

Лекции № 9-10. (Особенности структуры наноматериалов)

Зерна, слои, включения и поры в консолидированных наноматериалах

Основной элемент структуры консолидированных наноматериалов - зерно или кристаллит (эти понятия далее используются как синонимы). По существу, это области когерентного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. На рентгенограммах меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации кручением при высоком давлении и равноканальным угловым прессованием, наблюдается заметное уширение пиков (рис. 1.1). Интегральная ширина пиков B_{Σ} может быть рассчитана по формуле

$$B_{\Sigma} \approx \lambda / (L \cos \theta) + \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \operatorname{tg} \theta \quad 1.1$$

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

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

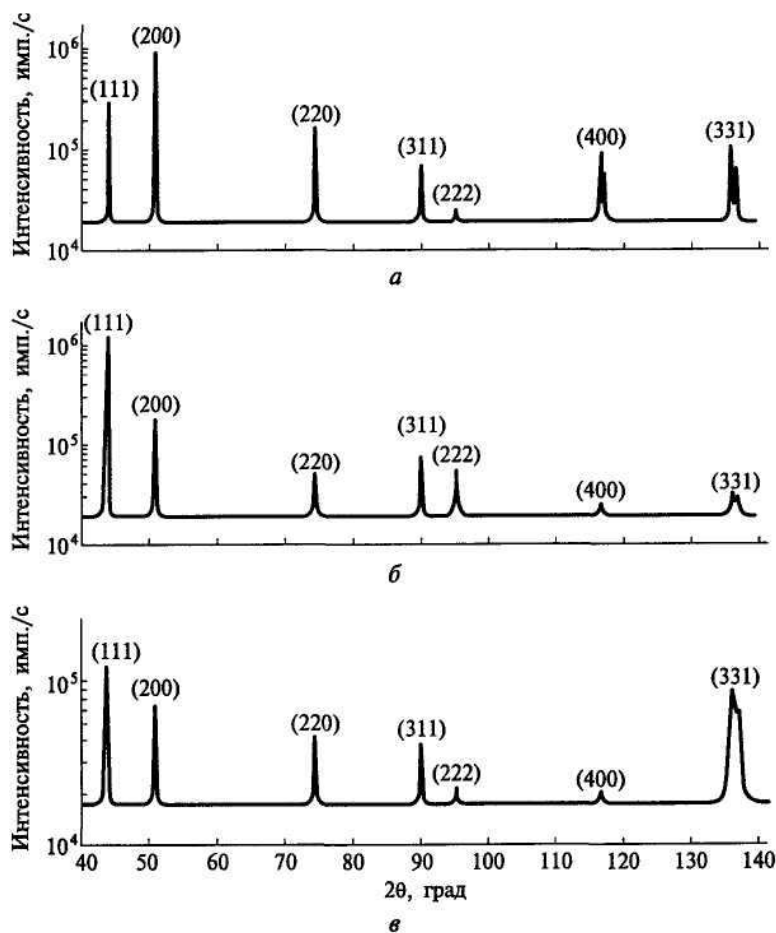


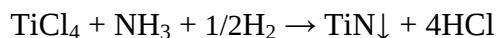
Рис. 1.1. Рентгенограммы меди:

a - исходное крупнокристаллическое состояние;

б, в - после интенсивной пластической деформации соответственно кручением при высоком давлении и равноканальным прессованием

Для различных кристаллографических направлений размер зерен может быть неодинаковым, что отражает роль текстуры, т.е. преимущественно ориентированного расположения зерен. Это особенно часто наблюдается при интенсивной пластической деформации (например, на рис. 1.1, б показана текстура $\langle 111 \rangle$), а также при получении пленок.

На рис. 1.2 приведены рентгенограммы пленок TiN, полученных методом химического осаждения по реакции



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

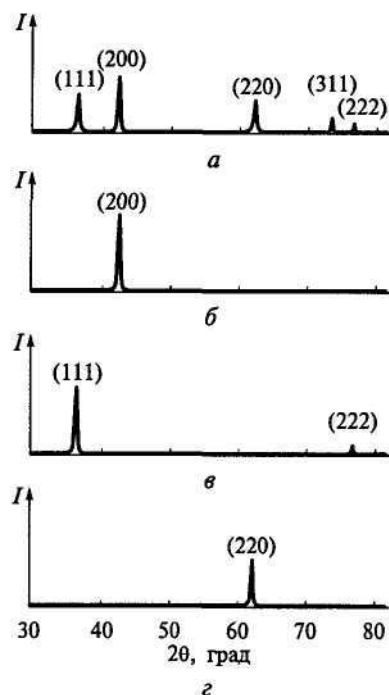


Рис. 1.2.

