Быстрыми темпами развиваются методы исследования наноматериалов, выпускаются новейшие приборы, обладающие уникальными характеристиками. В первую очередь речь идет о зондовых методах исследований, электронной микроскопии высокого разрешения. В последние годы благодаря активной политике государства модернизируется лабораторная база академических институтов и университетов России, созданы и создаются десятки хорошо оснащенных центров коллективного пользования. Приведенные в настоящей работе данные свидетельствуют о сложности явлений, связанных с наноматериалами и нанотехнологиями. По ряду принципиальных вопросов существуют разногласия. Во многих случаях это объясняется спецификой изучаемых объектов, сложностью изготовления образцов, необходимостью учета большого количества внешних факторов, оказывающих влияние на конечный результат. В качестве примера можно привести экспериментальные данные о влиянии размеров зерна на прочностные свойства металлических материалов.

Вопрос о границах, в которых выполняется зависимость Холла–Петча, длительное время остается открытым. В литературе



имеются противоречивые сведения о влиянии размеров наночастиц на период кристаллической решетки материалов.

До настоящего времени не решена проблема оценки влияния многих материалов, находящихся в наноразмерном состоянии (порошков из наночастиц, нановолокон, нанотрубок, нанопроволок, а также агрегатов или агломератов из них), на деятельность живых организмов. Понятно, что далеко не все ожидания, связанные с разработкой наноматериалов и нанотехнологий, будут реализованы на практике. Тем не менее очевидно, что нанотехнологии уже на сегодняшний день позволяют получать востребованные обществом материалы и продукты с уникальным комплексом свойств.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – Москва : Физматлит, 2001. – 224 с.
2. *Андриевский Р. А.* Наноструктурные материалы : учебное пособие / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – Москва : Академия, 2005. – 192 с.
3. *Валиев Р. З.* Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации / Р. З. Валиев // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1/2. – С. 208–216.
4. *Головин Ю. И.* Наноматериалы и нанотехнологии / Ю. И. Головин // Перспективные материалы : структура и методы исследования / под ред. Д. Л. Мерсона. – Тольятти : ТГУ ; Москва : МИСиС, 2006. – С. 89–148.
5. *Головин Ю. И.* Зондовые технологии / Ю. И. Головин // Перспективные материалы : структура и методы исследования / под ред. Д. Л. Мерсона. – Тольятти : ТГУ ; Москва : МИСиС, 2006. – С. 149–246.
6. *Бокштейн Б. С.* Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б. С. Бокштейн, А. Б. Ярославцев. – Москва : МИСиС, 2005. – 362 с.
7. Новые материалы / под ред. Ю. С. Карабасова. – Москва : МИСиС, 2002. – 736 с.
8. *Пул Ч.* Нанотехнологии / Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. – 2-е изд. – Москва : Техносфера, 2006. – 336 с.
9. *Илюшин В. А.* Процессы нанотехнологии / В. А. Илюшин, А. А. Величко. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2004. – 108 с.
10. *Горелик С. С.* Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : МИСиС, 2005. – 432 с.
11. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника : мировые достижения за 2005 год / под ред. П. П. Мальцева. – Москва : Техносфера, 2006. – 152 с.
12. *Харрис П.* Углеродные нанотрубы и родственные структуры : новые материалы 21 века / П. Харрис. – Москва : Техносфера, 2003. – 336 с.
13. *Неволин В. К.* Зондовые нанотехнологии в электронике / В. К. Неволин. – Москва : Техносфера, 2006. – 160 с.





14. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. – Москва : Бином, 2007. – 134 с.
15. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки : строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – Москва : Бином, 2006. – 293 с.
16. Сергеев Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – Москва : КДУ, 2007. – 336 с.
17. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – Изд. 2-е, испр. – Москва : Физматлит, 2009. – 416 с.
18. Генералов М. Б. Криохимическая нанотехнология / М. Б. Генералов. – Москва : Академкнига, 2006. – 325 с.
19. Андриевский Р. А. Основы наноструктурного материаловедения : возможности и проблемы / Р. А. Андриевский. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 252 с. – (Нанотехнологии).
20. Неорганические наноматериалы : учебное пособие / Э. Г. Раков. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 477 с. – (Нанотехнологии).
21. Методы получения и исследования наноматериалов и наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям : учебное пособие / Е. Д. Мишина [и др.] ; под ред А. С. Сигова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 184 с. – (Учебник для высшей школы).
22. Основы нанотехнологии : учебник / Н. Т. Кузнецов, В. М. Новоторцев, В. А. Жабров, В. И. Марголин. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 397 с. – (Учебник для высшей школы).
23. Очарование нанотехнологии : пер. с нем. / У. Хартманн. – 2-е изд., испр. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 173 с. – (Нанотехнологии).
24. Наноматериалы : свойства и перспективные приложения / отв. ред. А. Б. Ярославцев. – Москва : Научный мир, 2015. – 456 с.
25. Современные проблемы нанотехнологии : учебно-методический комплекс / А. А. Попович, И. Н. Мутылина, Т. А. Попович, В. В. Андреев. – Москва : Проспект, 2015. – 408 с.
26. Андриевский Р. А. Наноматериалы на металлической основе в экстремальных условиях : учебное пособие / Р. А. Андриевский. – Москва : Лаборатория знаний, 2016. – 102 с. – (Нанотехнологии).
27. Рекомендации по стандартизации Р 50.1.071–2010. Нанотехнологии. Принципы, объекты стандартизации и виды документов в области стандартизации нанотехнологий, наноматериалов и продуктов наноиндустрии. – Введ. 2010–09–27. – Москва : Изд-во стандартов, 2010. – 11 с.



