

Модуль 2. Особенности структуры наноматериалов.

Лекции № 7-8.

1.1. Общая характеристика

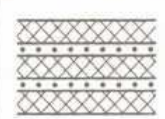
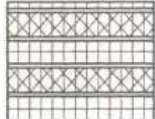
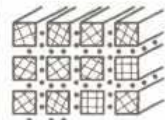
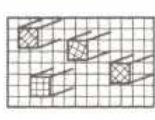
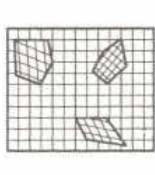
Свойства наноматериалов, в том числе эксплуатационные характеристики, определяются их структурой; изучение последней является **одной из важных задач наноструктурного материаловедения**. Воспользуемся классификацией Г. Глейтера, чтобы охарактеризовать основные типы структур неполимерных наноматериалов (табл. 10.1).

По химическому составу и распределению фаз можно выделить четыре типа структуры: **однофазные, статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные**. Также выделяют три типа структуры по форме: **пластинчатая, столбчатая и содержащая равноосные включения**. Эта классификация учитывает возможность сегрегации на межкристаллитных границах (идентичные и неидентичные поверхности раздела). Однако реальное разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, трубчатых и луковичных структур, полимерных составляющих т.д. Наиболее распространенными являются одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры; последние характерны в большинстве случаев для пленок.

На рис. 1.1 и 1.2 показаны типичные структуры консолидированных наноматериалов. Эти снимки получены с помощью высокоразрешающих и обычных просвечивающих электронных микроскопов (ПЭМ) (рис. 1.1, а, д-з рис. 1.2), высокоразрешающего сканирующего электронного микроскопа (рис. 1.1, б, в) и атомно-силового микроскопа (рис. 1.1, г) с увеличением в 20000–3500000. Столбчатая и пластинчатая структуры пленок представлены на рис. 1.1, в-д; однофазные структуры - на рис. 1.1, а-г, ж; многофазные - на рис. 1.1, д, е, з; рис. 1.2.

