

А. И.Гусев ,А. А.Ремпель

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



Гусев А.И.
Ремпель А.А.

Нанокристаллические материалы



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ ®

УДК 539.21
Г96
ББК 22.37



*Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 00-02-30012*

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

Дано систематическое изложение современного состояния исследований нанокристаллических материалов. Обобщены экспериментальные результаты по влиянию нанокристаллического состояния на микроструктуру и механические, теплофизические, оптические, магнитные свойства металлов, сплавов и твердофазных соединений. Рассмотрены основные методы получения изолированных наночастиц, ультрадисперсных порошков и компактных нанокристаллических материалов.

Для специалистов в области физики твердого тела, физической химии и химии твердого тела, материаловедения, для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Табл. 5. Илл. 60. Библиогр. 742 назв.

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

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

Оглавление

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



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

Предисловие редактора

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

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

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

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



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

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

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

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

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

материаловедения и практического применения наноматериалов.

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

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

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

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

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

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

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

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

А. Л. Ивановский



Введение

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

Обычно наночастицы проявляют каталитическую активность в очень узком диапазоне размеров. Например, родиевые катализаторы, получаемые разложением кластеров $Rh_6(CO)_{16}$, закрепленных на поверхности дисперсного кремнезема, катализируют реакцию гидрирования бензола только при размере частиц 1,5–1,8 нм, т.е. фактически по отношению к этой реакции каталитически активны лишь частицы Rh_{12} . Высокая селективность каталитической активности характерна и для наночастиц таких распространенных катализаторов как палладий и платина. Так, исследования гидрогенизации этилена при температуре 520 К и

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

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

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

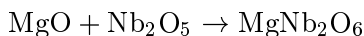
Катализ на малых металлических частицах можно рассматривать как проявление химического размерного эффекта. Так, в реакции гидрирования бензола, с использованием в качестве катализатора полученных разложением металлоорганических комплексов наночастиц никеля или палладия на подложке SiO_2 , с уменьшением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

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

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

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

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



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

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



например, двухбарьерный диод AlAs/GaAs/AlAs, состоящий из слоя арсенида галлия толщиной 4–6 нм, расположенного между двумя слоями арсенида алюминия AlAs толщиной 1,5–2,5 нм. В рентгеновской и ультрафиолетовой оптике применяются специальные зеркала с многослойными покрытиями из чередующихся тонких слоев элементов с большой и малой плотностью — например, вольфрама и углерода или молибдена и углерода; каждая пара слоев имеет толщину около 1 нм, причем слои должны быть гладкими на атомарном уровне. Другими оптическими устройствами с наноразмерными элементами, предназначенными для использования в рентгеновской микроскопии, являются зонные пластинки Френеля с наименьшей шириной зоны около 100 нм и дифракционные решетки с периодом менее 100 нм.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Глава 1

Методы синтеза нанокристаллических порошков

1.1. Газофазный синтез (конденсация паров)

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



камеры. Для объемных конденсатов более характерны частицы сферической формы, тогда как частицы поверхностного конденсата имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Если давление газа меньше примерно 15 Па, то на стенках достаточно большой реакционной камеры (диаметром более 0,25 м) оседают сферические частицы металлов со средним диаметром $d < 30$ нм. При росте давления до нескольких сотен Па образование высокодисперсных металлических частиц завершается в конвективных потоках газа вблизи испарителя.

Газофазный синтез позволяет получать частицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров. Более мелкие частицы контролируемого размера получают с помощью разделения кластеров по массе во времяпролетном масс-спектрометре. Например, пары металла пропускают через ячейку с гелием под давлением порядка 1000-1500 Па, затем выводят в высоковакуумную камеру ($\sim 10^{-5}$ Па), где масса кластера устанавливается по времени пролета определенного расстояния в масс-спектрометре. Таким способом получали кластеры сурьмы, висмута и свинца, содер-

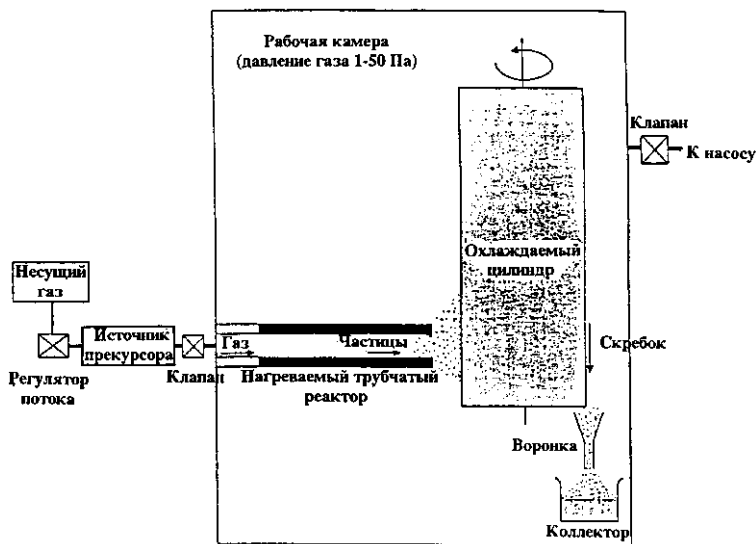


Рис. 1.1. Схема аппаратуры для получения нанокристаллических керамических порошков методом конденсации паров с использованием как источника конденсируемого пара металлоорганических прекурсоров [24].

жащие 650, 270 и 400 атомов соответственно; температура газообразного гелия в случае паров Sb и Bi составляла 80 К, а в случае паров Pb – 280 К [15].

В последние годы газофазный синтез наночастиц получил заметное развитие благодаря использованию разнообразных методов нагрева испаряемого вещества.

Высокодисперсные осадки серебра и меди на стекле были получены испарением металлов в инертной атмосфере при давлении 0,01–0,13 Па [16]. Этим же методом были получены кластеры Li_n , содержащие от пятнадцати и менее атомов лития [17]. Нанокристаллические порошки оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 получали испарением оксидных мишеней в атмосфере гелия [18], магнетронным распылением циркония в смеси аргона и кислорода [19], контролируемым окислением нанокристаллов иттрия [20]. Для получения высокодисперсных порошков нитридов переходных металлов использовали электронно-лучевой нагрев мишеней из соответствующих металлов, испарение проводили в атмосфере азота или аммиака при давлении 130 Па [21].

Для получения нанокристаллических порошков применяют также плазменный, лазерный и дуговой способы нагрева. Так, авторы [22,23] получали наночастицы карбидов, оксидов и нитридов с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере метана (в случае карбидов), кислорода (в случае оксидов), азота или аммиака (в случае нитридов). Импульсное лазерное испарение металлов в атмосфере инертного газа (He или Ar) и газа-реагента (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) позволяет получать смеси нанокристаллических оксидов различных металлов, оксидно-нитридные или карбидно-нитридные смеси. Состав и размер наночастиц можно контролировать изменением давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), мощностью лазерного импульса, температурного градиента между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация.

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

Авторы [24] модифицировали метод конденсации для получения керамических нанопорошков из металлоорганических прекурсоров. В использованной ими аппаратуре (рис. 1.1) испарителем был трубчатый реактор, в котором прекурсор сме-

плавился с несущим инертным газом и разлагался. Полученный непрерывный поток кластеров или наночастиц попадал из реактора в рабочую камеру и конденсировался на холодном вращающемся цилиндре. Успешное проведение процесса обеспечивалось малой концентрацией прекурсора в инертном газе, быстрым расширением и охлаждением газового потока при выходе из реактора в рабочую камеру, низким давлением в рабочей камере. Полученные этим способом нанопорошки по своим характеристикам (дисперсный состав, агломерируемость, температура спекания) не отличались от нанопорошков, синтезируемых стандартным методом испарения и конденсации. Свойства изолированных нанокристаллических частиц в большой мере определяются вкладом поверхностного слоя. Для сферической частицы, имеющей диаметр d и толщину поверхностного слоя δ , доля поверхностного слоя в общем объеме частицы равна

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\pi d^3/6 - \pi(d - 2\delta)^3/6}{\pi d^3/6} \approx 6 \frac{\delta}{d}.$$

При толщине поверхностного слоя δ , равной 3–4 атомным монослоям (0,5–1,5 нм), и среднем размере нанокристалла 10–20 нм, на поверхностный слой приходится до 50 % всего вещества. Однако высокоразвитая поверхность изолированных нанокристаллических частиц крайне увеличивает их реакционную способность и, в свою очередь, сильно затрудняет их изучение.

1.2. Плазмохимический синтез

Одним из самых распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез [25–31]. Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000–8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная,



аргоновая плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысоко-частотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100–200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Главные недостатки плазмохимического синтеза — широкое распределение частиц по размерам и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1–5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия [15–29, 32–37]. Наиболее широко плазмохимический метод применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V групп; анализ структуры и свойств ультрадисперсных (со средним размером частиц менее 50 нм) нитридных порошков можно найти в монографии [38, раздел 1.4].

Температура плазмы, достигающая до 10000 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (за 10^{-3} — 10^{-6} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Плазмохимический синтез включает в себя несколько этапов. На первом этапе происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронах. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные и СВЧ плазмотроны не имеют этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Выбор места и скорости закалки позволяет получить порошки с заданным составом, формой и размером частиц.

Получаемые плазмохимическим синтезом порошки имеют



правильную форму и размер частиц от 10 до 100 нм и более. Плазмохимические порошки карбидов металлов, бора и кремния обычно получают взаимодействием хлоридов соответствующих элементов с водородом и метаном или другими углеводородами в аргоновой высокочастотной или дуговой плазме; нитриды получают взаимодействием хлоридов с аммиаком или смесью азота и водорода в низкотемпературной СВЧ-плазме. С помощью плазмохимического синтеза можно получать также многокомпонентные ультрадисперсные порошки, представляющие собой смеси карбида и нитрида, нитрида и бориды, нитридов разных элементов и т.д.

Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислородсодержащей плазме. В [39] описан плазмохимический синтез наночастиц оксида алюминия со средним размером 10–30 нм. Из результатов этой работы следует, что образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного вдувания воздуха, за счет чего происходит быстрое снижение температуры. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы. Плазмохимический синтез с окислением частиц алюминия в потоке кислородсодержащей плазмы приводит к образованию более крупных частиц оксида по сравнению с окислением предварительно полученного пара металла.

К плазмохимическому синтезу достаточно близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси [40–44]. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнения. Размер нанокристаллических частиц уменьшается с ростом интенсивности (мощности, отнесенной к единице площади) лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Авторы [41] получили этим методом из газовой смеси силана SiH_4 и аммиака NH_3 нитрид кремния Si_3N_4 с размером частиц 10–20 нм.

Плазмохимический метод используется и для получения порошков металлов. Например, ультрадисперсные порошки меди с размером частиц менее 100 нм и сравнительно узким распределением частиц по размеру получают восстановлением хлорида меди водородом в аргоновой электродуговой плазме с температурой до 1800 К.

Газофазный синтез с использованием лазерного излучения для создания и поддержания плазмы, в которой происходит химическая реакция, оказался эффективным методом получения молекулярных кластеров.

Молекулярные кластеры — новая структурная модификация вещества, поэтому обсудим более подробно успехи и открывающиеся возможности создания ранее не известных полиморфных модификаций веществ с нанометровыми размерами структурных элементов. Молекулярные кластеры занимают совершенно особое место среди веществ, имеющих наноструктуру. Наиболее известны среди них фуллерены [45–47] — новая аллотропная модификация углерода наряду с графитом и алмазом. Центральное место среди фуллеренов принадлежит молекуле C_{60} , имеющей наиболее высокую симметрию и, как следствие, наибольшую стабильность. По форме молекула фуллерена C_{60} напоминает покрывшую футбольного мяча и имеет структуру правильного усеченного икосаэдра. В молекуле фуллерена C_{60} атомы углерода образуют замкнутую полую сферическую поверхность, состоящую из 5- и 6-членных колец, причем каждый атом имеет координационное число, равное трем, и находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника. Высокой стабильностью обладает также фуллерен C_{70} , имеющий форму замкнутого сфероида. Фуллерены можно рассматривать как сферическую форму графита, так как механизмы межатомного связывания в фуллерене и объемном графите в очень большой степени подобны.

Очень необычны свойства фуллеренов. Так кристаллические фуллерены представляют собой полупроводники и обладают фотопроводимостью при оптическом излучении, а кристаллы C_{60} , легированные атомами щелочных металлов, обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при 30 К и выше. Превращение кристаллического фуллерена в алмаз происходит даже при комнатной температуре при давлении 20 ГПа, а при нагреве фуллерена до 1500 К, для перехода в алмаз достаточно давления 7 ГПа (для аналогичного превращения графита в алмаз требуются температура 900 К и давление 30–50 ГПа). Растворы фуллеренов имеют нелинейные оптические свойства, что проявляется в резком снижении прозрачности раствора при превышении некоторого критического значения интенсивности оптического излучения. Фуллеренам как молекулярным кластерам посвящены тысячи оригинальных статей, десятки обзоров и монографий, поэтому в данной книге

они только упоминаются в связи с синтезом нового класса молекулярных кластеров, имеющих состав M_8C_{12} , где M — атом металла.

После открытия молекулярных кластеров углерода и первых наблюдений молекулы фуллерена C_{60} [45–47], после интенсивных и разнообразных исследований синтеза, строения и свойств фуллеренов (см., например, [48–50]) прилагались большие усилия для получения молекулярных кластеров других веществ. По аналогии с фуллеренами ожидалось, что эти молекулярные кластеры должны иметь уникальные физические и химические свойства, отличные от свойств известных полиморфных модификаций этого же вещества.

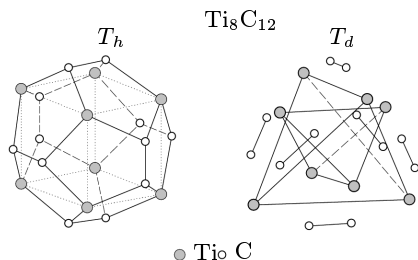


Рис. 1.2. Додекаэдрическая структура молекулярного кластера Ti_8C_{12} с симметрией T_h , и T_d с учетом разной длины связей Ti-C и C-C.

Поиски новых молекулярных кластеров увенчались открытием в 1992 году [51] нового необычного стабильного заряженного кластера $Ti_8C_{12}^+$, соответствующего молекуле стехиометрического состава Ti_8C_{12} в форме пентагондодекаэдра (рис. 1.2). В идеальной додекаэдрической молекуле все атомы расположены на сфере, а ее поверхность, полученная соединением ближайших атомов, состоит из двенадцати правильных пятиугольников. В идеальной молекуле все атомы титана и углерода имеют одинаковую (как в фуллерене C_{60}) координацию, равную трем, занимают одинаковые позиции и распределены по вершинам додекаэдра таким образом, что титан связан только с углеродом, а шесть димеров C_2 чередуются с восемью атомами Ti. Идеальную додекаэдрическую структуру Ti_8C_{12} можно представить как образованный восемью атомами Ti куб, с каждой гранью которого связан димер C_2 . Точечная группа симметрии такой идеальной структуры включает 24 элемента симметрии (повороты и отражения). В силу высокой симметрии идеальная молекула металлокарбона должна быть весьма стабильной.

Другая возможная структура кластера Ti_8C_{12} имеет точечную группу симметрии T_d [52] (см. рис. 1.2). В этой конфигурации атомы титана занимают позиции двух типов, причем узлы, относящиеся к позициям каждого типа, образуют тетраэдр. Меньший тетраэдр повернут по отношению к большему на 90° .

Разница в позициях атомов титана состоит в их различном положении относительно димеров C_2 . Действительно, шесть димеров C_2 расположены параллельно ребрам большого тетраэдра из атомов $Ti(1)$ и перпендикулярно ребрам меньшего тетраэдра, образованного четырьмя атомами $Ti(2)$. Атомы $Ti(1)$ связаны с тремя ближайшими атомами углерода, а атомы $Ti(2)$ — с шестью атомами углерода. Расстояние $Ti(1)$ -C равно 0,193 нм, расстояние $Ti(2)$ -C равно 0,219 нм [52]. Вопрос о том, какая из двух структур (с симметрией T_h , или T_d) реализуется на самом деле, до сих пор не решен.

Кластеры Ti_8C_{12} были получены методом плазмохимического газофазного синтеза. В качестве инертного газа использовали гелий, реагентами были углеводороды (метан, этилен, ацетилен, пропилен и бензол) и пары титана; давление газовой смеси в реакторе составляло 93 Па (0,7 мм рт.ст.). Для испарения вращающегося металлического прутка титана и создания ионизированного пучка паров металла использовали сфокусированное излучение Nd-лазера с длиной волны 532 нм. Нейтральные и ионизированные кластеры выделяли из продуктов реакции и анализировали с помощью масс-спектрометра. В масс-спектрах продуктов реакции обнаруживался резкий пик, соответствующий молекуле Ti_8C_{12} . Наряду с нейтральными молекулами в смеси ионизированных газов образуются стабильные ионы $Ti_8C_{12}^+$.

Авторы [51] предположили, что кластер Ti_8C_{12} является членом нового класса молекулярных кластеров и назвали такой кластер металлокарбогедрен или Met-Car (metallocarbohedrene, меткар, или, следуя терминологии [49], металлокарбон). В металлокарбонах атомы переходного металла и углерода образуют структуру, подобную клетке (cage-like structure). Действительно, вскоре были получены другие кластеры M_8C_{12} таких переходных металлов как Zr, Hf, V [53,54], Cr, Mo и Fe [55]. Описание металлокарбонов можно найти в обзорах [56,57].