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

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

Кроме рентгеноструктурного анализа (РСА) важную информацию о форме и размере зерен дают электронно-микроскопические исследования, например, с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Высокое разрешение ПЭМ выявляет *типичную полосчатую структуру (так называемый «муаровый узор» из атомных плоскостей)*, характерную для кристаллического состояния, хотя отдельные участки с размытым изображением и нарушением полосчатости можно отнести к аморфным областям (см. Л.10, рис. 10.1. а). Учитывая малый размер зерен в этих пленках (несколько нанометров) и принимая во внимание данные рис. 10.3, а, можно полагать, что доля поверхностей раздела, где атомы находятся в разупорядоченном состоянии (близком к аморфному), может быть значительной, и наличие аморфных составляющих вполне закономерно. Зерна размером менее 1 - 2 нм, по всей вероятности, должны изолированно располагаться в аморфной матрице. В кристаллите размером 1 нм, если параметр решетки, как, например, в случае нитрида титана, составляет 0,42 нм, помещаются всего восемь (2^3) элементарных ячеек, т. е. в данном случае можно говорить о своеобразных *кластерно-консолидированных материалах*.

В многослойных наноструктурных пленках (их называют также сверхрешетками и характеризуют шагом Λ - суммой толщин индивидуальных слоев) можно наблюдать монокристаллические слои в случае хорошего (когерентного) сопряжения параметров кристаллических решеток. *Это пример так называемого послойного роста пленок по механизму Франка – Ван дер Мерве*. Морфологические особенности *островкового*

механизма роста пленок при отсутствии когерентности между пленкой и подложкой (механизм роста пленок по Фольмеру – Веберу) отчетливо прослеживаются при исследовании изломов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и поверхности с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ). Наконец, **комбинированный механизм роста пленок по Странскому – Крастанову** выявляется при использовании высокоразрешающего ПЭМ, как это видно на примере полупроводниковых гетероструктур на основе индий-галлиевого арсенида. Четырехугольные включения - это «квантовые точки» (атомные островки, в пределах которых природа носителей остается постоянной), расположенные между слоями арсенида галлия.

Измерение размера структурных составляющих наноматериалов осуществляется электронно-микроскопическими методами с помощью изображений прямого разрешения и темнопольных изображений с компьютерной обработкой результатов измерений для массивов, содержащих обычно не менее 1000 - 2000 кристаллитов (рис. 1.3).

При измерении размеров зерен, а также размеров частиц, включений и пор принято оценивать следующие параметры:

- 1) средний диаметр этих объектов по их числу L_n ,
- 2) средний линейный диаметр L_l ,
- 3) средний диаметр по поверхности (или диаметр эквивалентной окружности) L_s ,
- 4) средний диаметр по объему (или диаметр эквивалентной сферы) L_v :

$$\begin{aligned} L_n &= \sum_i (L_i n_i) / \sum_i n_i, \\ L_l &= \sum_i (L_i^2 n_i) / \sum_i (L_i n_i), \\ L_s &= \sum_i (L_i^3 n_i) / \sum_i (L_i^2 n_i), \\ L_v &= \sum_i (L_i^4 n_i) / \sum_i (L_i^3 n_i) \end{aligned} \quad (1.2)$$

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

Соотношения (1.2) получены для элементов сферической формы.

В силу особенностей методики измерений электронно-микроскопический анализ (см., например, темнопольное изображение на рис. 10.3, а) дает информацию о среднем диаметре частиц по их числу (L_n) или о среднем диаметре по поверхности (L_s), а РСА дает сведения о диаметре эквивалентной сферы (L_v). Между этими параметрами существуют определенные соотношения и можно убедиться, что

$$L_v > L_s > L_l > L_n.$$

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

$$F_l(L) = \frac{1}{(2\pi)^{0.5} \Delta_A} \exp \left[-\frac{(L - \bar{L}_A)^2}{2\Delta_A^2} \right], \quad (1.3)$$

$$F_{\text{El}}(L) = \frac{1}{(2\pi)^{0.5} \ln \Delta_A} \exp \left[-\frac{(\ln L - \ln \bar{L}_A)^2}{2 \ln \Delta_A^2} \right], \quad (1.4)$$

где $F_H(L)$, $F_{\text{лн}}(L)$ - нормальная и логарифмически-нормальная функции распределения, соответственно; Δ_A , Δ_G - среднеквадратичная арифметическая и геометрическая ошибки (отклонения), соответственно; $\bar{L}_A$, $\bar{L}_G$ средние арифметическое и геометрическое значения, соответственно.