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

Таблица 1.1. Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих

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

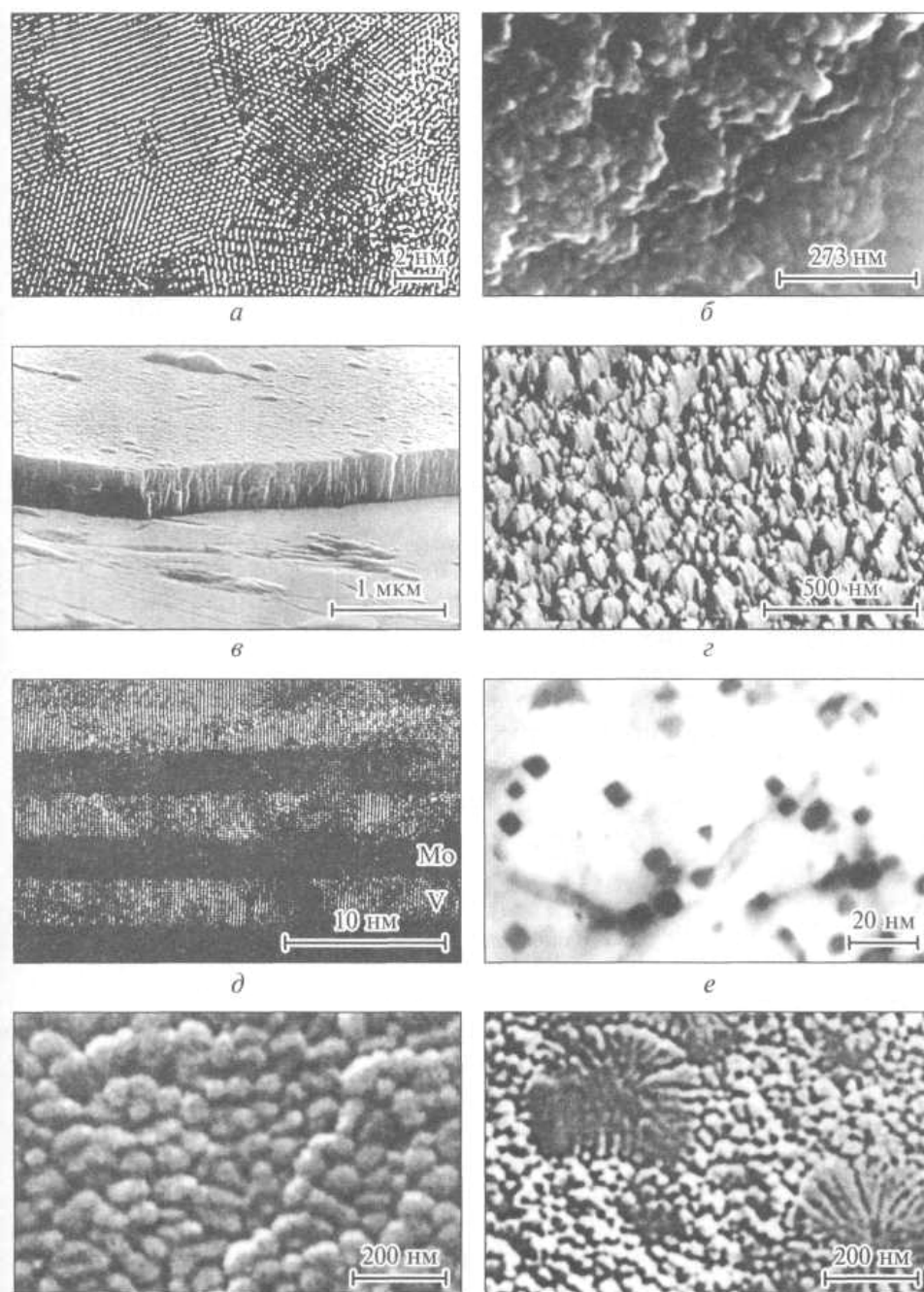


Рис. 1.1. Микрофотографии наноструктур:

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

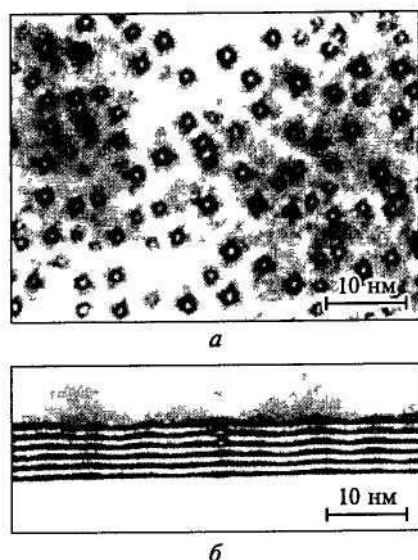


Рис. 1.2. Электронно-микроскопическое изображение квантовых точек InGaAs (а), сформированных на поверхности GaAs

На рис. 1.3, а показана схема тройного стыка, образованного зернами в виде тетраэдрических додекаэдров; на рис. 1.3, б представлена зависимость общей доли поверхностей раздела, а также доли собственно межзеренных границ и доли тройных стыков от размера зерен. График на рис. 1.3, б построен на основании простых геометрических соображений. Так, общая доля поверхностей раздела составляет

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

доля собственно межзеренных границ

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

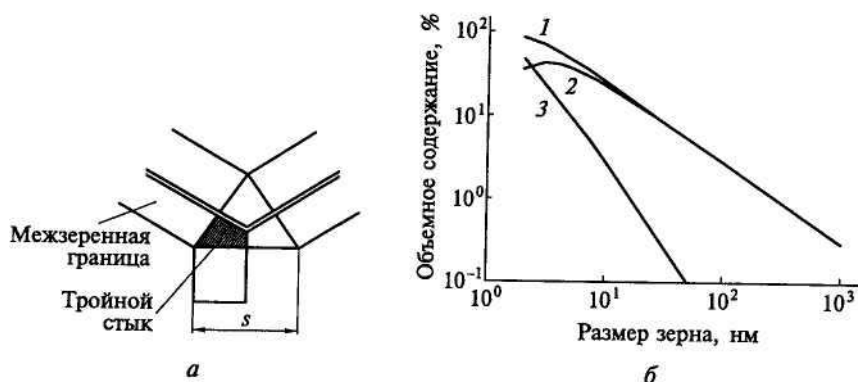


Рис. 1.3. Схема тройного стыка (а) и влияние размера зерна (б) на общую долю поверхностей раздела (1), долю межзеренных границ (2) и тройных стыков (3) при $s = 1$ нм