28. ГОСТ Р 55416-2013/ISO/TS 80004-1:2010. Нанотехнологии. Ч. 1. Основные термины и определения. – Введ. 2014–04–01. – Москва : Изд-во стандартов, 2013. – 6 с.
29. ГОСТ Р 56085-2014/ISO/TS 80004-4:2011. Нанотехнологии. Ч. 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения. – Введ. 2015–03–01. – Москва : Изд-во стандартов, 2014. – 8 с.
30. ГОСТ ISO/TS 27687–2014. Нанотехнологии. Термины и определения нанообъектов. Наночастица, нановолокно и нанопластина. – Введ. 2016–01–01. – Москва : Изд-во стандартов, 2015. – 6 с.
31. ГОСТ ISO/TS 80004-3–2014. Нанотехнологии. Ч. 3. Нанообъекты углеродные. Термины и определения. – Введ. 2016–01–01. – Москва : Изд-во стандартов, 2015. – 10 с.
32. IUPAC Compendium of Chemical Terminology [Electronic resource]. – Available at: <http://goldbook.iupac.org/> (accessed: 14.06.2017).
33. Лич Р. Инженерные основы измерений нанометровой точности : учебное пособие / Р. Лич. – Долгопрудный : Интеллект, 2012. – 400 с.
34. Строков В. Н. Дифракция низкоэнергетических электронов как метод исследования зонной структуры: применения в фотоэлектронной спектроскопии (обзор) / В. Н. Строков // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, вып. 11. – С. 1921–1937.
35. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии [Электронный ресурс] : учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород : Институт физики микроструктур, 2004. – 116 с. – Режим доступа: [http://ipmras.ru/UserFiles/publications/mironov/RUS\\_Fundamentals\\_SPM.pdf](http://ipmras.ru/UserFiles/publications/mironov/RUS_Fundamentals_SPM.pdf) (дата обращения: 14.06.2017).
36. Гоголинский К. В. Применение сканирующих зондовых микроскопов для анализа с субмикронным и нанометровым разрешением структуры и распределения механических свойств материалов / К. В. Гоголинский, В. Н. Решетов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1998. – Т. 64, № 6. – С. 30–43.
37. Сканирующие нанотвердомеры «НаноСкан» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nanoscan.info/> (дата обращения: 17.06.2017).
38. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002). Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний. – Введ. 2013–05–01. – Москва : Стандартинформ, 2013.
39. ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Введ. 01.01.77. – Москва : Изд-во стандартов, 1993. – 33 с.



40. ГОСТ 2999–75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – Взамен ГОСТ 2999–59 ; введ. 01.07.76. – Москва : Изд-во стандартов, 1987. – 29 с.

41. Основы нанотехнологии : учебник / Н. Т. Кузнецов, В. М. Новоторцев, В. А. Жабров, В. И. Марголин. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 397 с. – ISBN 978-5-9963-0853-8.

42. Боуэн Д. К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д. К. Боуэн, Б. К. Таннер. – Санкт-Петербург : Наука, 2002. – 274 с.

43. Фетисов Г. В. Синхротронное излучение : методы исследования структуры веществ : учебное пособие / Г. В. Фетисов ; под. ред. Л. А. Асланова. – Москва : Физматлит, 2007. – 672 с.

44. ГОСТ Р 8.628–2007. Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона из монокристаллического кремния. Требования к геометрическим формам, линейным размерам и выбору материала для изготовления. – Введ. 2008–02–01. – Москва : Стандартиформ, 2011.

45. ГОСТ Р 8.629–2007 Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика поверки. – Введ. 2008–02–01. – Москва : Стандартиформ, 2007.

46. ГОСТ Р 8.630–2007. Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные. Методика поверки. – Введ. 2008–02–01. – Москва : Стандартиформ, 2007.

47. ГОСТ Р 8.631–2007. Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы электронные растровые измерительные. Методика поверки. – Введ. 2008–02–01. – Москва : Стандартиформ, 2011.

48. ГОСТ Р 8.635–2007. Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые. Методика калибровки. – Введ. 2008–08–01. – Москва : Стандартиформ, 2008.

49. ГОСТ Р 8.636–2007. Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы электронные растровые. Методика калибровки. – Введ. 2008–08–01. – Москва : Стандартиформ, 2008.

50. ГОСТ Р 8.644–2008. Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика калибровки. – Введ. 2009–06–01. – Москва : Стандартиформ, 2008.



51. ГОСТ 8.591–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика поверки. – Введ. 2010–11–01. – Москва : Стандартинформ, 2010.

52. ГОСТ 8.592–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона из монокристаллического кремния. Требования к геометрическим формам, линейным размерам и выбору материала для изготовления. – Введ. 2010–11–01. – Москва : Стандартинформ, 2010.

53. ГОСТ 8.593–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые. Методика поверки. – Введ. 2010–11–01. – Москва : Стандартинформ, 2010.

54. ГОСТ 8.594–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы электронные растровые. Методика поверки. – Введ. 2010–11–01. – Москва : Стандартинформ, 2010.

55. ГОСТ Р 8.696–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Межплоскостные расстояния в кристаллах и распределение интенсивностей в дифракционных картинах. Методика выполнения измерений с помощью электронного дифрактометра. – Введ. 2010–09–01. – Москва : Стандартинформ, 2010.

56. ГОСТ Р 8.697–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Межплоскостные расстояния в кристаллах. Методика выполнения измерений с помощью просвечивающего электронного микроскопа. – Введ. 2010–09–01. – Москва : Стандартинформ, 2010.

57. ГОСТ Р 8.698–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Размерные параметры наночастиц и тонких пленок. Методика выполнения измерений с помощью малоуглового рентгеновского дифрактометра. – Введ. 2010–09–01. – Москва : Стандартинформ, 2010.

58. ГОСТ Р 8.700–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Методика измерений эффективной высоты шероховатости поверхности с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа. – Введ. 2010–11–01. – Москва : Стандартинформ, 2010.

59. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры : сходства, различия, взаимные переходы / А. М. Глезер // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 50–56.

60. Гольдштейн М. И. Металлофизика высокопрочных сплавов / М. И. Гольдштейн, В. С. Литвинов, Б. М. Бронфин. – Москва : Metallurgia, 1986. – 312 с.