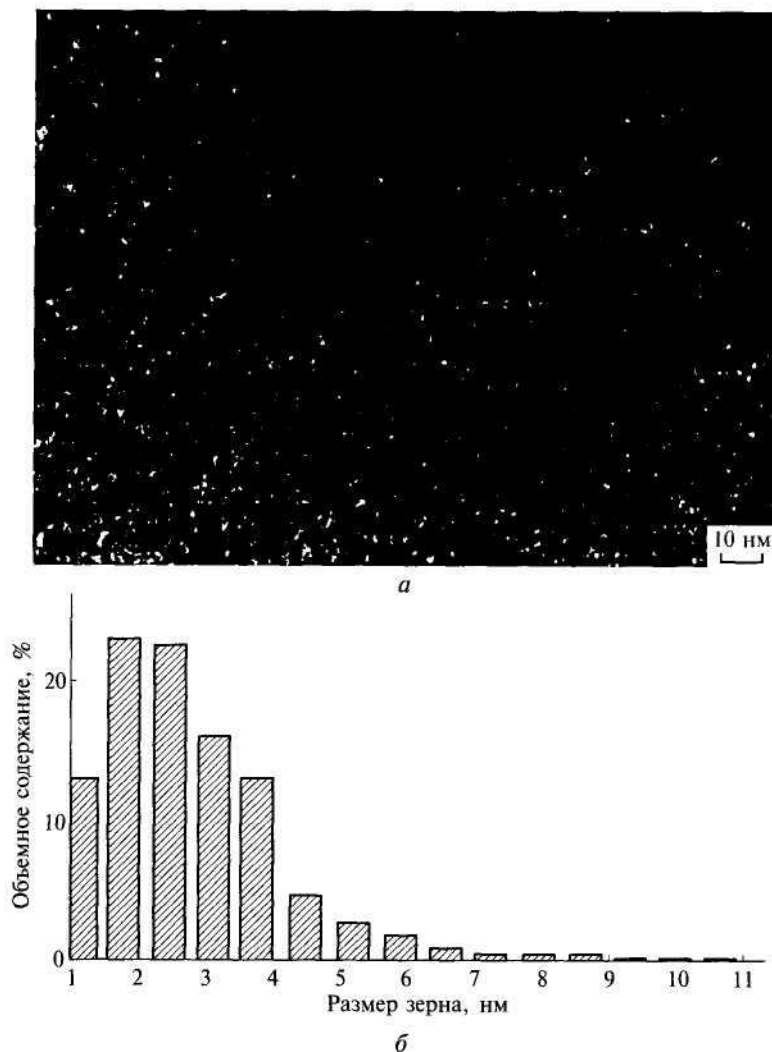


Рис. 1.3.
Темнопольное изображение пленки Ti(B, N) (а), полученной магнетронным распылением, и распределение зерен по размерам (б). Изображение получено с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа

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

На рис. 1.4 показано распределение кристаллитов по размерам для образцов палладия, изготовленных по методу Г. Глейтера прессованием ультрадисперсного порошка. Это данные компьютерной обработки темнопольных изображений, полученных с использованием ПЭМ (общее число кристаллитов 6150!), а также методом РСА (Фурье-анализ пиков (111), (222)).

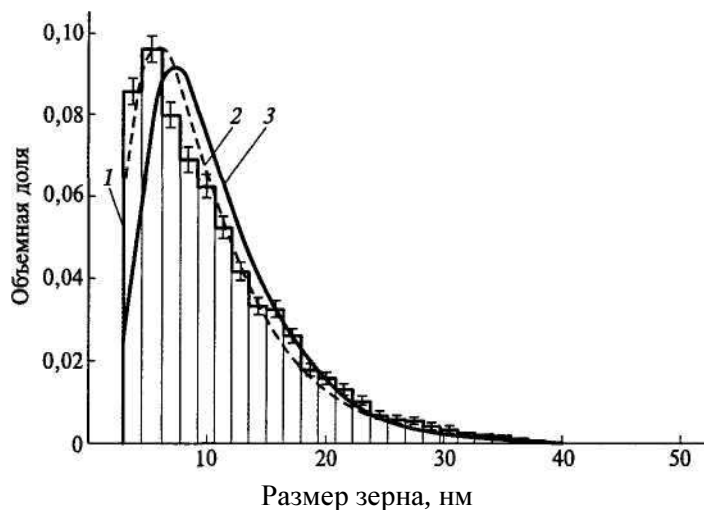


Рис. 1.4. Плотность распределения зерен наноструктурного образца палладия по размерам:
1 - данные, полученные с помощью ПЭМ;
2 - логарифмически-нормальное распределение данных, полученных с помощью ПЭМ;
3 - логарифмически-нормальное распределение результатов рентгеноструктурного анализа

Линии 2 и 3 на рис. 1.4 показывают логарифмически-нормальное распределение результатов ПЭМ и РСА. Очевидно, что опытные данные в основном соответствуют $F_{ЛН}$. Результаты обработки этих данных и аналогичных данных для ультрадисперсного порошка TiN приведены в табл. 1.1.