По мнению [51] высокая стабильность кластера Ti_8C_{12} является следствием особой геометрической и электронной структуры, присущей таким кластерам, а химические связи в молекуле Ti_8C_{12} подобны тем, что существуют в углеродных фуллеренах. Однако, в отличие от фуллерена C_{60} , в ионизированной или нейтральной молекуле типа M_8C_{12} имеются только пятичленные кольца. По форме поверхности весьма стабильный кластер Ti_8C_{12} соответствует гипотетическому нестабильному (и в силу этого нереализованному на практике) фуллерену C_{20} . Уже из

этого сравнения видно, что полное подобие химических связей в кластерах M_8C_{12} и в углеродных фуллеренах маловероятно.

Действительно, выполненные расчеты равновесной кристаллической и электронной структуры кластера Ti_8C_{12} [58] показали, что связи атомов титана с тремя соседними атомами углерода совсем не такие, как связи в графите или в фуллерене C_{60} ; в частности, длины связей Ti-C и C-C в Ti_8C_{12} различаются почти в полтора раза и равны $3,76a_0$ и $2,63a_0$ ($a_0 = 0,052918$ нм – радиус первой боровской орбиты), соответственно; согласно [59] длина связи Ti-C примерно на 30 % превышает длину связи C-C. В то же время атомы углерода и титана находятся на почти одинаковом расстоянии от центра кластера. Это означает, что реальный додекаэдр Ti_8C_{12} сильно деформирован и искажен. Согласно [58] связующие состояния кластера Ti_8C_{12} образованы комбинацией (d -орбиталей Ti и молекулярных орбиталей C_2 , а заполненный уровень с наибольшей энергией расположен между связующими и антисвязующими состояниями титана, что обеспечивает стабильность кластера. Аналогичные выводы о том, что кластеры M_8C_{12} имеют форму не идеального, а искаженного пентагондодекаэдра, были получены в других теоретических расчетах.

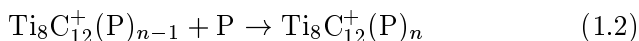
Несколько иные результаты были получены [60] при сравнительном изучении электронной структуры меткара Ti_8C_{12} с симметрией T_h , и T_d . Согласно [60] в структурах обоих типов заполненный уровень с наибольшей энергией приходится на резкий пик плотности состояний, образованный в основном $C2p$ и $Ti3d$ -атомными орбиталями. Высокая химическая стабильность соединения Ti_8C_{12} обусловлена сочетанием сильных $Ti3d-C2p$ -взаимодействий между атомами титана и димерами C_2 , с одной стороны, и C-C-взаимодействий в димерах углерода, с другой стороны. В структурах обоих типов Ti_8C_{12} имеет открытую электронную оболочку, что позволяет выступать ему как в роли донора, так и в роли акцептора электронной плотности. В расчетах [60] параметры структуры и межатомные расстояния для симметрии T_h , были взяты из [59], а для симметрии T_d – из [52].

Атомы в молекулах металлокарбонатов образуют сильные связи. Например, энергия связи, приходящаяся на один атом молекулы Ti_8C_{12} , составляет $6,1-6,7$ эВ/атом [58,59,61]. Для сравнения, эта величина в молекуле фуллерена C_{60} равна $7,4-7,6$ эВ/атом [62,63], а в карбиде титана TiC с ГЦК структурой типа B1 (NaCl) – $7,2$ эВ/атом [58].

Предложенные в [58,60] представления о геометрии и элек-

тронной структуре молекулярных кластеров Ti_8C_{12} хорошо объясняют особенности реакционного поведения этих кластеров по отношению к полярным и неполярным веществам.

Исследования взаимодействия между кластерами $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$ и полярными молекулами метанола CH_3OH , воды H_2O и аммиака NH_3 [64] показали, что при комнатной температуре реакция между ними



протекает через восемь последовательных шагов по присоединению полярной молекулы Р. Это означает, что первая сольватационная оболочка иона $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$ образована восемью полярными молекулами. В реакциях с бензеном и этиленом образующаяся первая сольватационная оболочка включает только четыре углеводородные молекулы с двойными π -связями. Наконец, кластер $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$ при комнатной температуре полностью инертен по отношению к неполярным молекулам кислорода и метана. Как полагают авторы [64], если кластеры Ti_8C_{12} могут удерживаться вместе силами Ван-дер-Ваальса и образовывать крупные кристаллы, как фуллерен C_{60} , то объемный материал Ti_8C_{12} будет очень устойчив на воздухе. Заметим также, что несмотря на реакционную активность $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$ по отношению ко многим веществам, взаимодействие между ними протекает только как ассоциация лигандов, без разрыва каких-либо химических связей в кластере. Это подтверждает высокую стабильность металлокарбонатов.

Очень интересно, что при плазмохимическом газофазном синтезе [51,53,54] наблюдалось преимущественное образование кластерных частиц M_8C_{12} и M_mC_n (M-Ti, Zr, Hf, V) с соотношением М:С приблизительно 1,5–2,0, а не наночастиц карбидов TiC, ZrC, HfC, VC с ГЦК кристаллической структурой. При аналогичном синтезе в системах Ta-C и Nb-C наряду с кластерами Ta_mC_n и Nb_mC_n , по составу близкими к M_8C_{12} , образовывались в небольшом количестве нанокристаллические частицы M_mC_n с $m \approx n$, имеющие ГЦК структуру. Между тем обычный плазмохимический синтез (без применения лазерного нагрева плазмы) позволяет получать только карбидные наночастицы. Таким образом, при газофазном синтезе в системах "переходный металл-углерод" возможно образование двух структур — кубической и типа металлокарбогедренов. Поскольку первоначально в каждой системе М-С обычно обнаруживали кластеры

(или частицы) только одного структурного типа, то можно было предположить, что избирательное образование той или иной структуры обусловлено их термодинамической стабильностью.

Однако авторы [65] сообщили, что в результате синтеза при их экспериментальных условиях в системах Ti-C и V-C одновременно образуются кубическая ($M_{14}C_{13}$) и додекаэдрическая M_8C_{12} структуры. Большее образование кубических наночастиц по сравнению с M_8C_{12} происходило при малой мощности лазерного излучения. В [65] предполагается, что образование металлокарбонидов может происходить путем фотодиссоциации кубических наночастиц, что свидетельствует о высокой устойчивости кластеров M_8C_{12} .

С учетом результатов [51,53–55,65] естественно предположить, что возможные причины преимущественного образования карбидных ГЦК наночастиц или молекулярных кластеров M_8C_{12} могут иметь и кинетическую природу. Правильный ответ на вопрос о причинах преимущественного образования той или иной структуры практически важен, так как позволяет сознательно получать именно ту кристаллическую модификацию наноструктурного материала, которая необходима, т.е. реально осуществлять направленный синтез наноматериала.

Для разрешения этого вопроса было исследовано образование кластеров Nb_mC_n в системе Nb-C [66] в зависимости от условий синтеза (концентрации углеродсодержащего реагента в газовой атмосфере, мощности излучения лазера). Для испарения прутка металлического ниобия, разогрева и поддержания плазмы использовали излучение Nd-лазера с длиной волны 532 нм. В качестве буферного газа применяли гелий, общее давление газовой смеси составляло от 0,4 до 0,65 МПа. Масс-спектры ионизированных кластеров $Nb_mC_n^+$ снимали непосредственно с плазмы с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Анализ полученных масс-спектров показал, что наночастицы с кубической структурой и с соотношением Nb:C $\approx 1 : 1$ ($Nb_{14}C_{13}$) образуются при относительно низкой (4 %) концентрации метана CH_4 в гелии и мощности излучения 10–15 мДж/имп. При концентрации метана от 8 до 20 % и мощности излучения не менее 15 мДж/имп преимущественно образуются додекаэдрические частицы с соотношением Nb:C, близким к 1:2 (например, $Nb_{11}C_{21}$, $Nb_{13}C_{22}$ и т.д.). Интересно, что увеличение концентрации углеводородов сопровождается ростом кластеров — так при концентрации метана 8 % самыми крупными являются кластеры Nb_8C_{12} , а при концентрации, равной 20 %, появляются кла-

стеры $Nb_{11}C_{21}$, $Nb_{12}C_{22}$, $Nb_{13}C_{22}$ и $Nb_{14}C_{25}$. Аналогичный рост кластеров наблюдался при лазерном газофазном синтезе в системе Zr-C, где появлялись кластеры $Zr_{13}C_{22}$, $Zr_{14}C_{21}$ и $Zr_{14}C_{23}$ [67], что указывало на образование структур, представляющих собой сдвоенные додекаэдры.

На основе полученных результатов авторы [66] пришли к выводу, что металлокарбогедрены (в особенности крупные кластеры, состоящие из двух или более соединенных между собой додекаэдров) образуются в условиях высокой концентрации углеводорода и большой мощности лазерного излучения, способствующего дегидрогенизации углеводорода, т.е. в условиях повышенного содержания углерода в плазме. Уменьшение концентрации углеводорода или понижение мощности излучения снижают содержание углерода в плазме, вследствие чего при относительном дефиците углерода образуются карбидные наночастицы MC с ГЦК структурой, в которых содержание углерода меньше, чем в молекулярных кластерах M_mC_n . Из этого ясно, что в условиях газофазного синтеза образование в системах M-C кубических или додекаэдрических структур в большей степени определяется кинетическими, а не термодинамическими факторами.

В целом плазмохимический синтез с разными способами создания плазмы — один из наиболее перспективных методов получения разнообразных наноструктурных материалов.

1.3. Осаждение из коллоидных растворов

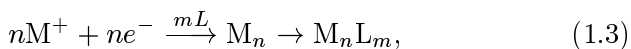
Обычный способ получения наночастиц с помощью коллоидных растворов заключается в их синтезе из исходных реагентов раствора и прерывании реакции в определенный момент времени [68–72], после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое. Так нанокристаллические порошки сульфидов получают с помощью реакции сероводородной кислоты H_2S или сульфида Na_2S с водорастворимой солью металла. Например нанокристаллический сульфид кадмия CdS получают осаждением из раствора перхлората кадмия и сульфида натрия; рост размеров наночастиц прерывают скачкообразным увеличением pH раствора. Образование металлических или полупроводниковых кластеров возможно внутри пор молекулярного сита (цеолита). Изоляция кластеров внутри пор сохраняется при нагреве до весьма высоких температур. Например, полупроводниковые кластеры $(CdS)_4$ были синтезированы внутри полостей цеолитов [73]. Анализу свойств кластеров,



полученных в ультратонких каналах и, в частности, в порах цеолитов, посвящен обзор [74].

Среди всех методов получения изолированных наночастиц и нанопорошков метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью и позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или в устройствах микроэлектроники. Основная проблема метода осаждения из коллоидных растворов связана с тем, как избежать коалесценции полученных наночастиц.

Химический синтез больших металлических кластеров с использованием коллоидных растворов подробно рассмотрен в [75]. Существуют различные химические приемы получения наночастиц в коллоидных растворах, однако в любом случае необходимо защитить частицы, чтобы предотвратить их коалесценцию. Стабилизация коллоидных частиц и кластеров достигается с помощью молекул лиганда. В качестве лигандов используют различные полимеры. Схематическая реакция получения стабилизированного лигандом металлического кластера M_n имеет следующий вид:



где L — молекула лиганда. Полученные таким способом металлические кластеры золота, платины, палладия могут содержать от 300 до 2000 атомов. Металлические кластеры имеют кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру. В этих кластерах центральный атом окружен несколькими оболочками, число атомов в которых равно $10k^2 + 2$ (k — номер оболочки), т.е. первая оболочка содержит 12, вторая — 42, третья — 92 атома и т.д. В кластерах, стабилизированных лигандами, можно выделить металлическое ядро, где ближайшими соседями атома металла являются только металлические атомы, и внешнюю оболочку из металлических атомов, частично связанных с молекулами лиганда. Металлические кластеры, состоящие из 55 атомов, размещенных в двух оболочках, являются, видимо, наименьшими по размеру частицами, еще сохраняющими часть свойств металла; однако сканирующая туннельная спектроскопия уже свидетельствует о расщеплении электронных уровней в таких частицах при комнатной температуре.

Гидролиз солей металлов используют для получения коллоидных частиц оксидов [76–78]. Например, нанокристалличе-

ские оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов. Тонкодисперсный оксид титана получают также гидролизом титанил-сульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 1000–1300 К. Для стабилизации коллоидных растворов во избежание коагуляции наночастиц используют полифосфаты, амины, гидроксильные ионы.

Коллоидные растворы полупроводниковых оксидных и сульфидных наночастиц непосредственно (без осаждения) используются в фотокаталитических процессах синтеза и деструкции органических соединений, разложения воды. Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агломерированных наночастиц, прокаливают при 1200–1500 К. Например, высокодисперсный порошок карбида кремния ($d \sim 40$ нм) получают гидролизом органических солей кремния с последующим прокаливанием в аргоне при 1800 К [79]. Для получения высокодисперсных порошков оксидов титана и циркония довольно часто используется осаждение с помощью оксалатов.

Для получения высокодисперсных порошков из коллоидных растворов применяется также криогенная сушка. Раствор распыляется в камеру с криогенной средой и вследствие этого замерзает в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды понижают так, чтобы оно было меньше, чем равновесное давление над замороженным растворителем, и нагревают материал при непрерывной откачке для возгонки растворителя. В результате образуются тончайшие пористые гранулы одинакового состава, прокаливанием которых получают порошки.

К методам осаждения можно отнести также предложенный авторами [80,81] способ получения нанокристаллических композиций из карбида вольфрама и кобальта, предназначенных для изготовления твердых сплавов. Коллоидные растворы солей вольфрама и кобальта высушивали распылением, затем полученный порошок подвергали низкотемпературному карботермическому восстановлению во взвешенном слое, благодаря чему сохранялась высокая дисперсность. Для торможения роста зерен и уменьшения растворимости карбида вольфрама в кобальте в смесь добавляли нестехиометрический карбид ванадия в количестве до 1 масс.%. Полученный из этой нанокристаллической композиции твердый сплав отличался оптимальной комбинацией высокой твердости и большой прочности [80–82]. В работе [83] показано, что каждая нанокompозитная частица WC-Co, имею

щая размер примерно 75 мкм, состоит из нескольких миллионов нанокристаллических зерен WC с размером менее 50 нм, распределенных в матрице кобальта. Спеканием нанокompозитной смеси карбида вольфрама с 6,8 масс.% Co и 1 масс.% VC были получены сплавы, в которых 60 % зерен WC имели размер менее 250 нм и 20 % — менее 170 нм. Еще более тонкозернистую структуру имел сплав, содержащий помимо карбида вольфрама 9,4 масс.% Co, 0,8 масс.% Cr_3C_2 и 0,4 масс.% VC. После спекания при 1670 К в этом сплаве 60% зерен карбида вольфрама имели размер менее 140 нм и 20 % — менее 80 нм. Сравнение наносплава и обычного поликристаллического сплава, имеющих одинаковую твердость, показывает, что трещиностойкость наносплава в 1,2–1,4 раза больше, чем трещиностойкость обычного крупнозернистого сплава [83].

1.4. Термическое разложение и восстановление

При термическом разложении используют обычно сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды и амиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Получение высокодисперсных металлических порошков методом термического разложения различных солей подробно описано в [84]. Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при температуре 470–530 К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 100–300 нм.

Вариантом пиролиза является разложение металлоорганических соединений в ударной трубе, после чего свободные атомы металла конденсируются из пересыщенного пара [14]. Закрытая с обеих сторон длинная стальная труба перегораживается на две неравные части тонкой диафрагмой из майларовой пленки или алюминиевой фольги. Более длинную часть трубы заполняют аргоном под давлением 1000–2500 Па с примесью 0,1–2,0 мол.% металлорганического соединения. Другая часть трубы заполняется гелием или смесью гелия с азотом до тех пор, пока мембрана не прорвется. При разрыве мембраны возникает ударная волна, на фронте которой температура может достигать 1000–2000 К. Ударный нагрев газа приводит к разложению металлоорганического соединения за несколько микросекунд после прохождения фронта волны, и свободные атомы металла образуют



сильно пересыщенный пар, способный быстро конденсироваться. Этим способом получали тонкодисперсные порошки железа, висмута и свинца.

Комбинацией термического разложения и конденсации является сверхзвуковое истечение газов из камеры, в которой поддерживаются повышенные постоянное давление и температура, через сопло в вакуум [14]. В этом случае тепловая энергия молекул газа трансформируется в кинетическую энергию сверхзвукового потока, а газ при расширении охлаждается и превращается в пересыщенный пар, в котором могут образовываться кластеры, содержащие от двух до миллиона атомов. Повышение первоначального давления в камере при неизменной температуре приводит к возрастанию пересыщения. В литературе [85] описано получение ультрадисперсного порошка (Si_3N_4) пиролизом жидкого силазана, истекающего через ультразвуковое сопло в виде аэрозоля.

Высокодисперсные порошки карбида и нитрида кремния получают пиролизом поликарбосиланов, поликарбосилоксанов и полисилазанов [85,86] при температуре примерно 1600 К. Нагрев осуществляют с помощью низкотемпературной плазмы или лазерного излучения.

Нанокристаллический порошок нитрида AlN со средним размером частиц 8 нм получали разложением в аммиаке при 900 К полиамидимида алюминия [87], порошок нитрида титана — разложением полититанимида. Поливинилпентаборан используется для получения нанокристаллического карбида бора, борсодержащие полимеры типа полиборазола и поливинилборазола предлагается использовать для получения высокодисперсных порошков нитрида бора, а также применять в качестве добавок к порошку титана для синтеза нанокристаллических композиций $\text{TiN} + \text{TiB}_2$ [85,88].