61. Гольдштейн М. И. Дисперсионное упрочнение стали / М. И. Гольдштейн, В. М. Фарбер. – Москва : Metallurgia, 1979. – 208 с.



62. *Мартин Дж. У.* Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов / Дж. У. Мартин. – Москва : Металлургия, 1983. – 166 с.

63. Формирование наноразмерных частиц оксида вольфрама / В. Г. Буров, Н. Ф. Уваров, А. А. Дробяз, Д. С. Терентьев, И. Ю. Резанов, И. А. Невзоров // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2010. – № 3 (48). – С. 39–40.

64. Патент 2451577. Российская Федерация, МПК В 22 F 9/16, В 82 В 3/00, С 01 G 41/02. Способ получения нанотрубок оксида вольфрама / А. А. Батаев, В. А. Батаев, В. Г. Буров, Н. Ф. Уваров, А. А. Дробяз, Д. С. Терентьев, А. Ю. Огнев, Е. А. Дробяз, А. М. Теплых, И. А. Батаев, Е. Д. Головин, А. А. Никулина ; патентообладатель ГОУ ВПО Новосибирский государственный технический университет. – № 2010132611/02 ; заявл. 03.08.10 ; опубл. 10.02.12, Бюл. № 4. – 3 с.

65. Синтез наночастиц диоксида циркония путем термического разложения комплекса циркония с лимонной кислотой / И. В. Кривцов, А. В. Устименко, М. В. Ильяева, В. В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2013. – Т. 5, № 4. – С. 38–41.

66. *Зоркий П. М.* Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы / П. М. Зоркий, И. Е. Лубнина // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 1999. – Т. 40, № 5. – С. 300–307.

67. *Baiker A.* Supercritical fluids in heterogeneous catalysis / A. Baiker // Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 99 (2). – P. 453–474.

68. *Eldik R. van.* Chemistry under extreme or non-classic conditions / R. van Eldik, C. D. Hubbard. – New York : Wiley, 1997.

69. Анизотропный рост наночастиц серебра на предварительно синтезированных зародышах / Т. Р. Низамов, И. В. Евстафьев, А. Ю. Оленин, А. В. Кнотько, Г. В. Лисичкин // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9, № 7/8. – С. 40–44.

70. *Turkevich J.* A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold / J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hiller // Discussions of the Faraday Society. – 1951. – Vol. 11. – P. 55–75.

71. *Sakamoto M.* Light as a construction tool of metal nanoparticles: synthesis and mechanism / M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima // Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews. – 2009. – Vol. 10, N 1. – P. 33–56.

72. *Van Hyning D. L.* Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles / D. L. Van Hyning, C. F. Zukoski // Langmuir. – 1998. – Vol. 14. – P. 7034–7046.

73. Формирование поверхностного слоя наночастиц серебра в водных и водно-органических средах / А. Ю. Оленин, Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, Г. В. Лисичкин // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 1. – С. 78–84.



74. Методы получения и исследования наноматериалов и наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям : учебное пособие / Е. Д. Мишина [и др.] ; под ред. А. С. Сигова. – 4-е изд. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 184 с. – (Учебник для высшей школы). – ISBN 978-5-9963-2360-9.

75. Технология ультрадисперсных продуктов для мелкозернистой керамики / Е. А. Трусова, К. В. Вохминцев, А. А. Хрущева, С. А. Писарев // Химическая технология. – 2013. – Т. 5. – С. 269–279.

76. *Trusova E. A. Sol-gel synthesis and phase composition of ultrafine ceria-doped zirconia powders for functional ceramics* / E. A. Trusova, A. A. Khrushcheva, K. V. Vokhmintcev // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32. – P. 1977–1981.

77. Эффективность использования нанодисперсного порошка диоксида циркония для упрочнения алюмооксидной керамики / С. В. Веселов, Н. С. Стукачева, Н. Ю. Черкасова, Р. И. Кузьмин, Н. А. Неупокоев, А. В. Феллофьянова // Доклады АН ВШ РФ. – 2016. – № 4 (23). – С. 69–77.

78. *Раков Э. Г. Неорганические наноматериалы : учебное пособие* / Э. Г. Раков. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 477 с. – (Нанотехнологии). – ISBN 978-5-9963-0625-1.

79. *Self-assembly in the synthesis of ceramic materials and composites* / J. Liu, A. Y. Kim, L. Q. Wang, B. J. Plamer, Y. L. Chen, P. Bruinsma, B. C. Bunker // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1996. – Vol. 69, N 1–3. – P. 131–180.

80. *Synthesis of nanosized silver platelets in octylamine-water bilayer systems* / D. O. Yener, J. Sindel, C. A. Randall, J. H. Adair // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18, N 22. – P. 8692–8699.

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

82. *Троицкий В. Н. Получение ультрадисперсных порошков в плазме СВЧ-разряда* / В. Н. Троицкий // *СВЧ-генераторы плазмы: физика, техника, применение* / В. М. Батенин, И. И. Климовский, Г. В. Лысов, В. Н. Троицкий. – Москва : Энергоатомиздат, 1988. – С. 175–221.

83. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов / М. И. Лернер, Н. В. Сваровская, С. Г. Псахье, О. В. Бакина // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4, № 11/12. – С. 56–68.

84. Физико-химическая модель детонационного синтеза наноалмазов / Б. П. Толочко, В. М. Титов, А. П. Чернышев, К. А. Тэн, Э. Р. Прууэл, И. Л. Жогин, П. И. Зубков, Н. З. Ляхов, Л. А. Лукьянчиков, М. А. Шеромов. – Новосибирск : ИЯФ СО РАН, 2005. – 16 с. – (Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера / Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние ; ИЯФ 2005-48).



85. *Gonsalves K. E.* Synthesis of advanced ceramics and intermetallics from organometallic/polymeric precursors / K. E. Gonsalves, K. T. Kembaijan // *Solid State Ionics*. – 1989. – Vol. 32/33, N 2. – P. 661–668.