Таблица 11.1. Результаты определения размеров нанозерен Pd и TiN методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА)

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

Задача 1.1. Какое соотношение выполняется между параметрами L_n , L_s и L_v для размеров нанозерен Pd и TiN, определенных методами ПЭМ и РСА?

Согласие результатов, полученных методами ПЭМ и РСА, в основном удовлетворительное (результаты отличаются на 10 - 15%); причем практически всегда $L_{ПЭМ} < L_{РСА}$, но согласованность несколько ухудшается при переходе к более мелким объектам ($L \leq 10$ нм). Последнее обстоятельство связано с тем, что размер кристаллитов, определяемый методом РСА, пропорционален L^4/L^3 а с помощью ПЭМ – пропорционален L или L^3/L^2 , т.е. роль ошибок в первом случае значительно выше. Однако следует иметь виду, что с помощью ПЭМ информация о L регистрируется с гораздо меньшего участка исследуемого материала, чем в случае РСА. Таким образом, метод РСА дает более усредненную картину.

Реально наблюдаются различные смешанные варианты F_H и $F_{ЛН}$, а также случаи бимодального распределения, когда на графике плотности распределения кристаллитов по размерам имеется не один, а два максимума. Изучение распределения зерен по размерам важно для уточнения характера соотношений типа свойство–параметры структуры. Следует иметь в виду, что хотя количество крупных зерен в структуре может быть невелико, их объемная доля может быть значительной и это необходимо учитывать при анализе свойств наноматериалов. Кроме того, распределение зерен по размерам отражает технологические особенности получения нноматериалов и во многом определяет их термическую стабильность. Так, если для ультрадисперсного порошка, полученного, например, методом испарения–конденсации, наблюдается нормальное распределение частиц по размерам, то это свидетельствует о росте частиц путем присоединения одиночных атомов (**конденсационный механизм**), а при логарифмически-нормальном распределении превалирует **коалесценционный механизм**, когда рост частиц осуществляется за счет их объединения. В то же время наличие широкого распределения зерен по размерам в наноматериалах – предпосылка для интенсивного увеличения размера зерен при нагреве, поскольку большие зерна в структуре являются как бы зародышами для аномального роста за счет поглощения ими мелких «собратьев».

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

Для изучения топографии поверхности пленок и изломов рекомендуется применять сканирующий электронный микроскоп и атомно-силовой микроскоп. Планарные металлопроводящие наноструктуры типа приведенной на рис. 1.5 изготавливают и исследуют с помощью сканирующего туннельного микроскопа, который, с одной стороны, за счет приложенного потенциала позволяет вырывать и переносить атомы из одного места в другое, а, с другой стороны, используя характеристики туннельного тока, можно идентифицировать атомы разных элементов.

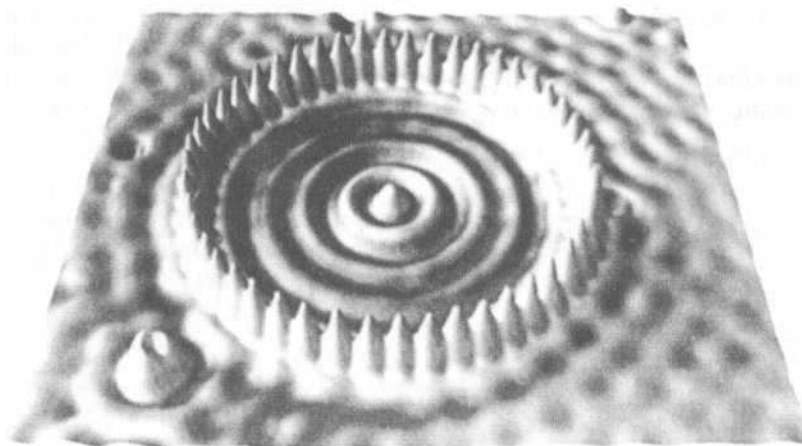


Рис. 1.5. «Квантовый загон» из 48 атомов железа.

Атомы железа расположены с помощью сканирующего туннельного микроскопа по окружности радиусом 7,3 нм на поверхности меди, где существует двухмерный электронный газ

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