Бориды переходных металлов можно получать пиролизом борогидридов при 600–700 К, т.е. при температуре, которая гораздо ниже обычных температур твердофазного синтеза. Например, высоко дисперсные порошки бориды циркония с удельной поверхностью 40–125 м²/г получали термическим разложением тетраборогидрида циркония $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ под действием импульсного лазерного излучения [89].

Согласно [85] порошки, полученные термическим разложением мономерных и полимерных соединений, нужно дополнительно отжигать для стабилизации состава и структуры; темпе-

ратура отжига нитридов и боридов составляет от 900 до 1300 К, оксидов и карбидов от 1200 до 1800 К.

В разделе 1.1 описан метод получения нанокристаллических порошков, в котором термическое разложение металлоорганического прекурсора совмещено с конденсацией наночастиц на холодной поверхности в атмосфере разреженного инертного газа.

Основным недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, так как продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений.

Распространенным методом получения высокодисперсных металлических порошков является восстановление соединений металлов (гидрооксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода при температуре менее 500 К. Достоинствами этого метода являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц порошков по размерам; типичные распределения частиц по размерам в некоторых металлических нанопорошках, полученных восстановлением в токе водорода, показаны на рис. 1.3.

Широко применяемые в промышленности металлические катализаторы обычно получают пропиткой пористого материала (силикагеля, цеолита и т.д.) раствором гидроксида или другого соединения требуемого металла. Пропитанный пористый носитель сушат, а затем прокаливают в токе водорода для восстановления металла. В результате в порах носителя образуются каталитически активные мелкие металлические частицы.

1.5. Механосинтез

Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активизируется химическое взаимодействие твердых реагентов [90–92].

В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений. Релаксация поля напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, образования различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Преимущественное направление релаксации зависит от свойств вещества, условий нагружения (мощность под-

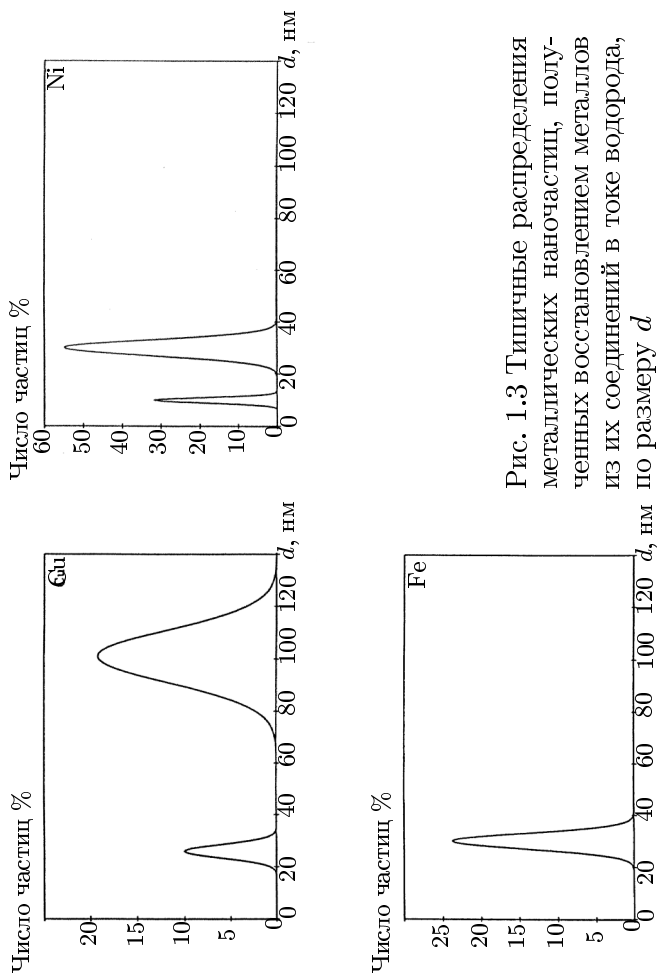


Рис. 1.3 Типичные распределения металлических наночастиц, полученных восстановлением металлов из их соединений в токе водорода, по размеру d

веденной энергии, соотношение между давлением и сдвигом), размеров и формы частиц. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Наконец, каналом релаксации поля напряжений может быть химическая реакция, инициируемая разными механизмами. Среди таких механизмов — прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины; локальный тепловой разогрев; безызлучательный распад экситонов и др.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. По этой причине при механохимическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов.

Механическое воздействие является не только импульсным, но и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений. Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала [93,94].

При механическом истирании порошков деформация первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокации с высокой плотностью. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют и рекомбинируют с малоугловыми границами, разделяющими отдельные зерна; на этом этапе истирания уже образуются зерна диаметром 20–30 нм и их количество растет по мере истирания. На следующем этапе истирания ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения границ зерен. Такое поведение при истирании типично для ОЦК металлов и интерметаллидов [94].

Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, средний размер получаемых порошков может составлять от 200 до 5–10 нм. Так, при помоле в шаровой мельнице борида β -FeB удалось получить порошок α -FeB со средним размером кристаллитов примерно 8 нм [95]. Механическая обработка титаната бария BaTiO₃ в планетарной мельнице позволила получить нанокристаллический порошок со средним размером частиц 5–25 нм [91].

Механохимический синтез порошков боридов, карбидов, силицидов, оксидов, сульфидов переходных металлов был осуществлен "взрывным" методом в вибромельницах [96,97]; иницирование быстро протекающей реакции синтеза осуществлялось механоактивацией порошков исходных компонентов (металл и углерод, бор или кремний) в течение нескольких минут. Изучение порошков карбидов бора, титана, циркония, гафния, ванадия, тантала, вольфрама, полученных механохимическим синтезом в мельницах, показало, что средний размер частиц составляет 6–20 нм [98]. Порошки нитридов переходных металлов с размером частиц несколько нанометров синтезированы размолом металлических порошков в вибромельнице в атмосфере N₂ [99].

Механохимический синтез нанокристаллических карбидов TiC, ZrC, VC и NbC из смеси порошков металла и углерода описан в [100]. Смесь подвергали размолу в шаровой мельнице. Образование карбидов происходило после 4–12 часов размола; размер порошков после 48 часов размола составлял 7 + 1 нм. Среди полученных карбидных нанопорошков наиболее устойчивым к нагреву оказался карбид ниобия — при росте температуры от 300 до 1300 К размер зерен NbC увеличился от 7–10 до всего лишь 30 нм; наименее устойчивым к нагреву был карбид ванадия, интенсивная рекристаллизация которого при 1000–1200 К приводила к росту зерен до 90 нм.

Нанокристаллические ОЦК сплавы Fe-Ni и Fe-Al с размером зерен 5–15 нм синтезировали размолом порошков металлов в шаровой вибромельнице в течение 300 часов [101].

Идеальный (но практически осуществленный) вариант механохимического синтеза, совмещенного с получением нанокомпозитной смеси, описан в [102]. В заполненной аргоном шаровой мельнице в течение 100 часов размалывали смесь крупнозернистых (~ 75 мкм) порошков вольфрама, графита и кобальта; в результате была получена нанокомпозитная смесь WC-Co из зерен кобальта и карбида вольфрама со средним размером 11–12 нм.

В твердом сплаве, полученном холодным прессованием и последующим спеканием этой смеси при 1310 К, большинство зерен карбида WC имело размер менее 200 нм, т.е. в несколько раз меньше, чем в обычных сплавах того же состава. Спеченные образцы твердого сплава имели твердость примерно 18 ГПа и относительную плотность, равную 80 % от теоретической плотности. Возможность спекания наноконкомпозитной порошковой смеси WC-Co при более низкой температуре, чем для аналогичной крупнозернистой смеси, была следствием меньшей температуры плавления нанокристаллического Co по сравнению с крупнозернистым кобальтом.

Подробное описание механосинтеза нанокристаллического порошка кубического карбида титана дано в работе [103]. Порошки металлического титана и графита, взятые в соотношении, обеспечивающем получение состава $Ti_{44}C_{56}$, были размолоты в сапфировой шаровой мельнице. Соотношение массы шаров к массе порошка составляло 10:1. Размол проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона.

После 2000 с на рентгенограмме реагирующей смеси (рис. 1.4) наблюдались только широкие отражения, соответствующие элементарным Ti и C. После $11 \cdot 10^3$ с отражения, соответствующие графиту, почти исчезли, а после $15 \cdot 10^3$ с размола появились отражения, соответствующие новой кубической фазе со структурой B1 — карбиду титана. Период решетки полученного карбида титана составлял 0,4326 нм. Увеличение времени размола до $4 \cdot 10^4$ с привело к полному исчезновению сохранявшихся дифракционных отражений металлического титана и к увеличению интенсивности отражений карбида титана. Увеличение продолжительности размола до $8 \cdot 10^4$ с сопровождается увеличением механической деформации частиц порошка и резким уменьшением размера зерен, о чем можно судить по заметному уширению дифракционных отражений. Размол в течение $72 \cdot 10^4$ с привел к формированию нанокристаллического карбида титана. Дальнейшее увеличение времени размола до 10^6 с не привело к каким-либо наблюдаемым изменениям полученного карбида.

На рис. 1.5 показано изменение размера зерен порошка в процессе размола по данным рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Судя по рис. 1.5, в процессе образования нанокристаллического карбида титана можно выделить четыре стадии. На рис. 1.6 показаны полученные методом сканирующей электронной микроскопии фотографии частиц порошка на разных стадиях размола. Исходный порошок (рис. 1.6 а) предста-

вляется собой случайно распределенные частицы разного размера

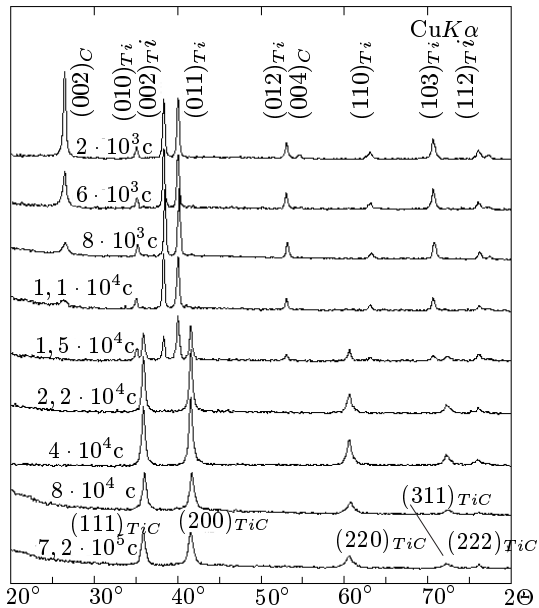


Рис. 1.4. Изменение рентгенограмм в зависимости от продолжительности размолла порошковой смеси $Ti_{44}C_{56}$ при механосинтезе карбида титана [103].

и формы. На первой стадии (время размолла до $11 \cdot 10^3$ с) происходит образование композитных частиц Ti/C со средним размером около 1000 нм (рис. 1.6 б). Металлографическое исследование показало, что эти частицы состоят из множества слоев титана и углерода. Вторая стадия (время размолла от $11 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^4$ с) представляет собой механическую твердофазную реакцию, во время которой титан и углерод почти полностью реагируют между собой и образуются крупные зерна карбида титана размером от 800 до 1000 нм. На третьей стадии продолжительностью от $2 \cdot 10^4$ до $8 \cdot 10^4$ с происходит интенсивное измельчение зерен карбида титана и образуется тонкодисперсный порошок с достаточно широким распределением зерен по размеру — от 5 до 100 нм диаметром; зерна карбида титана объединены в частицы размером 5–10 мкм (рис. 1.6 с). Последняя стадия продолжительностью от $8 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$ с является стадией гомогенизации нанокристаллического порошка по размеру зерен — полученный порошок карбида титана отличается узким распределением зе-

рен по размеру и состоит из частиц размером около $2 + 1$ нм;

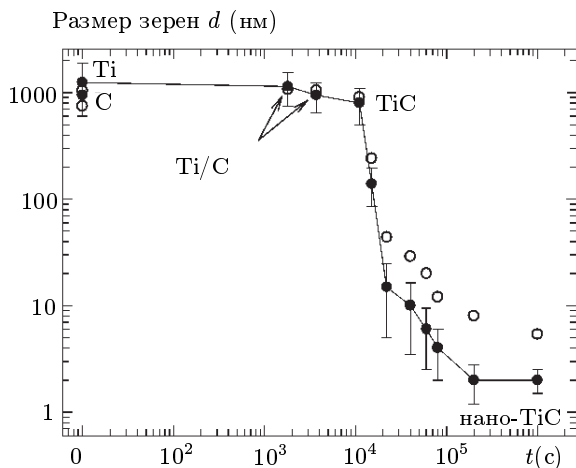


Рис. 1.5. Зависимость размера зерен d в размолотом порошке $Ti_{44}C_{56}$ от продолжительности размола t в процессе механосинтеза карбида титана [103]: ● — размер зерна, определенный электронно-микроскопическим методом; ○ — размер зерна, определенный по уширению рентгеновских дифракционных отражений.

зерна агломерированы в частицы сферической формы размером не более 300 нм (рис.1.6 d).

Порошок карбида титана, полученный авторами [103] в результате размола разной продолжительности ($2, 2 \cdot 10^4, 4 \cdot 10^4, 8 \cdot 10^4$ и $7, 2 \cdot 10^5$ с), был подвергнут спеканию в активированной плазме. Такое спекание представляет собой вариант горячего прессования, но отличается от последнего использованием пульсирующего напряжения для активации плазмы и неосевым приложением давления прессования. Продолжительность спекания составляла менее 8 минут. В результате спекания удалось получить компактные образцы карбида титана с высокой плотностью (до $5,2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) при сохранении среднего размера зерен менее 70 нм. Зависимость твердости образцов карбида титана, спеченных из порошков с разным средним размером зерен, показана на рис. 1.7. Измерения твердости проводили при нагрузке 50 кг.

Результаты работы [103] демонстрируют высокую эффективность механосинтеза нанокристаллического карбида титана. Вместе с тем работа [103] содержит несколько очень существен-

ных недостатков. Прежде всего, в ней полностью отсутствуют

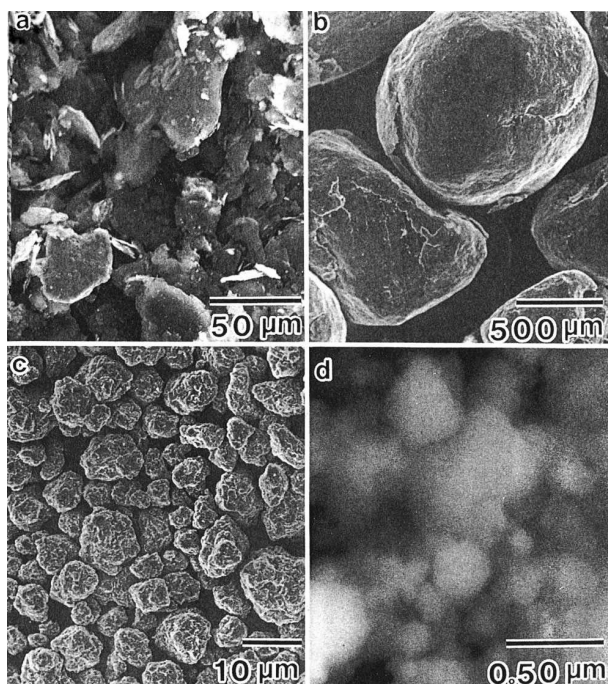


Рис. 1.6. Микрофотографии частиц исходной порошковой смеси $Ti_{44}C_{56}$ (a) и частиц порошка после размола в шаровой мельнице в течение 1.1×10^4 (b), 4×10^4 (c) и 7.2×10^5 (d) с [103].

какие-либо данные о химическом составе полученного карбида титана. Неявное предположение авторов [103] о совпадении состава шихты $Ti_{44}C_{56}$ с составом синтезированного карбида титана вызывает недоумение. Сообщаемый период решетки карбида титана несколько меньше, а измеренная плотность больше, чем период (0,4328 нм) и плотность ($4,91 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) стехиометрического карбида $TiC_{1,0}$, соответственно. Особенно непонятна столь высокая плотность полученного карбида титана. Если даже предположить, что синтезированный карбид со структурой B1 имеет тот же состав, что шихта, т. е. $Ti_{0,44}C_{0,56}$ (или $TiC_{1,27}$!?), то металлическая подрешетка такого карбида должна быть дефектна, поскольку в структуре типа B1 число позиций неметаллической и металлической подрешеток одинаково и позиции для размещения избыточного количества атомов любого сорта отсутствуют. Относительный избыток атомов какого-либо сорта означает, что

подрешетка атомов другого сорта содержит структурные вакансии. В рассматриваемом случае возможный состав карбида титана

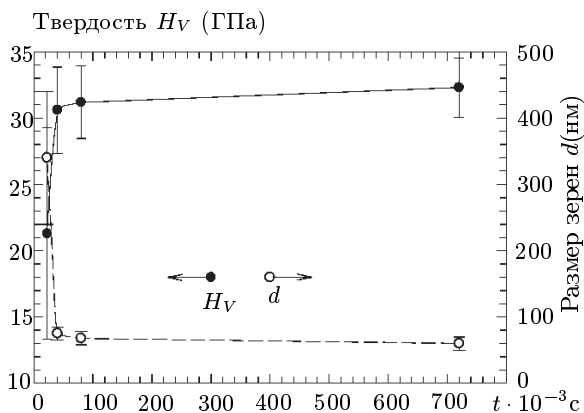


Рис. 1.7. Взаимосвязь продолжительности t механосинтеза и размера зерен d (o) карбида титана с твердостью H_V (•) спеченного компактного карбида титана [103].