и соответственно доля тройных стыков

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

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

Из данных рис. 10.3, б следует, что существенная доля поверхностей раздела (несколько процентов) отвечает размеру зерен $L < 100$ нм; при $L \leq 10$ нм доля $V_{\text{п.р.}}$ составляет уже несколько десятков процентов, причем в этом интервале значений L доля тройных стыков стремительно растет. Доля поверхностей раздела в общем объеме материала приблизительно

равна $3s/L$, где при $s \approx 1$ нм доля $V_{\text{п.р.}} = 50\%$ достигается при $L \approx 6$ нм.

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

Хотя данные рис. 1.3, б дают лишь приблизительную оценку, поскольку получены с использованием грубых моделей, но, в принципе, они правильно характеризуют долю поверхностей раздела в структуре наноматериалов. Рост этой доли с уменьшением размера зерен - один из факторов, определяющих неравновесное состояние наноматериалов за счет увеличения избыточной свободной поверхностной энергии. Отметим также, что значения межфазной и граничной поверхностной энергии наноматериалов могут отличаться от таковых для обычных крупнокристаллических материалов. Надежные опытные данные об энергетических характеристиках поверхностей раздела в наноматериалах в настоящее время практически отсутствуют.

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

На рис. 1.4 показано влияние продолжительности осаждения пленок CdS из аммиачного раствора, содержащего ацетат кадмия, тиомочевину и триэтоксамин, при температуре 75°C на толщину пленки и размер зерен.

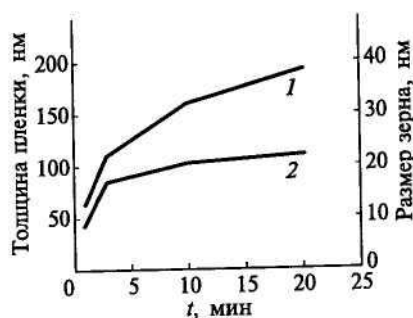


Рис. 1.4. Влияние продолжительности осаждения пленок CdS на толщину пленки (1) и размер зерен (2)

Согласно данным рис. 1.4, по существу, все пленки (даже толщиной более 100 нм) являются наноструктурными. Для пленок AlN и TiN, полученных соответственно электроннолучевым и дуговым методом, кристаллиты размером примерно 100 нм наблюдались в пленках толщиной около 700 нм.

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

Основные технологические приемы получения консолидированных наноматериалов перечислены в табл. 1.2. Здесь приведены также наиболее часто используемые варианты этих методов. Разумеется, эта классификация условна, поскольку границы между отдельными методами, как правило, размыты. Так, при проведении интенсивной пластической деформации или при нанесении покрытий часто в виде исходного сырья используют порошки, т.е. эти методы могут быть отнесены и к порошковой технологии. Стоит также упомянуть такие методы получения наноструктур, как облучение большими дозами нейтронов и ионов, интенсивную деформацию при трении и др.

Понятно, что каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Например, приемы порошковой технологии не всегда обеспечивают получение беспористых наноматериалов, однако они более универсальны применительно к изготовлению изделий различного размера и состава. Применение контролируемой кристаллизации из аморфного состояния, обеспечивающей получение беспористых образцов, ограничено составами, доступными для амортизации. Перечисленные в табл. 10.2 методы не конкурируют, а скорее дополняют друг друга, существенно расширяя спектр, их свойств и практических приложений. Разнообразие методов получения наноматериалов - одно из достоинств этих объектов.

Таблица 1.2. Основные методы получения консолидированных наноматериалов

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