86. *Peuckert M.* Ceramics from organometallic polymers / M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück // *Advanced Materials*. – 1990. – Vol. 2, iss. 9. – P. 398–404.

87. *Mirabelli M. G.* Molecular polymeric precursors to boron-based ceramics / M. G. Mirabelli, A. T. Lynch, L. G. Sheddson // *Solid State Ionics*. – 1989. – Vol. 32/33, N 2. – P. 655–660.

88. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – 2-е изд. – Москва : Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.

89. *Килимник А. Б.* Электрохимический синтез нанодispersных порошков оксидов металлов : монография / А. Б. Килимник, Е. Ю. Острожкова. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2012. – 144 с. – ISBN 978-5-8265-1100-8.

90. Mechanically induced carbonization for formation of nanocrystalline TiC alloy / M. S. El-Eskandarany, M. Omori, T. Kamiyama [et al.] // *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, Chemistry and Metallurgy*. – 1997. – Vol. 43, N 2. – P. 181–193.

91. Экологическая и токсикологическая опасность углеродных нанотрубок : обзор российских публикаций / Н. В. Саяпина, А. А. Сергиевич, Т. А. Баталова, М. А. Новиков, А. Н. Асадчева, В. В. Чайка, К. С. Голохваст // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2014. – Т. 16, № 5 (2). – С. 949–953.

92. Влияние высокодисперсных частиц различной природы на ранние стадии онтогенеза растений рапса (*Brassica napus*) / А. А. Гусев, О. А. Акимова, Ю. А. Крутяков [и др.] // *Науковедение*. – 2013. – № 5 (18). – С. 11.

93. *Gleiter H.* Nanostructured materials : basic concepts and microstructure / H. Gleiter // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48, N 1. – P. 1–29.

94. Влияние наноразмерного оксида иттрия на структуру швов титанового сплава ВТ20, получаемых по технологии лазерной сварки / Е. Д. Головин, В. Г. Буров, А. М. Оришич, А. Н. Черепанов, А. И. Смирнов, Д. Д. Головин // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. – 2011. – № 2 (51). – С. 57–59.

95. Physical simulation of CO<sub>2</sub> laser welding of Al-Li and Ti alloys, low-carbon and stainless steels / Yu. V. Afonin, A. A. Bataev, V. G. Burov, A. M. Orishich, A. G. Malikov, E. G. Shikhalev // *Computer Technology in Welding and Manufacturing: 16th International Conference & Mathematical Modelling and Information Technologies in Welding and Related Processes: 3rd International Conference : Proceedings of Joint International Conference, Kiev, 6–8 June 2006*. – Kiev, 2006. – P. 123–129.



96. Структура стальных сварных швов, формируемых с использованием источников энергии высокой концентрации / В. Г. Буров, А. П. Алхимов, И. А. Батаев, Е. Д. Головин, А. О. Токарев, Е. Е. Корниенко // Доклады АН ВШ РФ. – 2012. – № 1 (18). – С. 52–60.

97. Лазерная сварка хромоникелевых сталей / В. Г. Буров, Р. В. Сойнова, А. Н. Черепанов, А. Ю. Огнев // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе : материалы 4 Всероссийской научно-практической конференции, Новосибирск, 23 марта 2006 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2006. – С. 207–209.

98. Experimental investigation of CO<sub>2</sub> laser welding of titanium, low-carbon and stainless steel / A. A. Bataev, I. A. Bataev, V. G. Burov, A. M. Orishich, V. A. Kohnov, A. G. Malikov, E. G. Shikhalev // International Conference on the Methods of Aerophysical Research : Proceedings. – Novosibirsk : Parallel, 2007. – Pt. 2. – P. 3–8.

99. Embrittlement of welden joint at laser welding of aluminium alloys / Yu. V. Afonin, V. A. Bataev, I. A. Bataev, V. G. Burov, A. M. Orishich, E. G. Shikhalev // International Conference on the Methods of Aerophysical Research : Proceedings. – Novosibirsk : Parallel, 2007. – Pt. 2. – P. 123–125.

100. Проблемы лазерной сварки титановых сплавов / В. Г. Буров, Е. О. Бородина, А. Ю. Голиков, Е. Д. Головин, А. И. Попелюх, Н. В. Шелудько // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе : материалы 8 Всероссийской научно-практической конференции, Новосибирск, 24 марта 2010 г. – Новосибирск, 2010. – С. 203–206.

101. Titanium CO<sub>2</sub>-laser welding / Yu. V. Afonin, A. N. Cherepanov, A. M. Orishich, I. A. Bataev, V. G. Burov, A. G. Malikov // The Third International Forum on Strategic Technologies, Novosibirsk–Tomsk, Russia, 23–29 June 2008 : Proceedings of IFOST-2008. – Novosibirsk, 2008. – P. 32–33.

102. Surface-layer formation by melting tungsten-cobalt powder mixtures on steel / V. G. Burov, V. A. Bataev, S. V. Veselov, Z. B. Bataeva, T. S. Sameishcheva // Russian Engineering Research. – 2012. – Vol. 32, N 1. – P. 95–97.

103. Sintering of nanocrystalline WC-Co composite powder / G.-G. Shao, X.-L. Duan, J.-R. Xie, X. Yu, W.-F. Zhang // Reviews on Advanced Materials Science. – 2003. – Vol. 5, N 4. – P. 281–286.

104. Буров В. Г. Получение наноразмерных частиц карбида вольфрама (WC) плазмохимическим методом / В. Г. Буров, Д.С. Терентьев // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов : 20 Уральская школа металловедов-термистов, посвященная 100-летию со дня рождения Н. Н. Липчина, Пермь, Екатеринбург, 1–5 февраля 2010 г. : сборник материалов. – Пермь, 2010. – С. 171.