тана с дефектной металлической подрешеткой — $Ti_{0,79}C_{1,00}$, но карбид титана такого состава должен иметь плотность на 20 % меньше теоретической плотности. Заметим, что до настоящего времени, несмотря на специальные поиски, не удалось обнаружить вакансии в металлической подрешетке карбидов и потому полагается, что в карбидах переходных металлов металлическая подрешетка не содержит вакансий. С учетом отмеченного, результаты [103] требуют тщательной проверки. В первую очередь необходимо определить химический состав синтезированного карбида титана по содержанию титана, связанного и свободного углерода, а также металлических примесей. Нужно определить период решетки и состав спеченного карбида титана, так как он, по-видимому, содержит значительное количество металлической примеси, вследствие чего наблюдается плотность, превышающая теоретическую.

1.6. Детонационный синтез и электровзрыв

Существует еще один вид механического воздействия, который одновременно создает условия как для синтеза конечного продукта, так и для его диспергирования. Это ударная волна. С помощью ударно-волновой обработки смесей графита с ме-

таллами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа получают нанокристаллические алмазные порошки со средним размером частиц 4 нм. Более технологично получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода.

Детонация взрывчатых веществ, т.е. энергия взрыва, достаточно широко, используется для осуществления фазовых переходов в веществах и детонационного синтеза. Детонационный синтез, как быстро протекающий процесс, позволяет получать тонкодисперсные порошки в динамических условиях, когда важную роль приобретают кинетические процессы.

Впервые детонационный синтез алмаза был осуществлен авторами [104] путем ударно-волнового нагружения ромбоэдрического графита до 30 ГПа. В [104] не удалось установить размер алмазных частиц, из которых состояли наблюдаемые в оптический микроскоп зерна взрывного алмаза, являющиеся скоплениями (агломератами) отдельных частиц. В работе [105] алмазные порошки были получены ударно-волновой обработкой смесей графита с металлами; длительность ударной волны была 10–20 мкс, а создаваемое ей давление — 20–40 ГПа. Позднее было показано, что полученный в этих условиях алмазный порошок содержит одиночные кристаллы размером не более 50 нм, а также скопления и плотно спаянные агломераты размером до 5 мкм и более, состоящие из отдельных кристаллов с размерами 1–4 и 10–160 нм.

После 1983 года в литературе появились работы (например, [106,107]), где обсуждался вопрос о возможном образовании мелкодисперсных алмазных частиц при детонации конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом, т.е. разлагающихся с выделением свободного углерода, из которого и образуется алмазная фаза.

Такой процесс получения алмазных частиц с их последующим охлаждением в газовой фазе (так называемый "сухой синтез") был реализован авторами работ [108,109] при детонационном разложении углеродсодержащих взрывчатых веществ с последующим расширением продуктов взрыва в инертную атмосферу. В настоящее время такой процесс применяется для промышленного получения ультрадисперсных алмазных порошков различного технического назначения. В другом варианте детонационного синтеза алмазных порошков из конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом,

называемом "водным синтезом", используется водяной охладитель полученных алмазных частиц.

Синтезированный алмазный порошок образуется в зоне химического разложения за время не более 0,4 мкс и состоит из компактных кубических частиц со средним размером около 4 нм. Использование более мощных взрывчатых веществ позволяет получить более крупные — до 1 мкм, частицы алмаза [110]. Давления в сотни тысяч атмосфер и температуры до нескольких тысяч градусов, характеризующие детонационный процесс, соответствуют области термодинамической устойчивости алмазной фазы на $p - T$ -диаграмме возможных состояний углерода (рис. 1.8), поэтому применение детонационного метода для синтеза алмаза в динамических условиях вполне естественно. Вместе с тем надо иметь в виду, что в детонационном синтезе при

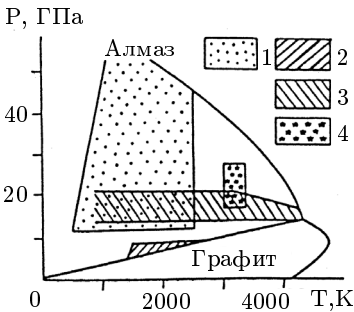


Рис. 1.8. Фазовая $p - T$ -диаграмма состояния углерода с указанием областей синтеза алмаза различными методами [108]: 1 — детонационный (ударно-волновой) синтез с использованием графита; 2 — статическое превращение с использованием катализатора; 3 — статическое превращение без катализатора; 4 — детонационный синтез с применением смеси тринитротолуола и гексогена в соотношении $\sim 1 : 1$.

детонации взрывчатых веществ потребовались более мощные составы, благодаря чему удалось повысить создаваемые ударной волной давление и температуру. Обычно для получения ультрадисперсных алмазных порошков используют смеси тринит-

малом времени существования высоких давлений и температур, необходимых для образования алмаза, важное значение принадлежит кинетике образования и роста зародышей алмазной фазы.

Подтверждением этого является, например, взрывное разложение тринитротолуола, при котором выделяется максимальное количество свободного углерода и параметры детонационной волны в плоскости Чепмена-Жуге ($p \sim 18$ ГПа, $T = 3500$ К), когда химическая реакция уже практически закончилась, соответствуют области устойчивости алмазной фазы (см. рис. 1.8). Однако детонация тринитротолуола не дает заметного выхода алмазной фазы [109].

Для достижения заметного выхода алмазного порошка при

ротолуола и гексогена в весовом соотношении 50:50 или 60:40 [109,111]. Для этих смесей давление и температура в детонационной волне составляют не менее 15 ГПа и $T \geq 3000$ К. При "сухом" детонационном синтезе процесс проводят в специальных взрывных камерах, заполненных инертным или углекислым газом, который предотвращает окисление образовавшихся алмазных частиц и их превращение в графит. Образование частиц ультрадисперсного алмаза происходит до достижения плоскости Чепмена–Жуге и заканчивается за 0,2–0,5 мкс, что соответствует продолжительности зоны химической реакции для смесей тринитротолуол — гексоген. В зоне химической реакции давление и температура могут быть значительно выше, чем в плоскости Чепмена–Жуге, поэтому расчеты образования алмазной фазы, базирующиеся на параметрах детонационной волны Чепмена–Жуге, следует рассматривать как грубую оценку. Заметим также, что в детонационном синтезе при весьма малом времени образования алмазных частиц скорость их роста на несколько порядков выше таковой для статических условий. После взрыва конденсированные продукты синтеза собирают и обрабатывают в горячих хлорной HClO_4 и минеральных кислотах под давлением для удаления сажи и других примесей, затем их многократно промывают в воде и сушат. Выход алмазного порошка составляет 8–9 % от исходной массы взрывчатых веществ, которая в различных устройствах может меняться от десятков грамм до нескольких килограмм [109]. В промышленности освоен конверсионный метод получения алмазного нанопорошка путем взрыва боеприпасов в специальных камерах; в результате развивающихся при взрыве высоких давления и температуры происходит синтез алмаза из углеродсодержащих взрывчатых веществ, катализируемый частицами и парами металла из оболочек боеприпасов.

Характерной особенностью алмазных нанопорошков, получаемых детонационным синтезом, является чрезвычайно малая дисперсия размеров наночастиц — основная доля частиц имеет размер 4–5 нм [108–113]. Действительно, определение размера наночастиц методом комбинационного рассеяния света и по уширению рентгеновских дифракционных отражений показало, что частицы алмаза независимо от метода и кинетики охлаждения представляют собой нанокристаллы с характерным размером 4,3 нм [111]. Согласно [111] наблюдаемый в разных исследованиях узкий диапазон размеров нанокристаллов алмаза — следствие того, что при малых размерах наночастиц именно алмаз,

а не графит, является термодинамически стабильной формой углерода. Это предположение подтверждают численные расчеты [114].

Другой детонационный способ синтеза различных морфологических форм углерода и нанопорошков оксидов Al, Mg, Ti, Zr, Zn описан авторами [115,116]. Слой исходного вещества (высокопористая металлическая среда, химическое соединение, соль или гель гидрооксида металла) подвергается ударно-волновому воздействию от контактного заряда взрывчатого вещества. В ударной волне происходит сжатие и прогрев высокопористого металла или же протекают реакции разложения исходного соединения до оксида с последующей стабилизацией оксидных фаз. После выхода ударной волны на свободную поверхность исходного вещества материал разлетается в газовую атмосферу взрывной камеры.

Если в качестве исходного вещества используются металлы, то применяется активная кислородсодержащая среда (например, $O_2 + N_2$). В этом случае на стадии разлета происходит горение металла с образованием ультрадисперсного оксида. При использовании углеродсодержащей атмосферы CO_2 удается синтезировать нанотрубки и сферические частицы углерода (рис. 1.9), а также нитевидные кристаллы MgO. Средний диаметр нитевидных кристаллов MgO составляет 60 нм, а отношение длины к диаметру достигает 100.

При использовании в качестве исходных материалов химических соединений применяется химически нейтральная по отношению к получаемому материалу газовая или жидкая среда. Благодаря этому происходит быстрое охлаждение вещества и стабилизируются высокотемпературные и метастабильные кристаллические модификации (например, кубическая модификация ZrO_2).

Быстро развивающимся методом получения тонкодисперсных порошков является электрический взрыв проводника при прохождении по нему мощного импульса тока длительностью 10^{-5} – 10^{-7} с и плотностью 10^4 – 10^6 А/мм² [117,118]. Для этой цели используется проволока диаметром 0,1–1,0 мм. Электровзрыв проводника представляет собой резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения энергии в нем при пропускании импульсного тока большой плотности [119]. Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металлов со скоростью более $1 \cdot 10^7$ К/с до высоких температур $T > 10^4$ К.

Способность электрически взрывааемых проводников резко изменять свои свойства и эффективно преобразовывать первичную электрическую или магнитную энергию накопителей в другие виды энергии (тепловую энергию, энергию излучения образу-

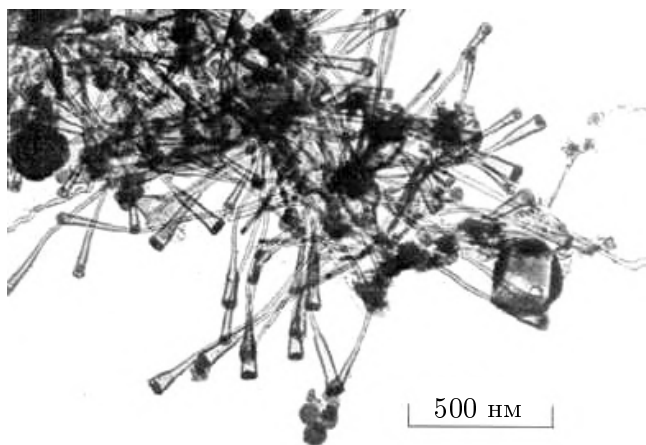


Рис. 1.9. Углеродные нанотрубки, полученные детонационным методом [115,116].

ющей плазмы, энергию ударных волн и др.) нашла, в частности, применение для получения тонкодисперсных порошков. На начальной стадии электровзрыва джоулев нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью 1–3 м/с. На стадии собственно взрыва в результате прохождения импульса тока металл перегревается выше температуры плавления, расширение вещества взрываемого проводника происходит со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м/с и перегретый металл взрывообразно диспергирует [120]. Давление и температура на фронте возникающей ударной волны достигают нескольких сотен МПа (тысяч атмосфер) и порядка 10^4 К, соответственно. В результате конденсации в потоке быстрорасширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 100 мкм до 50 нм. Средний размер частиц монотонно убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса. Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать порошки металлов и сплавов, а с помощью введения в реактор дополнительных реагентов (воздух, смесь кислорода и инертного газа, азот, дистиллированная вода, декан $C_{10}H_{22}$,

парафин, техническое масло) можно получать тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов или их смесей (табл. 1.1). В [118] описаны полученные электровзрывом в инертном газе

Таблица 1.1

Некоторые нанопорошки, получаемые методом электровзрыва в вакууме и в различных средах

Металл	Вакуум < $1,3 \cdot 10^{-6}$ Па	Воздух	Азот N ₂	Вода H ₂ O	Декан C ₁₀ H ₂₂	Парафин
Al	<i>n</i> -Al	<i>n</i> -Al, покрытый оксидом	<i>n</i> -AlN	<i>n</i> -Al(OH) ₃ или γ -Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Al ₄ C ₃	карбиды
Fe	<i>n</i> -Fe	<i>n</i> -Fe, покрытый оксидом		<i>n</i> -FeO	<i>n</i> -FeO	Смесь карбидов
Ti	<i>n</i> -Ti	<i>n</i> -Ti, покрытый оксидом	<i>n</i> -TiN _{<i>y</i>}	<i>n</i> -Ti ₂ O ₃	<i>n</i> -TiC _{<i>y</i>}	Смесь карбидов
W	<i>n</i> -W	<i>n</i> -W, покрытый оксидом		<i>n</i> -WO ₂	<i>n</i> -WC _{<i>y</i>}	<i>n</i> -WC
Cu	<i>n</i> -Cu	<i>n</i> -Cu, покрытый оксидом		<i>n</i> -Cu ₂ O		

при давлении 200 Па порошки меди с максимумом распределения по размерам, соответствующим примерно 20 нм, и порошки алюминия со средним размером частиц около 50 нм.

Согласно экспериментальным данным [121] ультрадисперсные порошки, получаемые методом электрического взрыва проволоки, имеют очень большую избыточную энергию. Порошки алюминия со средним размером частиц 500–800 нм обладают избыточной энергией 100–200 кДж/моль, а порошки серебра со средним размером частиц порядка 120 нм имеют избыточную энергию 40–80 кДж/моль, что в несколько раз больше теплоты плавления массивного вещества. Такой избыток энергии не может быть обусловлен вкладом только поверхностной энергии. Обнаруженное в [121] запасание большой избыточной энергии тонкодисперсными порошками, полученными электровзрывом, полного объяснения пока не получило. В [122] высказано мнение, что избыточная энергия запасается в виде энергии поверхности, внутренних дефектов и зарядовых состояний.

Распределение частиц порошков по размеру является ло

гарифмически нормальным, максимум распределения лежит в области 10–500 нм, $\sigma_g = 1,3\text{--}1,8$. Частицы порошков металлов и сплавов, полученных электровзрывом, являются сферическими, а частицы нитридных порошков имеют огранку.

В последние годы стал развиваться электроэрозионный способ получения субмикрорекристаллических и нанокристаллических порошков металлов и сплавов.

1.7. Упорядочение нестехиометрических соединений как метод создания наноструктуры

Нанокристаллические керамические материалы интенсивно исследуются в последнее время в связи с необходимостью создания твердых и одновременно нехрупких, устойчивых к растрескиванию материалов. В этом отношении перспективны нестехиометрические карбиды переходных металлов IV и V групп, уступающие по твердости только алмазу и кубическому нитриду бора [123].

Монокарбиды переходных металлов MC_y входят в группу сильно нестехиометрических соединений. В неупорядоченном состоянии монокарбиды MC_y имеют кубическую структуру B1 и могут содержать до 50 % структурных вакансий в неметаллической подрешетке [38]. При температуре ниже 1300 К структура B1 становится неустойчивой и в нестехиометрических карбидах происходят фазовые переходы беспорядок-порядок, приводящие к образованию упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами [124–127]. Превращения порядок-беспорядок в карбидах являются фазовыми переходами первого рода [38,124–126] со скачкообразным изменением объема [126,128]. Однако процесс упорядочения является диффузионным и поэтому превращение происходит не мгновенно, а в течение нескольких десятков минут. Карбиды синтезируют при температурах 1400–1800 К, которые выше, чем температуры фазовых превращений беспорядок-порядок T_{trans} . При охлаждении от температуры синтеза до комнатной температуры нестехиометрический карбид переходит через температуру упорядочения и стремится в упорядоченное состояние. Если охлаждение осуществляется быстро, то процесс упорядочения не успевает закончиться и нестехиометрический карбид остается в метастабильном неупорядоченном состоянии. Из-за различия параметров решеток неупорядоченной и упорядоченной фаз в образце возникают напряжения, которые с течением времени приводят к растрескиванию кристаллитов по



границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Регулируя размеры доменов упорядоченной фазы, можно получить наноструктурированные порошки нестехиометрических карбидов.

Идея формирования наноструктуры с помощью атомно-вакансионного упорядочения нестехиометрических соединений впервые была реализована авторами [129] на примере нестехиометрического карбида ванадия. Ранее явление упорядочения для создания наноструктурированного состояния не использовалось. Выбор карбида ванадия в качестве объекта исследования обусловлен тем, что в нем упорядочение проявляется наиболее отчетливо [128,130,131]. В нанокристаллических твердых телах и нанопорошках важную роль играют не только объемные (связанные с размерами частиц), но и поверхностные (связанные с состоянием и структурой границ раздела) эффекты [132,133], поэтому авторы [129] и последующих исследований [134,135] при изучении физико-химических свойств карбида ванадия особое внимание уделяли состоянию поверхности изучаемого вещества.

Исходный порошкообразный карбид ванадия $VC_{0,875}$ с размером частиц 1–2 мкм получен карботермическим восстановлением оксида V_2O_5 и затем подвергнут длительному старению при температуре окружающей среды в закрытом сосуде, предохраняющем от проникновения паров воды из воздуха.

Состаренный порошок карбида ванадия оказался очень гигроскопичным — анализ показал, что сразу после извлечения из сосуда порошок содержал не более 0,2 масс. % физически адсорбированной воды, а после хранения в атмосфере окружающей среды в течение нескольких месяцев содержание воды достигло 2,0 масс. % и вышло на насыщение. Высокая гигроскопичность является косвенным свидетельством каталитической активности состаренного порошка карбида ванадия. Заметим, что обычный крупнозернистый порошок карбида ванадия такой гигроскопичностью не обладает.