105. Синтез наноразмерного порошка карбида вольфрама / В. Г. Буров, А. А. Дробяз, Д. С. Терентьев, И. С. Чуканов // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2010. – № 1 (46). – С. 3–5.

106. Способ получения наноразмерных волокон оксида вольфрама / В. Г. Буров, С. В. Веселов, А. А. Никулина, Д. С. Терентьев, А. Б. Смирнов, А. Д. Хохлов // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2017. – Т. 4, № 2. – С. 9–15.

107. The formation of nanosized tubes and lamellar structures of tungsten oxide / D. Terentyev, A. Bataev, I. Bataev, V. Burov, A. Nikulina, A. Bannov // Advanced Science Letters. – 2013. – Vol. 19. – P. 3695–3696.

108. *Терентьев Д. С.* Влияние наноразмерных частиц монокристалла вольфрама на структуру и свойства вольфрамокобальтовых твердых сплавов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.09 / Д. С. Терентьев. – Новосибирск, 2013. – 19 с.

109. Влияние поверхностной модификации углеродных нанотрубок на прочность полимерного композита в условиях сжатия / А. Ю. Огнев, В. К. Варенцов, А. Г. Кудашов, В. М. Александрова, В. В. Базаркина, В. А. Батаев // Научный вестник НГТУ. – 2010. – № 4 (41). – С. 98–103.

110. *Огнев А. Ю.* Упрочнение алюминия и полимерных материалов углеродными нанотрубками : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.09 / А. Ю. Огнев. – Новосибирск, 2011. – 19 с.

111. *Андреевский Р. А.* Порошковое материаловедение / Р. А. Андреевский. – Москва : Металлургия, 1991. – 205 с.

112. *Урбанович В. С.* Получение наноструктурных материалов спеканием при высоких давлениях / В. С. Урбанович, Р. А. Андреевский // Наноструктурные материалы : получение и свойства. – Минск : НАН Беларуси, 2000. – С. 33–37.

113. *Hannink R. H. J.* Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Vol. 83, N 3. – P. 461–487.

114. *Bundgaard E.* Low band gap polymers for organic photovoltaics / E. Bundgaard, F. C. Krebs // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2007. – Vol. 91. – P. 954–985.

115. Schwartz room to improve conjugated polymer-based solar cells: understanding how thermal annealing affects the fullerene component of a bulk heterojunction photovoltaic device / A. L. Ayzner, D. D. Wanger, C. J. Tassone [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 48. – P. 18711–18716.

116. Features of the fine structure of the active layers of organic solar cells / A. I. Smirnov, N. V. Plotnikova, V. G. Burov, N. V. Martyushev // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 712. – P. 176–181.



117. Annealing and environment effects on energy efficiency and parameter stability of organic solar cells / A. I. Smirnov, N. V. Plotnikova, V. G. Burrov // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 59, N 12. – P. 2171–2173.

118. Патент 167018. Российская Федерация, МПК В 22 F 7/04 (2006/01) В 32 В 15/00 (2006/01). Слоистый композиционный материал / Т. С. Огнева, А. А. Батаев, В. А. Батаев, А. Г. Тюрин, А. А. Никулина, В. Г. Буров ; патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет. – № 2016137956/05 ; заявл. 23.09.16 ; опубли. 20.12.16, Бюл. № 35. – 2 с.

119. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В. А. Васильев, Б. С. Митин, И. Н. Пашков, М. М. Серов, А. А. Скуридин, А. А. Лукин, В. Б. Яковлев ; под ред. Б. С. Митина. – Москва : СП «Интермет инжиниринг», 1998. – 400 с.

120. *Валиев Р. З.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – Москва : Логос, 2000. – 272 с.

121. Пластическая обработка металлов простым сдвигом / В. М. Сегал, В. И. Резников, А. Е. Дробышевский, В. И. Копылов // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. – № 1. – С. 115–123.

122. Процессы пластического структурообразования металлов / В. М. Сегал, В. И. Резников, В. И. Копылов [и др.]. – Минск : Наука и техника, 1994. – 232 с.

123. Using equal-channel angular pressing for refining grain size / T. G. Langdon, M. Furukawa, M. Nemoto, Z. Horita // JOM. – 2000. – N 52 (4). – P. 30–33.

124. *Valiev R. Z.* Developments in the use of ECAP Processing for grain re-refinement / R. Z. Valiev, T. G. Langdon // Reviews on Advanced Materials Science. – 2006. – Vol. 13. – P. 15–26.

125. *Valiev R. Z.* Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement / R. Z. Valiev, T. G. Langdon // Progress in Materials Science. – 2006. – Vol. 51. – P. 881–981.

126. Rotary-die equal-channel angular pressing of an Al – 7 mass% Si – 0.35 mass% Mg alloy / Y. Nishida, H. Arima, J.-C. Kim, T. Ando // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 45, iss. 3. – P. 261–266.

127. Development of a multi-pass facility for equal-channel angular pressing to high total strains / K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon // Materials Science and Engineering. – 2000. – Vol. A281. – P. 82–87.

128. Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP-Conform / G. J. Raab, R. Z. Valiev, T. C. Lowe, Y. T. Zhu // Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol. A382. – P. 30–34.



129. On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries / A. A. Nazarov, A. E. Romanov, R. Z. Valiev // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – Vol. 41, N 4. – P. 1033–1040.

130. Новые схемы накопления больших пластических деформаций с использованием гидроэкструзии / Я. Е. Бейгельзимер, В. Н. Варюхин, В. Г. Сынков, А. Н. Сапронов, С. Г. Сынков // *Физика и техника высоких давлений*. – 1999. – Т. 9, № 3. – С. 109–111.

131. Зарождение и развитие потоков дефектов на поверхности деформируемого твердого тела / А. В. Панин, В. А. Клименов, Н. Л. Абрамовская, А. А. Сон // *Физическая мезомеханика*. – 2000. – Т. 3, № 3. – С. 83–92.

132. Формирование напряженного состояния поверхностных слоев сплавов в результате импульсной ультразвуковой обработки / С. В. Веселов, Д. Е. Головин, И. А. Батаев, В. Г. Буров // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. – 2007. – № 4 (37). – С. 30–32.

133. Структура, фазовый состав и механизмы упрочнения аустенитной стали, подвергнутой ультразвуковой обработке бойками / В. А. Клименов, Ю. Ф. Иванов, О. Б. Перевалова, Ю. Б. Торгунаков, А. И. Скугарев, С. П. Андриец // *Физика и химия обработки материалов*. – 2001. – № 1. – С. 90–97.

134. Буров В. Г. Структура и свойства гетерофазных металлических материалов конструкционного и инструментального назначения после высокотемпературного нагрева с образованием локальных объемов жидкой фазы : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.09 / В. Г. Буров. – Новосибирск, 2013. – 36 с.

135. Пластическое деформирование ультразвуковым инструментом наплавленных упрочняющих слоев / В. Г. Буров, А. М. Кручинин, С. В. Буров, А. А. Бивалькевич, И. А. Батаев // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. – 2005. – № 3 (28). – С. 20–22.

136. Структурно-фазовые превращения цементированного слоя стали 15НЗМА, инициированные ударной ультразвуковой обработкой / Ю. А. Колубаева, Ю. Ф. Иванов, Е. А. Колубаев, О. В. Сизова, Н. Н. Коваль // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2007. – № 4. – С. 46–48.

137. Локализация пластического течения в низкоуглеродистой стали, деформированной взрывом / И. А. Батаев, А. А. Батаев, И. А. Балаганский, В. Г. Буров, Е. А. Приходько, Н. А. Морева, А. А. Руктуев // *Физическая мезомеханика*. – 2011. – Т. 14, № 1. – С. 93–99.

138. Особенности образования и строения вихревых зон, формируемых при сварке взрывом углеродистых сталей / И. А. Батаев, А. А. Батаев, В. И. Мали, В. Г. Буров, Е. А. Приходько // *Физика металлов и металловедение*. – 2012. – Т. 113, № 3. – С. 247–254.



139. Structure and fatigue crack resistance of multilayer materials produced by explosive welding / I. A. Bataev, A. A. Bataev, V. I. Mali, V. G. Burrov, A. I. Smirnov, E. A. Prikhodko, E. D. Golovin // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol. 287–290. – P. 108–111.

140. Измельчение структуры углеродистой стали в околошовной зоне, сформированной в процессе сварки взрывом тонколистовых пластин / А. А. Батаев, И. А. Батаев, В. Г. Буров, М. А. Есиков, Т. В. Журавина, Е. Б. Макарова, В. И. Мали, Д. В. Павлюкова // 4 Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО-2011), Москва, 1–4 марта 2011 г. : сборник материалов. – Москва : ИМЕТ РАН, 2011. – С. 448.

141. Структура и механические свойства сварных швов, сформированных в процессе сварки взрывом углеродистых сталей / И. А. Батаев, А. А. Батаев, В. И. Мали, В. А. Батаев, В. Г. Буров, В. С. Ложкин // Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов, Томск, 5–9 сентября 2011 г. – Томск : [ИФПМ СО РАН], 2011. – С. 146–148.

142. Мартенситное превращение в микрокристаллических сплавах железо-никель / А. М. Глезер, Е. Н. Блинова, В. А. Поздняков // *Изв. РАН. Серия физическая*. – 2002. – Т. 66. – № 9. – С. 1263–1275.

143. *Segal V. M.* Materials processing by simple shear / V. M. Segal // *Materials Science & Engineering A*. – 1995. – Vol. 197, N 2. – P. 157–164.

144. *Gleiter H.* Materials with ultrafine microstructures : retrospectives and perspective / H. Gleiter // *Nanostructured Materials*. – 1992. – Vol. 1, N 1. – P. 1–19.

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

146. *Horváth J.* Diffusion in nanocrystalline material / J. Horváth, R. Birringer, H. Gleiter // *Solid State Communications*. – 1987. – Vol. 62, N 5. – P. 319–322.

147. *Клоцман С. М.* Диффузия в нанокристаллических материалах / С. М. Клоцман // *Физика металлов и металловедение*. – 1993. – Т. 75, № 4. – С. 5–18.

148. Fe grain boundary diffusion in nanostructured  $\gamma$ -Fe-Ni Part II: effect of bimodal microstructure on diffusion behavior in type-C kinetic regime / S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee, Chr. Herzig // *Zeitschrift fuer Metallkunde. Materials Research and Advanced Techniques*. – 2002. – Vol. 93. – P. 265–272.

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



150. *Gertsman V. Y.* On the room-temperature grain growth in nanocrystalline copper / V. Y. Gertsman, R. Birringer // *Scripta Metallurgica and Materialia*. – 1994. – Vol. 188. – P. 48–57.

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

152. *Malow T. R.* Mechanical properties of nanocrystalline iron / T. R. Malow, C. C. Koch // *Acta Materialia*. – 1998. – Vol. 18. – P. 6459–6473.

153. *Morris D. G.* Mechanical behaviour of nanostructured materials / D. G. Morris. – Uetikon-Zuerich, Switzerland ; Enfield, N.H. : Trans Tech, 1998. – P. 1–18. – (Materials Science Foundations ; vol. 2).

154. *Valiev R. Z.* The effect of annealing on tensile deformation behaviour of nanostructured SPD titanium / R. Z. Valiev, A. V. Sergueeva, A. K. Mukherjee // *Scripta Materialia*. – 2003. – Vol. 49 (7). – P. 669–674.

155. Structure and properties of ultra-fine grained aluminium alloys produced by severe plastic deformation / M. V. Markushev, M. Yu. Murashkin, C. C. Bampton, D. A. Hardwick // *Materials Science and Engineering*. – 1997. – Vol. A 234–236. – P. 927–931.