Результаты анализа состаренного порошка карбида ванадия показали, что он имеет состав $VC_{0,87}$, соответствующий верхней границе области гомогенности кубической фазы B1 (NaCl):

Компонент	V	C _{связ}	C _{своб}	H ₂ O	O _{хемосорб}	O _{решет}	N
Содержание (масс.%)	76,8±0,1	15,9±0,1	0,9±0,1	2,0±0,2	3,1±0,1	0,1	0,2±0,02

Общее содержание кислорода (5,0 масс.%) в порошке настолько велико, что могло бы означать полное заполнение свободных



неметаллических узлов (структурных вакансий) атомами кислородом и образование оксикарида ванадия. В связи с этим был проведен детальный анализ для определения того, в каком виде содержится кислород в образце. Оказалось, что 1,8 масс.% кислорода приходится на долю адсорбированной воды (содержание воды в количестве 2 масс.% было определено прокаливанием в вакууме до 500 К, а также методами газовой хроматографии и термогравиметрического анализа). Кислород в количестве 0,1 масс.% растворен в решетке карбида ванадия, что приводит к заполнению лишь малой доли структурных узлов углеродной подрешетки — около 0,4 %. По данным количественной газовой хроматографии основная часть кислорода в количестве 3,1 масс.% находится в хемосорбированном виде. Очень малое ко-

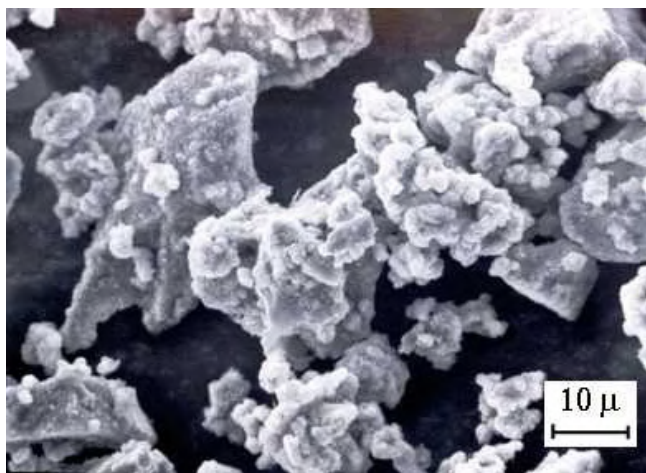


Рис. 1.10. Агломерированные частицы состаренного порошка карбида ванадия $VC_{0,875}$: агломераты имеют размер от 5 до 50 мкм и состоят из мелких частиц размером около 1 мкм и менее.

личество кислорода образует поверхностную оксидную пленку толщиной 2–3 атомных монослоя; пленка содержит оксид V_2O_3 и гомологические оксиды V_nO_{2n-1} , расположенные между V_2O_3 и VO_2 . Содержание азота, определенное без предварительного прогрева порошка, составляет всего лишь 0,2 масс.% и не может оказывать существенного влияния на свойства порошка.

Для анализа оксидной пленки порошок карбида ванадия был нагрет в разбавленном растворе HCl (концентрация 0,36 масс.%, $pH = 1$) при 330 К в течение нескольких минут. По светлосиней окраске раствора можно судить о наличии в нем ионов,

содержащих трех и четырехвалентный ванадий. Это подтверждает наличие на поверхности порошка карбида ванадия оксидной пленки.

Под микроскопом при увеличении порошка карбида ванадия примерно в 100 раз (рис. 1.10) видны отдельные агломераты неправильной формы, имеющие размер 5–50 мкм и состоящие из частиц размером около 1 мкм. Однако при большем увели-

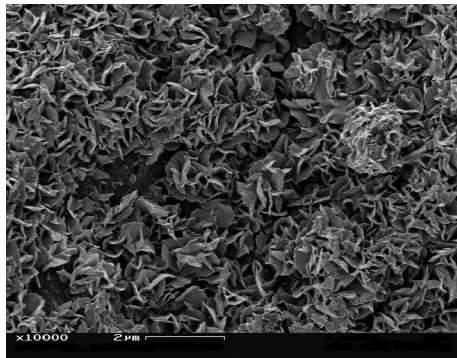


Рис. 1.11. Микроструктура порошка карбида ванадия $VC_{0,875}$, подвергнутого длительному старению при температуре и в атмосфере окружающей среды (увеличение 10000 раз) [129].

чения становится ясно, что эти частицы имеют сложную структуру и в действительности являются совокупностью большого числа очень малых частиц нанометрового размера (далее будем называть их наночастицами или нанокристаллитами). На рис. 1.11 показана микрофотография, полученная при увеличении в 10000 раз на растровом электронном высоком разрешении DSM 982 Gemini. Хорошо видно, что каждый из объектов, с размером порядка 1 мкм, представляет собой как бы раскрывшийся бутон розы или очень неплотный кочан капусты и состоит из нанокристаллитов. При увеличении в 50000 раз видно, что наблюдаемые нанокристаллиты имеют форму искривленных лепестков, которые в первом приближении можно моделировать диском с диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 15–20 нм (рис. 1.12). Несмотря на то, что по объему такой диск соответствует довольно крупной сферической частице диаметром 150–220 нм, из-за малой толщины диска отношение площади его поверхности S к объему V составляет $S/V = 0,107\text{--}0,143 \text{ нм}^{-1}$, что соответствует удельной поверхности порошка от 19 до 26 $\text{м}^2/\text{г}$. Электронная микроскопия свидетельствует также о малой дисперсии размеров нанокристаллитов в порошке.

Исследование кристаллической структуры методом рентгеновской дифракции с использованием $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ излучения показало, что на рентгенограмме карбида ванадия $\text{VC}_{0,875}$ (рис. 1.13) наряду со структурными отражениями отчетливо видны сверх-

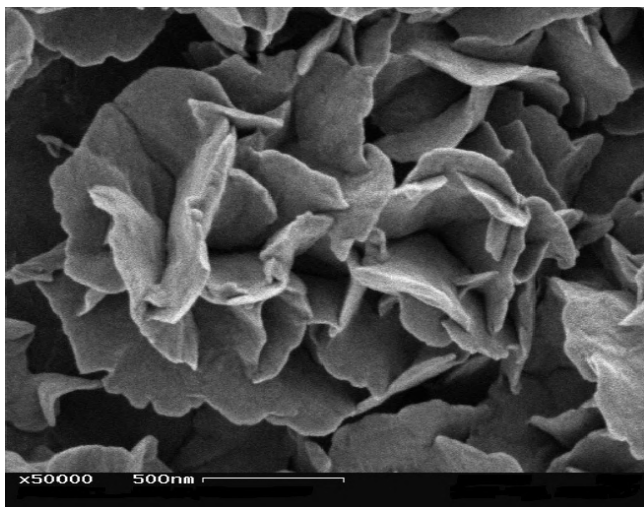


Рис. 1.12. Морфология частиц состаренного порошка карбида $\text{VC}_{0,875}$ при увеличении в 50000 раз [129,134,135]: частицы размером около 1 мкм представляют собой совокупность нанокристаллитов в форме искривленных лепестков-дисков диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 15–20 нм.

структурные рефлексы, соответствующие кубической упорядоченной фазе V_8C_7 с пространственной группой $P4_332$. Период решетки упорядоченной фазы микроскопе составляет $0,8337 \pm \pm 0,0001$ нм. Идеальная кубическая сверхструктура типа M_8C_7 (пр. гр. $P4_332$) имеет удвоенный (по сравнению с неупорядоченной базисной фазой В1) период решетки [127], поэтому для изучаемого карбида ванадия период базисной фазы $a_{\text{B1}} = 0,41685$ нм. Это значительно (на $0,00047$ нм) больше, чем период неупорядоченного карбида $\text{VC}_{0,875}$. Согласно [131], такая большая разность периодов упорядоченного и неупорядоченного карбидов $\text{VC}_{0,875}$ может наблюдаться только при максимальной или близкой к ней степени упорядочения. Соотношение интенсивностей структурных и сверхструктурных отражений подтверждает близость степени дальнего порядка в карбиде ванадия к максимальной. Кроме того, из этого соотношения следует, что упорядоченная фаза занимает весь объем вещества, т.е. порошок является однофазным. Из анализа соотношения

интенсивностей вытекает еще один важный вывод о практическом отсутствии кислорода в решетке карбида; это совпадает с химико-аналитическими данными о том, что в решетке содержится всего 0,1 масс.% кислорода.

Анализ ширины дифракционных отражений не обнаружил каких либо отклонений от аппаратурной ширины линий. Отсутствие уширения дифракционных линий согласуется с довольно большим количеством атомов в нанокристаллитах, рассеивающих когерентно.

Пикнометрическая плотность наноструктурированного порошка $VC_{0,875}$ была значительно меньше теоретической рентгенографической плотности и составила $5,15 \text{ г/см}^3$. Причиной могло быть наличие в образце компонента с малой плотностью

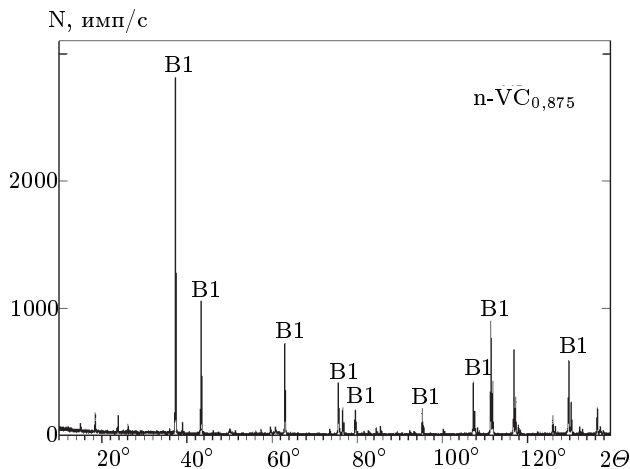


Рис. 1.13. Рентгенограмма порошка $VC_{0,875}$, содержащая структурные отражения фазы В1 (отмечены на рисунке) и сверхструктурные отражения, соответствующие кубической упорядоченной структуре V_8C_7 с пространственной группой $R4_332$ [129].

(например, физически адсорбированной воды) или же высокая дефектность металлической подрешетки, обусловленная наличием вакантных металлических узлов (металлических структурных вакансий). Для выяснения этого пикнометрическую плотность измерили после прокаливания карбида в вакууме. Удаление воды при температуре 470 К привело к пикнометрической плотности $5,48 \text{ г/см}^3$, что также несколько меньше теоретического значения и связано с наличием в образце хемосорбированного кислорода. Только после отжига при 900 К в вакууме уда-

лось получить пикнометрическую плотность, равную $5,62 \text{ г/см}^3$ и совпадающую с теоретической плотностью. Достижение теоретической плотности в результате отжига означает, что металлическая подрешетка не содержала структурных вакансий и пониженная первоначальная плотность была обусловлена адсорбированными примесями воды и кислорода. Хотя после отжига при 900 К на поверхности нанокристаллитов еще остается один-два атомных слоя оксидов, разницу между теоретической и пикнометрической плотностью обнаружить не удастся, так как содержание поверхностной оксидной фазы менее $0,1 \text{ масс.}\%$, а плотности оксидов и карбида ванадия близки по величине.

Наиболее эффективным и чувствительным методом изучения дефектов на границах раздела и поверхностях наночастиц является электронно-позитронная аннигиляция. Захват позитронов такими дефектами как вакансии или нанопоры приводит к росту времени жизни позитронов по сравнению с этой вели-

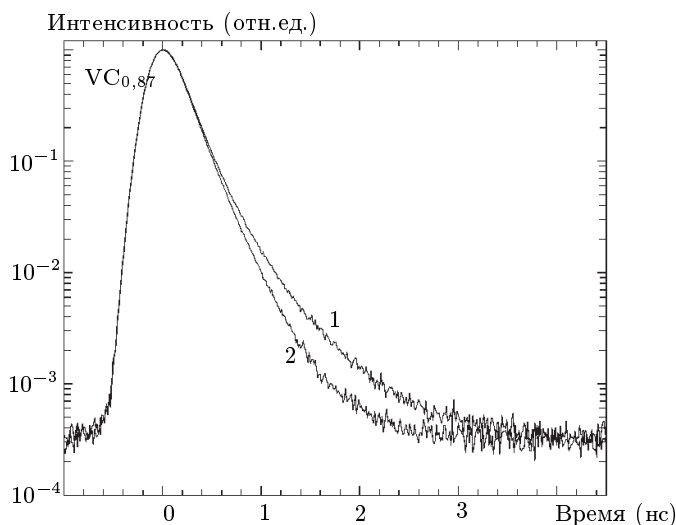


Рис. 1.14. Спектры времени жизни позитронов наноструктурированного порошка карбида ванадия $\text{VC}_{0,875}$ (1) и крупнокристаллического карбида ванадия $\text{VC}_{0,875}$ (2) [129].

чиной для бездефектного материала [136]. По величине времени жизни можно судить о типе дефекта.

В работах [129,134,135] время жизни позитронов измеряли на порошке карбида $\text{VC}_{0,875}$, предварительно прокаленном при

400 К для удаления воды. Для сравнения измеряли время жизни позитронов в крупнокристаллическом спеченном образце карбида ванадия того же состава $VC_{0,875}$. Полученные спектры времени жизни позитронов показаны на рис. 1.14.

Из спектров видно, что среднее время жизни позитронов в нанопорошке существенно превышает таковое в поликристалле. В спектре крупнокристаллического образца карбида ванадия присутствует только короткий компонент 157 ± 2 пс, который соответствует аннигиляции позитронов в структурной вакансии углеродной подрешетки [137,138]. Количественный анализ спектра порошкового образца показал, что в нем наряду с коротким компонентом, равной 157 ± 2 пс, присутствует длинный компонент 500 пс с относительной интенсивностью $I_2 = 7\%$. Согласно [136] длинный компонент обусловлен аннигиляцией позитронов в дефектах на поверхности частиц. Захват позитронов структурной вакансией означает отсутствие диффузии позитрона на большие расстояния; в этом случае интенсивности компонент пропорциональны объемным долям фаз, содержащих дефекты разного типа. Таким образом, величина относительной интенсивности длинного компонента I_2 совпадает с объемной долей поверхности $\Delta V_{\text{пов}} = \Delta D \cdot S/V$ в нанопорошке карбида ванадия. Оценка показывает, что поверхностный слой имеет толщину ΔD от 0,5 до 0,7 нм и соответствует 3–4 атомным монослоям.

Таким образом, из результатов измерения времени жизни позитронов следует, что внутренняя часть нанокристаллитов

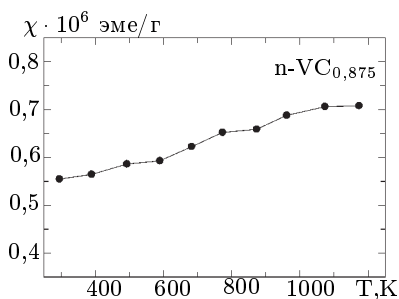


Рис. 1.15. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ , порошка $VC_{0,875}$ [135].

содержит только неметаллические структурные вакансии, а в поверхностном слое нанокристаллитов карбида ванадия—имеются дефекты типа вакансионных агломератов. Метод магнитной восприимчивости с успехом использовался для анализа наноструктурного состояния слабых магнетиков [139,140] и весьма чувствителен к превращениям в нестехиометрических карбидах [124–126] и потому был использован в данной работе. Магнитную восприимчивость χ порошка карбида ванадия $VC_{0,875}$ в работах [134,135] измеряли в интервале температур от

комнатной до 1200 К в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па после обработки в соляной кислоте, для удаления оксида ванадия.

Температурная зависимость восприимчивости карбида ванадия (рис. 1.15) хорошо согласуется с литературными данными [141,142] для крупнокристаллических образцов. Это означает слабое влияние наноструктуры карбида ванадия на его электронные свойства. Порошок карбида ванадия $VC_{0,875}$ был спрессован холодным способом при давлении 10 МПа. Плотность прессовки составляла 68 % от теоретической плотности карбида ванадия, что существенно выше насыпной плотности порошка, равной 36 %. Ступенчатое спекание таблетки производилось в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па с 400 до 2000 К с шагом 100 К и выдержкой при каждой температуре 2 часа. Существенного изменения плотности спеченного образца по сравнению с плотностью прессовки обнаружить не удалось.

Относительное изменение массы $\Delta m/m$ спекаемого образца с температурой изображено на рис. 1.16. Можно выделить три основных этапа потери массы. Первый этап — от комнатной температуры до 500 К, связан с потерей воды при прокаливании. Второй этап соответствует температурному интервалу 900–1500 К и обусловлен разложением и удалением (благодаря присутствию в образце свободного углерода) поверхностной оксидной фазы. После спекания в этом интервале температур цвет образца изменился с черного, обусловленного поверхностной оксидной фазой, на характерный серый, соответствующий чистому карбиду ванадия. Третий этап потери массы начинается при температуре 1900 К и связан с известным вакуумным испарением карбида ванадия $VC_{0,87}$, происходящим конгруэнтно без изменения состава образца [38].

Проведенное спекание образца позволило измерить микротвердость по Виккерсу. Измерения проводили в автоматическом режиме при нагрузке 200 г и 500 г и времени нагружения 10 с.

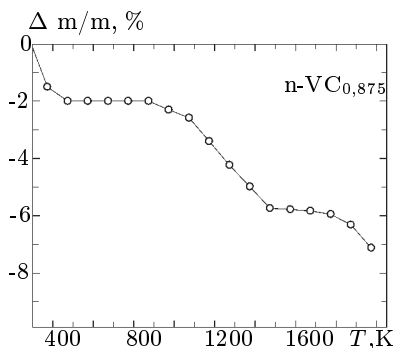


Рис. 1.16. Относительное изменение массы $\Delta m/m$ образца $VC_{0,875}$ при спекании в вакууме в зависимости от температуры T [134,135].