156. *Маркушев М. В.* Прочность и трещиностойкость промышленных алюминиевых сплавов 1560 и 5083 системы Al–Mg–Mn после интенсивной пластической деформации угловым прессованием / М. В. Маркушев, М. Ю. Мурашкин // *Физика металлов и металловедение*. – 2004. – Т. 98, № 2. – С. 116–128.

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

158. Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content / A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara [et al.] // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50. – P. 4555–4562.

159. *Andrievski R. A.* New superhard materials based on nanostructured high-melting point compounds: achievements and perspectives / R. A. Andrievski, M.-I. Baraton, I. V. Uvarova // *Functional gradient materials and surface layers prepared by fine particle technology*. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2001. – P. 1–19.

160. *Valiev R. Z.* Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties / R. Z. Valiev // *Nature Materials*. – 2004. – Vol. 3. – P. 511–516.

161. Microstructural study of the parameters governing coarsening and cyclic softening in fatigue ultrafine-grained copper / H. W. Höppel, Z. M. Zhou, H. Mughrabi, R. Z. Valiev // *Philosophical Magazine A: Physics*



of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties. – 2002. – Vol. 82. – P. 1781–1794.

162. *Vinogradov A.* Fatigue of severe deformed metals / A. Vinogradov, S. Hashimoto // *Advanced Engineering Materials*. – 2003. – Vol. 5. – P. 351–358.

163. *Андриевский Р. А.* Состояние разработок и перспективы в области порошковых наноструктурных материалов / Р. А. Андриевский // *Порошковая металлургия*. – 1999. – № 22. – С. 119–126.

164. *Андриевский Р. А.* Наноструктурные материалы – состояние разработок и перспективы / Р. А. Андриевский // *Перспективные материалы*. – 2001. – № 6. – С. 5–11.

165. Fundamental aspects of nano-reinforced composites / B. Fiedler, F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, M. C. M. Nottle, K. Schulte // *Composites Science and Technology*. – 2006. – N 66. – P. 3115–3125.

166. *Wichmann M. H. G.* On nanocomposite toughness / M. H. G. Wichmann, K. Schulte, H. D. Wagner // *Composites Science and Technology*. – 2008. – N 68. – P. 329–331.

167. *Тушинский Л. И.* Теория и технология упрочнения сплавов / Л. И. Тушинский. – Новосибирск : Наука, 1990.

168. *Schuh C. A.* The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni / C. A. Schuh, T. G. Nieh, H. Iwasaki // *Acta Materialia*. – 2003. – N 51. – P. 431–443.

169. Mechanical properties of nanocrystalline materials / M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson // *Progress in Materials Science*. – 2006. – N 51. – P. 427–556.

170. On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials / A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter // *Scripta Metallurgica*. – 1989. – N 23. – P. 1679–1684.

171. *Носкова Н. И.* Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы / Н. И. Носкова, Р. Р. Мулюков. – Екатеринбург : УрО РАН, 2003.

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

173. Исследование влияния зернограницных диффузионных потоков меди на ползучесть никеля / Г. П. Грабовецкая, И. В. Раточка, Е. В. Кабанова [и др.] // *Известия вузов. Физика*. – 1994. – № 12. – С. 83–86.

174. *Дьячков П. Н.* Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. – Москва : Бином, 2014. – 488 с.



175. *Ugarte D.* How to fill or empty a graphitic onion / D. Ugarte // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – Vol. 209, N 1–2. – P. 99–104.

176. *Ugarte D.* Curling and closure of graphitis networks under electron-beam irradiation / D. Ugarte // *Nature*. – 1992. – Vol. 359. – P. 707–709.

177. *Iijima S.* Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high-resolution electron microscopy / S. Iijima // *Journal of Crystal Growth*. – 1980. – Vol. 50, N 3. – P. 675–683.

178. *Iijima S.* High resolution electron microscopy of some carbonaceous materials / S. Iijima // *Microscopy and Microanalysis*. – 2005. – Vol. 11. – P. 56–57.

179. High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation / P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Dreen // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1994. – Vol. 90, N 18. – P. 2799–2802.

180. *Zwanger M. S.* Formation and decay of spherical concentric-shell carbon clusters / M. S. Zwanger, F. Banhart, A. Seeger // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – Vol. 163, N 4. – P. 445–454.

181. *Qin L.-C.* Onion-like graphitic particles produced from diamond / L.-C. Qin, S. Iijima // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – Vol. 262, N 3–4. – P. 252–258.

182. *Kroto H. W.* Carbon onions introduce a new flavour to fullerene studies / H. W. Kroto // *Nature*. – 1992. – Vol. 359, N 6397. – P. 670–671.

183. *Ugarte D.* Onion-like graphitic particles / D. Ugarte // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33, N 7. – P. 989–993.

184. *Banhart F.* Carbon onions as nanoscopic cells for diamond formation / F. Banhart, P. M. Ajavan // *Nature*. – 1996. – Vol. 382. – P. 433–445.

185. *Zaiser M.* Radiation-induced transformation of graphite to diamond / M. Zaiser, F. Banhart // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 79. – P. 3680–3683.

186. Formation of diamond in carbon onions under MeV ion irradiation / P. Wesolowski, Y. Lyutovich, F. Banhart, H. D. Carstanjen, H. Kronmuller // *Applied Physics Letters*. – 1997. – Vol. 71. – P. 1948–1950.

187. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1981. – Vol. 354. – P. 56.

188. The smallest carbon nanotube / L. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima // *Materials Science. Nature*. – 2000. – Vol. 408, N 6808. – P. 50.

189. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter / X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones, Y. Ando // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 92, N 12. – P. 125–502.



190. *Iijima S.* Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth / S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando // *Nature*. – 1992. – Vol. 356. – P. 776–778.
191. *Ajayan P. M.* Surface reconstructions and dimensional changes in single-walled carbon nanotubes / P. M. Ajayan, V. Ravikumar, J.-C. Charlier // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 81, N 7. – P. 1437–1440.
192. Ring closure of carbon nanotubes / M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai // *Science*. – 2001. – Vol. 293 (5533). – P. 1299–1301.
193. Electronic structure of grapheme tubules based on C<sub>60</sub> / R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // *Physical Review*. – 1992. – Vol. B 46, N 3. – P. 1804–1811.
194. *Mintwire J. M.* Are fullerene tubules metallic? / J. M. Mintwire, B. I. Dunlap, C. T. White // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 68. – P. 631–634.
195. *Hamada N.* New one-dimensional conductors: graphitic microtubules / N. Hamada, S. I. Savada, A. Oshiyama // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 68. – P. 1579–1581.
196. Nanotube nanodevice / P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R. E. Smalley // *Science*. – 1997. – Vol. 278. – P. 100–103.
197. Aharonov–Bohm oscillations in carbon NT / A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, L. Forry, T. Nussbaumer, C. Schönenberger // *Materials Science. Nature*. – 1999. – Vol. 397, N 6721. – P. 673–675.
198. Carbon nanotube quantum resistors / S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer // *Science*. – 1998. – Vol. 280, N 5370. – P. 1744–1746.
199. *Rocheft A.* Quantum size effects in carbon nanotube intramolecular junctions / A. Rocheft, P. Avouris // *Nano Letters*. – 2002. – Vol. 2, N 3. – P. 253–256.
200. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown / P. G. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris // *Science*. – 2001. – Vol. 292, N 5517. – P. 706–709.
201. *Tomita M.* LaC<sub>2</sub> encapsulated in graphite nano-particle / M. Tomita, Y. Saito, T. Hayashi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1993. – Vol. 32, pt. 2, no. 2B. – P. L280.
202. Structural, magnetic and superconducting properties of graphite nanotubes and their encapsulation compounds / Y. Murakami, T. Shibata, K. Okuyama [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1993. – Vol. 54, N 12. – P. 1861–1871.
203. *Serapfin S.* Filling the carbon nanocages / S. Serapfin, D. Zhou, J. Jiao // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 80, N 4. – P. 2097–2104.
204. *Ajavan P. M.* Capillarity-induced filling of carbon nanotubes / P. M. Ajavan, S. Iijima // *Nature*. – 1993. – Vol. 361, N 6410. – P. 333–334.





205. Discovery of new types of chain silicates by high resolution electron microscopy / L. G. Mallinson, J. L. Hutchison, D. A. Jefferson, J. M. Thomas // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1977. – Vol. 24. – P. 910–911.
206. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide / R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes // Nature. – 1992. – Vol. 360, N 6403. – P. 444–446.
207. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen / O. Stephan, P. M. Ajavan, C. Colliex [et al.] // Science. – 1994. – Vol. 266, N 5191. – P. 1683–1685.
208. Growth of tubular boron nitride filaments / P. Gleize, M. C. Schouler, P. Gadelle, M. Caillet // Journal of Materials Science. – 1994. – Vol. 29, N 6. – P. 1575–1580.
209. Boron nitride nanotubes / N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey [et al.] // Science. – 1995. – Vol. 269, N 5226. – P. 966–967.
210. Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes / E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio // Physical Review Letters. – 1998. – Vol. 80, N 20. – P. 4502–4505.
211. Synthesis and characterization of carbide nanorods / H. J. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu [et al.] // Nature. – 1995. – Vol. 375, N 6534. – P. 769–772.
212. Growth of metal carbide nanotubes and nanorods / E. W. Wong, B. W. Maynor, L. D. Burns, C. M. Lieber // Chemistry of Materials. – 1996. – Vol. 8, N 8. – P. 2041–2046.
213. Грек А. Русская технология : графеновые нанотрубки [Электронный ресурс] / А. Грек. – Режим доступа: <http://www.porpmch.ru/science/317022-russkaya-tehnologiya-grafenovye-nanotrubki/> (дата обращения: 16.06.2017).
214. Невидимая революция : сибирские нанотрубки изменяют мир [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://info.sibnet.ru/article/494452/> (дата обращения: 16.06.2017).
215. *Lourie O.* Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes / O. Lourie, D. M. Cox, H. D. Wagner // Physical Review Letters. – 1998. – Vol. 81, N 8. – P. 1638–1641.
216. *Overney G.* Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules / G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek // Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters. – 1993. – Vol. 27, N 1. – P. 93–96.
217. A composite from poly (m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics / S. A. Curran, P. M. Ajavan, W. J. Blau [et al.] // Advanced Materials. – 1998. – Vol. 10, N 14. – P. 1091–1093.



218. Super-tough carbon-nanotube fibres / A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, [et al.] // Nature. – 2003. – Vol. 423. – P. 703.

219. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl [et al.] // Nature. – 1997. – Vol. 386. – P. 377.

220. *Латышевская Н. И.* Экологические проблемы нанотехнологий / Н. И. Латышевская, А. С. Стрелкова // Вестник Волгоградского государственного университета. Сер. 3. Экономика. Экология. – 2011. – № 1 (18). – С. 224–230.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

**Батаев Владимир Андреевич  
Буров Владимир Григорьевич  
Батаев Иван Анатольевич  
Дробяз Екатерина Александровна  
Веселов Сергей Викторович**

**ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ  
И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Учебное пособие**

Редактор *Л.Н. Ветчакова*  
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*  
Художественный редактор *А.В. Ладыжская*  
Корректор *И.Е. Семенова*  
Компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Подписано в печать 01.11.2017  
Формат 70 × 100 1/16. Бумага офсетная  
Уч.-изд. л. 22,89. Печ. л. 17,75  
Тираж 3000 экз. (1-й з-д – 1–150 экз.)  
Изд. № 114. Заказ № 1380

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Издательство Новосибирского государственного  
технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20  
Тел. (383) 346-31-87  
E-mail: office@publish.nstu.ru

Отпечатано в типографии  
Новосибирского государственного технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20