В пределах точности измерений зависимости микротвердости от величины нагрузки не обнаружено. Микротвердость H_V составила 60–80 ГПа, что примерно в 3 раза превышает микротвердость крупнокристаллического карбида ванадия (29 ГПа при нагрузке 0,1 и 0,2 кг) [143] и приближается к микротвердости алмаза. Действительно, при 300 К микротвердость наноматериалов в 2–7 раз выше, чем H_V обычного поликристаллического материала [1]. Существенно более высокая микротвердость образца карбида $VC_{0,875}$, полученного спеканием нанопорошка, может быть объяснена законом Холла–Петча, согласно которому H_V пропорциональна $d^{-1/2}$. Анализ экспериментальных данных по микротвердости компактных нанокристаллических материалов, выполненный в [133], показал, что закон Холла–Петча выполняется при изменении размера зерна d в интервале от 500 до 20 нм. Изучаемый карбид по размеру нанокристаллитов соответствует этому интервалу.

По результатам физико-химического исследования порошка карбида ванадия авторы [129,134,135] предложили следующую модель строения его нанокристаллов. Нанокристаллы представляют собой сильно изогнутые пластинки-диски диаметром от 400 до 600 нм и толщиной 15–20 нм. Внутренняя часть нанокристаллита представляет собой упорядоченный карбид V_8C_7 с высокой степенью дальнего порядка и пренебрежимо малым содержанием растворенного в ней кислорода. В поверхностном слое нанокристаллитов в количестве 3,1 масс.% находится хемосорбированный кислород и содержится значительное число вакансионных агломератов, что свидетельствует о его рыхлой структуре. Толщина поверхностной фазы не превышает 0,7 нм или четыре атомных монослоя.

Наблюдаемая морфология нанокристаллического порошка нестехиометрического карбида ванадия может быть следствием растрескивания зерен по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Действительно, высокотемпературные рентгеновские измерения [128] обнаружили, что при температуре 1413 ± 20 К, в результате фазового перехода беспорядок-порядок $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$, наблюдается скачкообразное увеличение периода кристаллической ГЦК подрешетки на 0,0004 нм; размер доменов упорядоченной фазы составляет примерно 20 нм. Согласно [130,131], упорядочение $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$ происходит по механизму фазового перехода первого рода при температуре 1368 ± 12 К; при 300 К параметр a_{B1} базисной кристаллической решетки закаленного неупорядоченного карбида $VC_{0,87}$ на

0,0002 нм меньше, чем упорядоченного карбида с тем же содержанием углерода [130,131]. Разница в объемах неупорядоченной и упорядоченной фаз приводит к возникновению напряжений и последующему растрескиванию по границам раздела фаз.

Возможен и другой механизм формирования наноструктуры. Первый род фазового превращения беспорядок-порядок приводит к образованию доменов упорядоченной фазы, между которыми вследствие несостыковки атомной структуры антифазных доменов возникают напряжения. Напряжения со временем приводят к растрескиванию зерен исходной неупорядоченной фазы по границам антифазных доменов упорядоченной фазы.

Для надежного выяснения механизма измельчения зерен при упорядочении нужны специальные исследования.

Формирование наноструктуры порошка нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0,875}$ обусловлено происходящим в этом материале фазовым переходом беспорядок-порядок $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$. Нанокристаллиты упорядоченного нестехиометрического карбида ванадия в форме искривленных дисков диаметром не более 600 нм и толщиной 15–20 нм образуются в результате растрескивания частиц размером до 1 мкм. Поверхностный слой нанокристаллитов имеет толщину 0,5–0,7 нм, содержит хемосорбированный кислород и значительное число вакансионных агломератов, что свидетельствует о его рыхлой структуре. Наноструктура в карбиде ванадия приводит к росту микротвердости примерно в 3 раза.

Можно полагать, что превращения беспорядок-порядок, происходящие с изменением объема, могут применяться для формирования наноструктурного состояния других материалов, в том числе сильно нестехиометрических соединений.

Глава 2

Получение компактных нанокристаллических материалов

Несмотря на большое разнообразие и развитость методов получения нанокристаллических частиц (в особенности это относится к наиболее известным методам газофазного испарения, конденсации и осаждения из коллоидных растворов), исследования структуры и свойств наночастиц являются весьма сложными и трудоемкими. Это связано, в частности, с высокой реакционной способностью наночастиц из-за их высокоразвитой поверхности.

Большой фундаментальный и прикладной интерес представляют компактные нанокристаллические материалы, во многих случаях более удобные для изучения и применения. Описание основных методов получения компактных наноматериалов можно найти в обзоре [1].

2.1. Компактирование порошков

Широкую известность и популярность приобрел метод получения компактных нанокристаллических материалов, предложенный авторами [2–6]. Описанная в этих работах технология использует метод испарения и конденсации для получения нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра; испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия He; при одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т.е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз. Частицы поверхностного конденсата, как правило, имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снима-



ется с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка (рис. 2.1). В результате получают пластинки диаметром 5–15 мм и толщиной 0,2–3,0 мм с плотностью 70–90 % от теоретической плотности соответствующего материала (до 97 % для нанокристаллических металлов и до 85 % для нанокерамики [7]). Полученные этим способом компактные наноматериалы в зависимости от условий испарения и конденсации состоят из частиц со средним размером d от 1–2 нм до 80–100 нм.

Исключение контакта с окружающей средой при получении нанопорошка и его прессовании позволяет избежать загрязнения компактных образцов, что весьма важно при изучении наносостояния металлов и сплавов. Описанную в [2–6] аппаратуру можно применять для получения компактных нанокристаллических оксидов и нитридов; в этом случае металл испаряется в кислород- или азотсодержащую атмосферу.

Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, связана с тройными стыками кристаллитов. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с использованием одинаковой величины давления [8]. Понижение и более равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации. Так, обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония с размером частиц 40–60 нм при 1370 К в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности 72 % при средней величине зерна в спеченном образце 120 нм; горячее прессование при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа позволяет получить спеченный материал с относительной плотностью 87 % и средним размером зерна 130 нм [9]. Снижение температуры спекания до 1320 К и увеличение продолжительности спекания до 5 часов дало возможность получить компактный оксид циркония ZrO_2 с относительной плотностью более 99 % и средним размером зерна 85 нм [10].

Авторы [11] горячим прессованием порошка нитрида титана ($d \sim 80$ нм) при 1470 К и давлении прессования 4 ГПа получили компактные образцы с плотностью 98 % от теоретической, однако (судя по дифракционным данным) после горячего прессования вследствие интенсивной рекристаллизации, средний размер зерна был не менее 0,3 мкм. Исследование [12] показало,

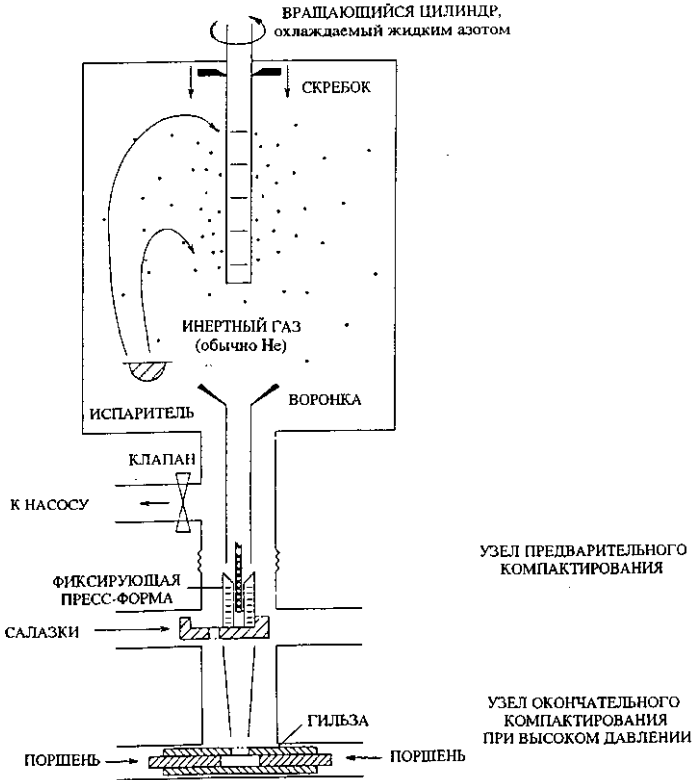


Рис. 2.1. Схема аппаратуры для получения методом испарения, конденсации и компактирования объемных нанокристаллических материалов [6]: вещество, испаренное или распыленное из одного или нескольких источников, конденсируется в виде наночастиц в атмосфере разреженного инертного газа и с помощью конвекции переносится на поверхность вращающегося и охлаждаемого жидким азотом цилиндра; нанопорошок скребком удаляется с поверхности цилиндра, собирается в пресс-форму и последовательно компактируется сначала при низком, а затем при высоком давлении пресования.

что самые плотные (с относительной плотностью 98 %) образцы нитрида титана получают спеканием образцов, спрессованных из наиболее мелких нанопорошков ($d \sim 8\text{--}25$ нм) с минимальной дисперсией размеров зерен. В целом для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 от рентгеновской плотности), когда процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре $T \leq 0,5T_m$ (T_m — температура плавления). Получение таких плотных прессовок является серьезной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточной высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

Для компактирования нанокристаллических порошков достаточно эффективным является магнитно-импульсный метод, предложенный авторами [13,14]. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Этот метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества. В отличие от стационарных методов прессования, импульсные волны сжатия сопровождаются

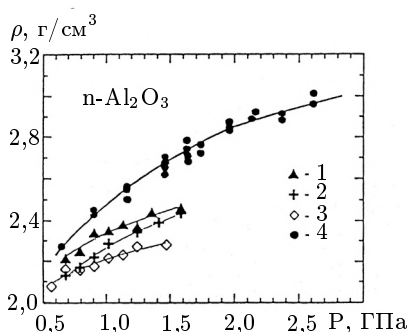


Рис. 2.2. Зависимость плотности ρ нанокристаллического оксида $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ от величины давления при стационарном и магнитно-импульсном прессовании: 1, 2, 3 — стационарное прессование при температуре 300, 620 и 720 К, соответственно; 4 — магнитное импульсное прессование.

интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц достаточно мал ($d \leq 0,3$ мкм), то время их прогрева потоком тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1–10 мкс). При определенных условиях подбором параметров волны сжатия можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счет высокой поверхностной энергии последнего. При одинаковой величине давления прессования магнитно-импульсный метод позволяет получать более плотные компактные образцы, чем метод стационарного прессования (рис.2.2). На рис.2.3 показаны динамические параметры прессования нанокристаллического оксида $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ за время

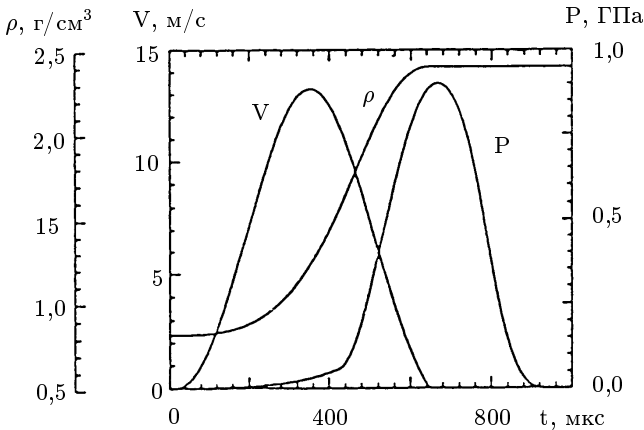


Рис. 2.3. Динамические параметры магнитно-импульсного прессования нанокристаллического оксида $n\text{-Al}_2\text{O}_3$: изменения давления прессования P (ГПа), скорости сжатия (усадки) V (м/с) и плотности ρ (г/см³) за время прохождения импульсной волны сжатия.

прохождения импульсной волны сжатия. Полученные с помощью электровзрыва порошки нитрида алюминия AlN прессуются магнитно-импульсным методом под давлением 2 ГПа до плотности 95 % от теоретической, а Al_2O_3 — до 86 %. Магнитно-импульсный метод прессования использован для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки. В частности, при работе со сверхпроводящими оксидными керамиками [14] были получены изделия с плотностью более 95 % от теоретической.

Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности прессовок по сравнению со статическим прессованием. Это указывает на эффективное преодоление межчастичных сил при быстром движении порошковой среды.

Магнитно-импульсный метод применялся для прессования нанокристаллических порошков Al_2O_3 [15,16] и TiN [17]. Результаты [17] показали, что повышение температуры прессования до порядка 900 К более эффективно, чем увеличение давления при холодном прессовании. При импульсном давлении 4,1 ГПа и температуре 870 К удалось получить компактные образцы нанокристаллического нитрида титана с размером зерен порядка 80 нм и плотностью около 83 % от теоретического значения. Снижение температуры прессования до 720 К сопровождалось снижением плотности до 81 %.

2.2. Осаждение на подложку

Осаждением на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, т.е. непрерывные слои нанокристаллического материала. В этом способе, в отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования.

Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. При осаждении из паров металл испаряется в вакууме, в кислород- или азотсодержащей атмосфере, и пары металла или образовавшегося соединения (оксида, нитрида) конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов [18,19]. Пленка из оксида циркония, легированного оксидом иттрия, со средним размером кристаллитов 10–30 нм была получена с помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов кислорода и последующего осаждения оксидов на подложку с температурой 350–700 К [20].

При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. Источником

металлических ионов при осаждении из плазмы служат металлические катоды, обеспечивающие высокую степень ионизации (от 30 до 100 %); кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения — до 3 мкм/мин.

Авторы [21,22], воздействуя на хром плазмой, полученной дуговым разрядом в аргоне низкого давления, нанесли на медную подложку хромовую пленку со средним размером кристаллитов порядка 20 нм; пленка толщиной менее 500 нм имела аморфную структуру, а при большей толщине находилась в кристаллическом состоянии. Высокая твердость (до 20 ГПа) пленки была обусловлена образованием сверхпересыщенных твердых растворов примесей внедрения (С, N) в хроме.

Широкое применение нашли ионно-плазменные покрытия из нитрида и карбонитрида титана. Нагрев подложки до 500–800 К позволял сохранить нанокристаллическую структуру покрытия. Методы получения и свойства покрытий и пленок тугоплавких соединений подробно обсуждаются в обзоре [23].

При осаждении из плазмы в основном применяют реактивные рабочие среды (смеси аргона с азотом или углеводородами при давлении порядка 0,1 Па) и металлические катоды. Основной недостаток ионно-плазменного дугового распыления — образование мелких капель металла из-за частичного плавления катода и возможность попадания металлических капель в осаждаемые пленки.

Разновидностью осаждения из плазмы является магнетронное распыление, которое позволяет использовать катоды не только из металлов и сплавов, но и из различных соединений, и снижать температуру подложки на 100–200 К и ниже. Это расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок. Однако степень ионизации, кинетическая энергия ионов и скорость осаждения при магнетронном распылении ниже, чем при использовании плазмы электродугового разряда.

В работе [24] с помощью магнетронного распыления мишени $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ и осаждения металлических паров на аморфную подложку получены интерметаллидные пленки Ni_3Al со средним размером кристаллитов порядка 20 нм.

Оксидные полупроводниковые пленки получают осаждением на подложку из коллоидных растворов. Этот метод включает в себя подготовку раствора, осаждение на подложку, сушку и отжиг. Методом осаждения наночастиц оксидов получены полупроводниковые пленки ZnO , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 [25–29]. Наноструктурированные пленки, содержащие частицы различных

полупроводников, можно получать методом соосаждения. Получение нанокристаллических пленок ZrO_2 описано в [30].

Традиционными методами нанесения пленок являются химическое и физическое осаждение из газовой фазы (CVD и PVD). Обычно кристаллиты в таких пленках имеют достаточно большие размеры, но в многослойных или многофазных CVD-пленках удается получить и наноструктуры [23,31]. Осаждение из газовой фазы обычно связано с высокотемпературными газовыми реакциями хлоридов металлов в атмосфере водорода и азота или водорода и углеводородов. Температурный интервал осаждения CVD-пленок составляет 1200–1400 К, скорость осаждения 0,03–0,2 мкм/мин. Использование лазерного излучения позволяет снизить до 600–900 К температуру, развивающуюся при осаждении из газовой фазы, что способствует образованию нанокристаллических пленок.

В последние годы при осаждении из газовой фазы часто используются металлоорганические прекурсоры типа тетрадиметил(этил)амидов $M[M(CH_3)_2]_4$ и $M[N(C_2H_5)_2]_4$ имеющие высокое давление пара. В этом случае разложение прекурсора и активация газа-реагента (N_2 , NH_3) производится с помощью электронного циклотронного резонанса.

Для пленок нитридов переходных металлов, полученных различными методами осаждения, характерно сверхстехиометрическое (по сравнению с фазами $MN_{1,0}$ с базисной структурой B1 (NaCl)) содержание азота — например, Zr_3N_4 , Hf_3N_4 , Nb_4N_5 , Ta_3N_5 и т.д.

2.3. Кристаллизация аморфных сплавов

В этом методе нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Спиннингование, т.е. получение тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью быстрого (со скоростью не менее 10^6 К/с) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана отработано достаточно хорошо. Далее аморфная лента отжигается при контролируемой температуре для кристаллизации. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз. Авторы [32] при изучении аморфного сплава на основе Ni нашли, что сначала образуются



маленькие кристаллы метастабильного сильно пересыщенного твердого раствора фосфора в никеле Ni(P), и только после этого появляются кристаллы фосфидов никеля. Предполагается, что барьером для роста кристаллов может быть аморфная фаза. Нанокристаллическую ленту удается получать и непосредственно в процессе спиннингования. В [33] этим методом была получена лента сплава Ni₆₅Al₃₅, лента состояла из кристаллов интерметаллида NiAl со средним размером зерна порядка 2 мкм; эти кристаллы, в свою очередь, обладали очень равномерной микродвойниковой субструктурой с характерными размерами в несколько десятков нанометров. Эта субструктура препятствовала распространению микротрещин и тем самым повышала пластичность и вязкость хрупкого интерметаллида NiAl.

Кристаллизация аморфных сплавов особенно активно изучается в связи с возможностью создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем Fe-Cu-M-Si-B (M-Nb, Ta, W, Mo, Zr), имеющих очень низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость, т.е. мягких магнитных материалов. На основе изучения тонких пленок сплава Ni-Fe было показано, что мягкие магнитные свойства улучшаются при уменьшении эффективной магнитокристаллической анизотропии [34]. Этого можно достичь, если увеличить число зерен, участвующих в обменном взаимодействии в тонких магнитных пленках. Иначе говоря, уменьшение размера приводит к росту обменного взаимодействия, уменьшению магнитокристаллической анизотропии и тем самым — к улучшению мягких магнитных свойств. Позднее эта идея была реализована путем направленной кристаллизации многокомпонентных аморфных сплавов.

Мягкими магнитными материалами являются Si-содержащие стали, поэтому попытки улучшения мягких магнитных свойств путем кристаллизации аморфных сплавов сначала проводились на сплавах системы Fe-Si-B с добавками меди. Однако получить в этой системе сплавы с нанокристаллической структурой не удалось. Только введение в аморфный сплав Fe-Si-B помимо Cu добавок переходных металлов IV–VII групп позволило получить в результате кристаллизации нанокристаллическую структуру [35]. Кристаллизация аморфных сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B при 700–900 К позволила получить сплав с однородной нанокристаллической структурой. В этом сплаве в аморфной матрице равномерно распределены зерна ОЦК фазы α -Fe(Si) размером порядка 10 нм и кластеры меди размером менее 1 нм.

Предварительные (перед кристаллизационным отжигом) де-

формация прокаткой аморфных сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B или их низкотемпературный отжиг позволяют еще уменьшить размер зерна до порядка 5 нм [36,37]. Например, холодная прокатка аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,35}\text{B}_9$ до величины деформации порядка 6 % (по удлинению ленты) и последующий отжиг в вакууме при 813 К в течение 1 часа привели к выделению в аморфной фазе нанокристаллических зерен ОЦК фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ со средним размером порядка 6–8 нм; средний размер зерен в нанокристаллическом сплаве, подвергнутом только отжигу при 813 К в течение 1 часа, составлял 8–10 нм. Низкотемпературный отжиг аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,35}\text{B}_9$ при температуре 723 К в течение 1 часа в сочетании с последующим кратковременным (в течение 10 с) высокотемпературным отжигом при 923 К позволил достигнуть среднего размера зерна ОЦК фазы 4–5 нм. Уменьшение размера зерна в сплаве Fe-Cu-Nb-Si-B после ступенчатого отжига приблизило этот сплав к структуре чистых компактных нанокристаллических металлов с размером зерна 2–5 нм, получаемой методом компактирования [2–6].

Дополнительные деформационная или термическая обработки, уменьшившие размер зерна, не привели к изменению фазового состава сплава. По мнению авторов [37] это означает, что фазовый состав сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,35}\text{B}_9$ окончательно формируется на последней высокотемпературной стадии обработки. Уменьшение размера зерен нанокристаллической фазы вследствие предварительных деформационной или термической обработки обусловлено образованием в аморфной матрице дополнительных центров кристаллизации.

В результате кристаллизации быстро затвердевающих аморфных алюминиевых сплавов Al-Cr-Ce-M (M-Fe, Co, Ni, Cu), с содержанием более 92 ат.% Al, образуется структура, содержащая аморфную фазу и выделившиеся в аморфной фазе икосаэдрические наночастицы ($d \approx 5\text{--}12$ нм), богатые Al [38]. В качестве примера на рис. 2.4 показана микрофотография быстро затвердевающего сплава $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$ с дисперсными выделениями икосаэдрической фазы и снятые с некоторых участков сплава электронограммы. Интересно, что вид электронограммы дисперсной фазы зависит от величины участка, на котором происходит дифракция точно сфокусированного пучка электронов. Например, электронограмма, полученная с участка диаметром 1 нм, принадлежащего области В, дает ГЦК структуру (рис.2.4b), тогда как на электронограмме, полученной с участка диаметром 3 нм, наблюдаются отражения, соответствующие

осям симметрии 5-го порядка. Это означает, что выделяющиеся наночастицы на расстояниях около 1 нм имеют неупорядоченную структуру (без симметрии 5-го порядка), а на расстояниях около 2 нм и больше имеют икосаэдрическую структуру с дальним порядком [39]. Сплавы $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$ облада-

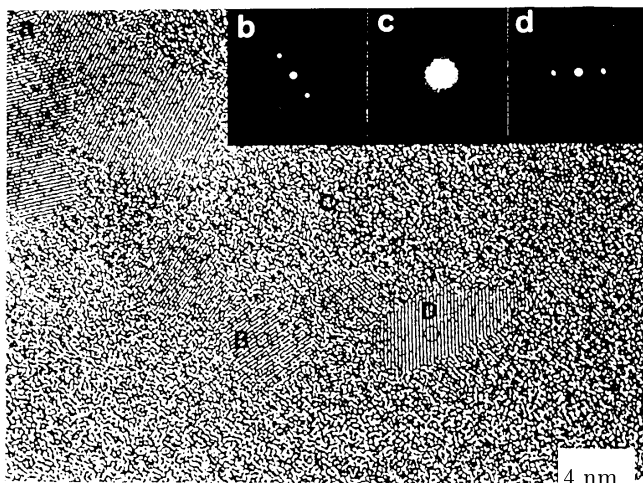


Рис. 2.4. Микрофотография быстро твердеющего сплава $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$ [38, 39]: в аморфной матрице С распределены икосаэдрические наночастицы В, D и т.д. со средним размером примерно 5–10 нм; b, c и d — дифрактограммы с участков диаметром 1 нм, отмеченных окружностями и принадлежащих областям В, С и D, соответственно.

ют исключительно высокой прочностью на растяжение (до 1340 МПа), близкой или превосходящей прочностью специальных сталей. Основными причинами высокой прочности на растяжение являются образование наночастиц икосаэдрической фазы, имеющих сферическую морфологию, и наличие вокруг этих частиц тонкого слоя алюминия.

В настоящее время получение нанокристаллических сплавов методом кристаллизации из закаленного аморфного состояния активно развивается; быстро увеличивается число сплавов с нанокристаллической структурой, полученных этим методом.

2.4. Интенсивная пластическая деформация

Весьма привлекательным способом получения компактных сверхмелкозернистых материалов со средним размером зерен

не более 100 нм (или субмикроструктурных материалов — СМК) является интенсивная пластическая деформация [40–43]. В основе этого метода лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом достигается истинная логарифмическая степень деформации $\epsilon = 4\text{--}7$. Использование интенсивной пластической деформации позволяет, наряду с уменьшением среднего размера зерен, получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удается достичь компактированием высокодисперсных порошков.

Пластическая деформация известна как эффективное средство формирования структуры металлов, сплавов и некоторых других материалов. В процессе деформации повышается плотность дислокаций, происходит измельчение зерна, растет концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки. Совокупность этих изменений способствует образованию специфической микроструктуры. Основные закономерности формирования структуры в процессе пластической деформации определяются сочетанием параметров исходного структурного состояния материала и конкретными условиями деформирования, а также механикой процесса деформации. При прочих равных условиях основная роль в формировании структуры и свойств материала принадлежит механике процесса деформации — если она обеспечивает однородность напряженного и деформированного состояний по всему объему материала, то процесс деформации является наиболее эффективным.

Основанные на сдвиге традиционные методы пластической деформации (прокатка, волочение, прессование, ковка, кручение и т.д.) позволяют достигать достаточно высокой степени деформации за счет многократной обработки, но не обеспечивают однородного распределения параметров напряженного и деформированного состояний. Формирование однородной структуры в наибольшей степени достигается при использовании стационарного процесса деформирования, основанного на схеме простого сдвига. Сущность процесса состоит в продавливании

заготовки через два пересекающихся под углом $2\Phi = 90\text{--}150^\circ$ канала равного поперечного сечения (рис. 2.5). На плоскости пересечения каналов сосредоточена однородная локализованная деформация простого сдвига с интенсивностью

$$\Delta\Gamma = 2 \operatorname{ctg} \Phi. \quad (2.1)$$

Множественная циклическая обработка материала по этой схеме обеспечивает сверхвысокие интенсивности деформации

$$\Gamma = N\Delta\Gamma = 2N \operatorname{ctg} \Phi, \quad (2.2)$$

где N — число циклов, при однородном напряженно-деформированном состоянии материала и сохранении неизменными поперечных размеров заготовки. Истинная логарифмическая степень деформации определяется по формуле

$$e = \operatorname{Arsh}(\Gamma/2) = \ln \left\{ (\Gamma/2) + [(\Gamma/2)^2 + 1]^{1/2} \right\}. \quad (2.3)$$

Наиболее целесообразно использование углов 2Φ , близких к 90° , при которых достигается самый высокий уровень интенсивности деформаций при незначительном росте контактных давлений. Для сведения к минимуму контактного трения используется смазка. Эта схема деформации, предложенная В.М.Сегалом [44], развитая в работах [45,46] и подробно описанная авторами [47], стала называться равноканально-угловым (РКУ) прессованием. По сравнению с другими методами пластической деформации РКУ-прессование позволяет получить наиболее однородную субмикроструктурную структуру материала и наиболее сопоставимые (при прочих равных условиях) результаты по тем или иным физическим свойствам.

Анализу результатов изучения структуры и свойств СМК материалов посвящены обзорные работы [43,48]. Основной особенностью структуры СМК материалов, полученных деформационными методами, является наличие неравновесных границ зерен, которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений являются тройные стыки зерен. Свидетельством неравновесности являются диффузный контраст границ и изгибные контуры экстинкции в зернах, наблюдаемые на электронномикроскопических изображениях. Ширина межзеренных границ в СМК материалах составляет, по разным оценкам, от 2 до 10 нм. Неравновесные границы зерен содержат большое количество дислокаций, а в стыках зерен существуют нескомпенсированные дисклинации. Плотность

дислокаций в СМК материалах, полученных интенсивной пластической деформацией, составляет приблизительно $3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$, а дисклинации имеют мощность $1\text{--}2^\circ$. Заметим, что плотность дислокаций внутри зерен существенно меньше, чем на границах. Дислокации и дисклинации создают дальнедействующие поля напряжений, концентрирующиеся вблизи границ зерен и тройных стыков и являются причиной избыточной энергии границ зерен. Например, для СМК-Cu со средним размером зерен порядка 200 нм избыточная энергия межзеренных границ достигает $0,5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$.

Отжиг СМК материалов приводит к эволюции их микроstructures, которую условно можно разделить на два этапа. На первом этапе в результате отжига при температуре, составляющей примерно одну треть температуры плавления, происходят релаксация напряжений, переход границ зерен из неравновесного в более равновесное состояние и незначительный рост зерен. Дальнейшее повышение температуры отжига или увеличение его длительности вызывают собирательную рекристаллизацию, т.е. укрупнение зерен.

Метод интенсивной пластической деформации применялся для получения СМК структуры Cu [49–51], Pd [52–55], Fe [56–58], Ni [49,51,59–61], Co [62], сплавов на основе алюминия [42], магния [63] и титана [64,65]. Авторы [51] отметили различие микроstructures Ni и Cu, полученных одинаковой по величине интенсивной пластической деформацией: в СМК-Ni размер большинства зерен был около 100 нм, тогда как в СМК-Cu размер зерен был от 5 до 100 нм, и зерна меди содержали больше дефектов

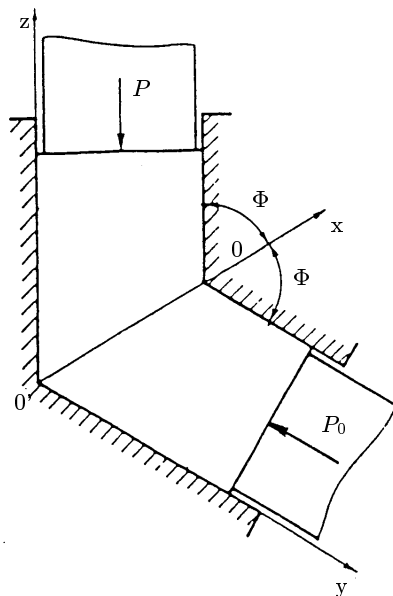


Рис. 2.5. Схема пластической деформации методом равноканального углового прессования: Φ — половина угла пересечения каналов, P — давление прессования, P_0 — противодавление со стороны выходного канала [47].

(дислокации, двойников), чем зерна СМК-Ni. Это означает, что в СМК-Ni перераспределение дислокации в энергетически более выгодные конфигурации (например, в ряды дислокации) происходит уже в процессе интенсивной пластической деформации, тогда как в СМК-Cu такое перераспределение даже не начинается. Результаты [51] показывают, что микроструктура данного материала, полученного интенсивной пластической деформацией, должна сильно различаться на разных стадиях деформации; кроме того, она весьма существенно зависит от вида деформации (давление, сдвиг или кручение) и ее параметров (температура, величина, скорость и продолжительность приложения деформации). Действительно, для понимания структуры и свойств СМК материалов весьма важен учет фазовых и структурных превращений, происходящих при нагреве и охлаждении — прежде всего таких как рекристаллизация, растворение и выделение второй фазы и т.д. Порог температурной стабильности СМК структуры зависит от состояния межзеренных границ, которое, в свою очередь, зависит от условий получения этой структуры. Заметное влияние на структуру СМК материалов и их рекристаллизацию должны оказывать также состав сплава и тип кристаллической решетки, но эти вопросы в литературе почти не обсуждаются.

Интенсивная пластическая деформация применялась для получения СМК структуры не только металлов, сплавов и интерметаллидов с достаточно высокой пластичностью, но и некоторых соединений с большой хрупкостью. Интересно, что после близкой по величине пластической деформации размер зерен в хрупких соединениях был меньше, чем в металлах. В работах [66,67] методом кручения под квазигидростатическим давлением из крупнодисперсного ($d \sim 2-5$ мкм) порошка нестехиометрического карбида титана $TiCo_{0,62}$ впервые получили компактный нанокристаллический образец с размером зерен порядка 30–40 нм.

Формирование деформационными методами субмикроструктурной структуры сопровождается заметными изменениями физических свойств металлов, сплавов и соединений. Металлы с СМК структурой являются удобными модельными объектами для экспериментального исследования межкристаллитных границ благодаря применимости к ним апробированных методов металлофизики и физики твердого тела [56,57].

Глава 3

Свойства изолированных наночастиц и нанокристаллических порошков

Изучению физических свойств малых атомных агрегаций, называемых в литературе кластерами, малыми частицами, изолированными нанокристаллами, посвящено большое число оригинальных экспериментальных работ, результаты которых обобщены в ряде детальных обзоров и монографий [1–12]. Это позволяет ограничить данный раздел обсуждением лишь тех размерных эффектов, которые наблюдаются на структуре наночастиц и связаны с ней, а также некоторых новых экспериментальных результатов последних лет.

3.1. Структурные и фазовые превращения

Как уже отмечалось, развитая поверхность изолированных наночастиц дает большой вклад в их свойства. Неаддитивность термодинамических функций, связанная с вкладом границ раздела фаз и учитываемая введением поверхностного натяжения σ , приводит к размерным эффектам термодинамических величин. В случае наночастиц необходимо учитывать также зависимость поверхностного натяжения от размеров частиц. Влияние поверхностной энергии сказывается, в частности, на термодинамических условиях фазовых превращений. В наночастицах могут возникать фазы, которые не существуют в данном веществе в массивном состоянии. С уменьшением размера частиц вклад поверхности $\oint \sigma(\mathbf{n}) ds$ (где $\sigma(\mathbf{n})$ — поверхностное натяжение, зависящее от направления единичного вектора \mathbf{n} , нормального к поверхности) в свободную энергию $F = F_V + F_S$ (F_V — объемный вклад) увеличивается. Если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива фаза 1, т.е. $F_V^{(1)} < F_V^{(2)}$, то



при уменьшении размера (с учетом F_S) может оказаться, что

$$F_V^{(2)} + F_S^{(2)} \leq F_V^{(1)} + F_S^{(1)}, \quad (3.1)$$

и при достаточно малых размерах частицы устойчивой будет фаза 2.

Поскольку поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной, то из условия (3.1) следует, что для уменьшения полной энергии системы может оказаться более выгодной такая деформация кристалла, при которой поверхностная энергия будет уменьшаться. Подобное уменьшение может быть реализовано изменением кристаллической структуры наночастицы по сравнению с массивным образцом. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому для нанокристаллических частиц наиболее предпочтительны гранецентрированная кубическая (ГЦК) или гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структуры [1,2], что и наблюдается экспериментально. Электронографическое исследование [13] нанокристаллов ниобия, тантала, молибдена и вольфрама размером 5–10 нм показало, что они имеют ГЦК или ГПУ структуру, тогда как в обычном состоянии эти металлы имеют объемноцентрированную (ОЦК) решетку. В наночастицах бериллия и висмута найдены кубические фазы, хотя в массивном состоянии эти элементы имеют ГПУ решетку [14]. Массивные кристаллические образцы гадолиния, тербия и гольмия имеют ГПУ структуру. Авторы [15,16], изучавшие структуру частиц Gd, Tb и Ho размером от 110 до 24 нм, обнаружили в них следы ГЦК фазы и показали, что с уменьшением размеров частиц в них растет содержание ГЦК фазы и уменьшается содержание ГПУ фазы. В нанокристаллах Gd размером 24 нм ГПУ фаза, характерная для массивных образцов, вообще отсутствовала. Однако в [4] высказано сомнение в правильности выводов [15,16] о ГПУ-ГЦК переходе, так как наблюдавшиеся на рентгенограммах наночастиц Gd, Tb и Ho дифракционные отражения могли принадлежать низкотемпературным кубическим модификациям оксидов этих металлов. Уменьшение размера частиц некоторых элементов (Fe, Cr, Cd, Se) приводило к потере кристаллической и появлению аморфной структуры [14,17]. В обзоре [12] отмечено, что уменьшение поверхностной энергии частицы может происходить не только путем полного изменения ее кристаллической структуры, но и при некоторой деформации структуры — например, малые частицы могут иметь множественно двойнико-

вую структуру, которая в массивных образцах существует только как метастабильная.

Особо следует остановиться на структуре кластеров — частиц, содержащих менее 103 атомов. Многочисленные теоретические расчеты показали, что наряду с ГЦК структурой, характерной для массивного кристалла, кластеры могут иметь кристаллографическую симметрию, для которой характерны оси симметрии 5-го порядка [18–21]. При моделировании структуры малоатомных кластеров исходят из двух основных посылок: кластеры должны иметь плотную упаковку, а это предполагает, что они построены на основе простейших стабильных атомных конфигураций, т.е. должны обладать высокой степенью тетраэдричности (тетраэдр — наименьшая стабильная объемная атомная конфигурация); кластеры должны быть энергетически устойчивы. В качестве структурных элементов кластеров обычно рассматриваются тетраэдр, октаэдр, куб, кубооктаэдр, пентагональная пирамида, икосаэдр и др. Наименьший устойчивый кластер с осью симметрии 5-го порядка содержит семь атомов и имеет форму пентагональной бипирамиды, следующая устойчивая конфигурация с осями симметрии 5-го порядка — кластер в форме икосаэдра из 13 атомов.

Устойчивые конфигурации (изомеры) кластера определяются теми координатами составляющих его n атомов, которые соответствуют минимумам поверхности потенциальной энергии в $(3n - 6)$ -мерном пространстве. Кластеры с $n > 10$ имеют десятки и даже сотни изомеров [21]. Рассмотрение относительной стабильности разных структурных модификаций показало, что для кластеров, содержащих менее 150–300 атомов, наиболее стабильными должны быть икосаэдрические формы. Наименьший икосаэдр содержит 13 атомов, двенадцать из которых располагаются на равных расстояниях вокруг центрального атома. Икосаэдр из 13 атомов можно представить как фигуру, составленную из 20 идентичных тетраэдров, имеющих общую вершину и соединенных друг с другом общими гранями, которые являются плоскостями двойникования. В икосаэдрических группировках каждый k -й атомный слой содержит $(10k^2 + 2)$ атома, а общее число атомов икосаэдрического кластера равно $n = 10 \sum_{k=1}^N k^2 + (2N + 1)$,

где k — порядковый номер атомного слоя (оболочки), N — число атомных слоев. Заметим, что на электронно-микроскопических снимках икосаэдрические частицы имеют 6-угольный профиль. Для каждой икосаэдрической частицы можно найти частицу-



двойник со структурой недеформированной ГЦК решетки. Однако согласно численным расчетам [19] энергия 13-атомного икосаэдрического кластера на 17 % ниже энергии ГЦК кластера, причем ГЦК кластеры спонтанно переходят в икосаэдрическую форму.

Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому росту энергии упругой деформации, которая пропорциональна объему; в результате в кластере большого размера увеличение упругой энергии превышает снижение поверхностной энергии, следствием чего является дестабилизация икосаэдрической структуры. Таким образом, существует некоторый критический

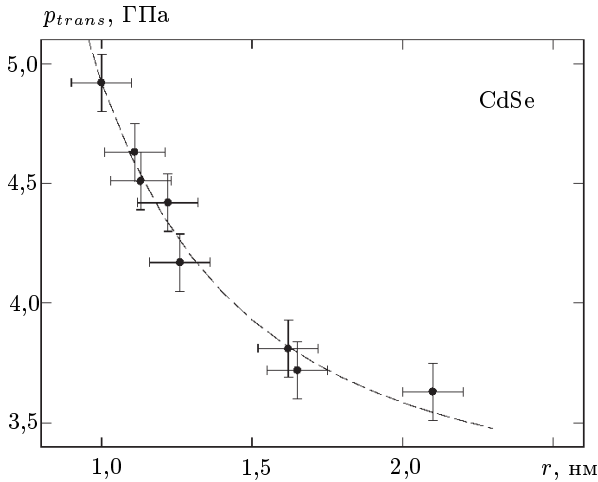


Рис. 3.1. Зависимость гидростатического давления p_{trans} , необходимого для перехода наночастиц CdSe от гексагональной (типа вюртцита) к ГЦК структуре [22] от их размеров r .

размер, выше которого икосаэдрические структуры становятся менее стабильными, чем кубические или гексагональные, характерные для наночастиц размером более 10 нм.

Приложение всестороннего гидростатического давления к наночастице также может приводить к уплотнению ее структуры. Действительно, под действием гидростатического давления нанокристалл CdSe, имеющий структуру вюртцита ZnS, приобретает ГЦК структуру [22]. При уменьшении размера наночастицы ее поверхностная энергия увеличивается, поэтому и давление, требуемое для изменения кристаллической структуры наночастицы, также должно расти. Такая зависимость давления

от размеров наночастиц в коллоидных растворах наблюдалась, в частности, для CdSe [22] (рис. 3.1), CdS, Si и InP [23,24].

Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между температурой плавления наночастицы и ее размером. Рассмотрим систему, представляющую собой твердую сферическую изотропную частицу, находящуюся в своем расплаве. Если ввести в качестве поверхности, разделяющей две фазы, поверхность натяжения Гиббса, то мы будем иметь три подсистемы: конденсированную фазу 1, окружающий ее расплав (фаза 2) и поверхность раздела фаз 3. В условиях равновесия суммарное изменение энергии этих подсистем равно нулю. Легко показать, что для выполнения этого равенства необходимо и достаточно, чтобы температура и химические потенциалы были одинаковы во всех подсистемах, т.е. $T_1 = T_2 = T_3$ и $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$, а давление в фазе 1 превышало давление в фазе 2 на величину $2\sigma/r$ (давление Лапласа), обусловленную кривизной поверхности раздела фаз:

$$(p_1 - p_2) = 2\sigma/r. \quad (3.2)$$

Учитывая равенство химических потенциалов фаз 1 и 2 и соотношение (3.2), можно получить известную формулу Томсона, описывающую зависимость температуры плавления частицы $T_m(r)$ от ее размера (радиуса r),

$$[T_m(r) - T_m] / T_m = -(\nu_1/L)(2\sigma/r), \quad (3.3)$$

где T_m и L , — температура и теплота плавления массивного твердого тела, ν_1 — объем 1г вещества, т.е. величина, обратная плотности. Формула Томсона (3.3) предсказывает универсальное понижение температуры плавления частиц, обратно пропорциональное их радиусу. Применительно к системе "частица-расплав" формула (3.3) противоречит исходному допущению о равновесии твердой частицы с окружающей средой, так как согласно этой формуле при нагревании системы малая частица должна расплавиться раньше, чем появится расплав массивного твердого тела. Иначе говоря, любая частица конечного размера должна иметь более низкую температуру плавления, чем массивное тело; ясно, что в этом случае реально наблюдаемое равновесие кристалла с жидкостью становится невозможным. Несостоятельность формулы Томсона обусловлена сделанным при ее выводе предположением о постоянстве объема системы "твердое тело-расплав" и независимости друг от друга изменений объема и массы фаз.

Позднее точку плавления малых кристаллов было предложено определять как температуру, при которой твердая и жидкая сферические частицы одинаковой массы находятся в равновесии со своим паром [25]. Фактически T_m — это равновесная температура, при которой в смеси твердых и жидких частиц с равными массами не происходит перенос вещества через пар от твердого тела к жидкости и обратно. Используя и развивая идею [25], в работах [26–28] были получены следующие выражения для равновесной температуры плавления $T_m(r)$ для твердых частиц и для частиц, покрытых слоем расплава толщиной δ :

$$T_m(r) = T_m \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_s L r} \left[\sigma_s - \sigma_\ell (\rho_s / \rho_\ell)^{2/3} \right] \right\}, \quad (3.4)$$

$$T_m(r) = T_m \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_s L} \left[\frac{\sigma_{sl}}{r - \delta} + \frac{\sigma_\ell}{r} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right) \right] \right\}, \quad (3.5)$$

где σ_s , σ_ℓ , σ_{sl} — поверхностные напряжения твердой и жидкой частиц, а также на границе твердой и жидкой фаз; ρ_s , ρ_ℓ плотности твердой и жидкой частиц.

Для условий термодинамического равновесия температура плавления определяется как температура, при которой полные свободные энергии твердой и жидкой фаз равны между собой. В работе [29] в выражении полной свободной энергии была учтена поверхностная энергия, и для температуры плавления сферической частицы была предложена формула

$$T_m(r) = T_m \left\{ 1 - \frac{3}{\rho_s L r} \left[\sigma_s - \sigma_\ell (\rho_s / \rho_\ell)^{2/3} \right] \right\}, \quad (3.6)$$

дающая наименьшее возможное значение температуры плавления $T_m(r)$. В литературе известны и другие формулы, описывающие понижение температуры плавления малых частиц при уменьшении их размера.

Выражения (3.4)–(3.6), полученные разными авторами для описания размерного эффекта температуры плавления нанокристаллических частиц, можно представить в форме

$$T_m(r) = T_m (1 - \alpha/r), \quad (3.7)$$

где α — постоянная, зависящая от плотности и теплоты плавления материала и его поверхностной энергии. Легко видеть, что



зависимость (3.7) подобна формуле Томсона (3.3). Недавно [30] для описания экспериментальных данных по $T_m(r)$ было предложено использовать разложение в ряд

$$T_m(r) = T_m (1 + \alpha r^{-1} + \beta r^{-2} + \dots), \quad (3.8)$$

где $\alpha, \beta \dots$ — эмпирические константы.

Экспериментальное понижение температуры плавления малых частиц наблюдалось во многих работах: Sn [27], Pb, In [28], Ag, Cu, Al [31], In [32], Au [33,34], Pb, Sn [35], Pb, Sn, Bi, In, Ga [36-39], Ag, Au [40].

Электроннографическое исследование наночастиц олова диаметром 8–80 нм [27] обнаружило сильное отклонение экспериментальных данных по $T_m(r)$ от зависимости $T_m(r) \sim 1/r$, следующей из формулы Томсона. Аппроксимация результатов измерений формулой (3.5) показала хорошее

согласие эксперимента и расчета (рис.3.2) при следующих значениях параметров, входящих в (3.5): $\rho_s = 7,18 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_l = 6,98 \cdot 10^3$ кг/м³, $\sigma_l = 0,58$ Н/м, $\sigma_{sl} = 0,0622$ Н/м, $L = 58,5$ кДж/кг, $\delta = 3,2 \cdot 10^{-9}$ м, $T_m = 505$ К. Для олова формула (3.5) при этих значениях параметров имеет вид

$$T_m = 505 - 40 \left(\frac{3,74}{r - 3,2} - \frac{1}{r} \right),$$

где размер r дается в нм. Найденные в [27,35] зависимости относительной температуры плавления $T_m(r)/T_m$ наночастиц Sn от их размера практически совпадали при размерах $r = 10\text{--}40$ нм. Ранее [33] для наночастиц золота с радиусом менее 40 нм наблюдалась такая же зависимость $T_m(r)/T_m$ от r , как для наночастиц Pb и Sn [35]. Формулой (3.5) были описаны зависимости $T_m(r)/T_m$ для наночастиц Pb, Sn, In, Bi с радиусом более 2 нм [37].

Результаты электроннографического определения зависимости $T_m(r)$ для частиц золота с радиусом более 1 нм [34] (рис. 3.3) хорошо описываются как формулой (3.4), так и формулой (3.5);

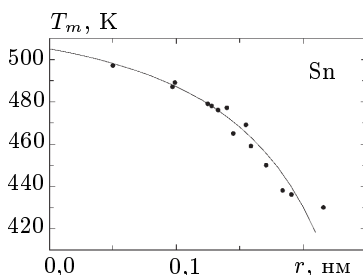


Рис. 3.2. Понижение температуры плавления T_m наночастиц олова Sn в зависимости их обратного радиуса r^{-1} ; сплошная линия — расчет по формуле (3.5) [27].

точность экспериментальных измерений оказалась не достаточно для того, чтобы установить разницу между моделями описания (3.4) и (3.5). Сильное понижение температуры плавления кластеров Sn, Ga и Hg размером порядка 1 нм, полученных в полостях цеолитов, описано в [7,41]. Образцы получали путем заполнения под давлением полостей цеолитов жидкими металлами. Максимальное понижение температуры плавления кластеров Sn, Ga и Hg составляло 152, 106 и 95 К соответственно [41], тогда как плавление кластеров In, Pb и Cd в этой работе не было обнаружено. Очень большое (на несколько сотен градусов) понижение температуры плавления определено [42] для коллоидных наночастиц CdS радиусом от 1 до 4 нм (рис. 3.4).

В [43] с использованием формулы (3.6) рассчитаны зависимости температур плавления наночастиц Al, Cu, Ni и Ti от их обратного радиуса $1/r$ (рис.3.5). Параметры формулы (3.6), использованные для расчета зависимостей $T_m(1/r)$, а также коэффициент a для формулы (3.7) приведены в табл.3.1.

Из оценок [43] следует, что температура плавления наночастицы стремится к нулю, когда ее радиус становится меньше

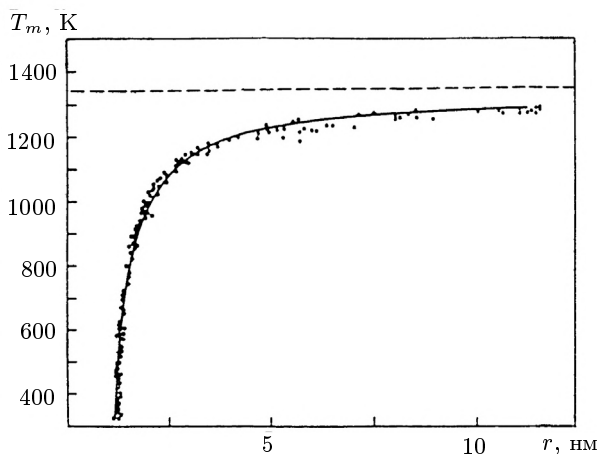


Рис. 3.3. Зависимость температуры плавления T_m от радиуса r наночастиц золота Au; сплошная линия — расчет по формуле (3.5); пунктир — температура плавления макроскопического образца Au [34].

0,5–0,6 нм. Большинство авторов полагает, что из-за пространственной неоднородности плавление наночастиц начинается с поверхности. В этом случае наилучшее описание эксперимен-

тальной зависимости $T_m(r)$ должно давать уравнение (3.5), учитывающее наличие жидкой оболочки. Однако в [34] показано, что те же самые данные хорошо описываются и формулой (3.4), не принимающей во внимание жидкую оболочку. Согласно результатам [44], жидкая оболочка образуется на частицах, содержащих не менее 350 атомов.

Экспериментально поверхностное плавление наблюдалось в [45,46] на пленках Pb, где плавление поверхности начиналось при температуре, составляющей 0,75 от температуры плавления T_m массивного свинца; толщина расплавленного слоя росла по мере приближения к T_m . Поверхностное плавление наблюдали также на Ag [47], O₂ [48], Ne [49], Ne [50].

Авторы [51] предложили другую физическую картину плавления наночастиц. Согласно [51] кластеры с заданным числом атомов имеют резкий нижний предел температуры T_f их термодинамической стабильности в жидком состоянии и резкий верхний температурный предел T_m . Совокупность одинаковых кластеров ведет себя как статистический ансамбль, который в определенном интервале температур и давлений состоит из твердых и жидких кластеров. Отношение количества твердых и жидких кластеров равно $\exp(-\Delta F/T)$, где ΔF — разность свободных энергий в твердом и жидком состояниях. Равновесие между твердыми и жидкими кластерами является динамическим и каждый отдельный кластер переходит из твердо-

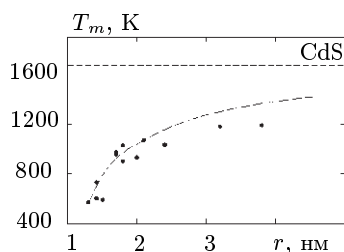


Рис. 3.4. Зависимость температуры плавления T_m от радиуса r наночастиц сульфида кадмия CdS [42].

Таблица 3.1

Параметры формулы (3.6) для расчета температур плавления наночастиц [43]

Металл	T_m , К	L Дж/моль	σ_s , Дж/м ²	$\rho_s \cdot 10^{-5}$, моль/м ³	σ_l Дж/м ²	$\rho_l \cdot 10^{-5}$, моль/м ³	$\alpha \cdot 10^{10}$ ур.(3.7)
Al	934	10700	1,032	0,926	0,865	0,894	4,43
Cu	1358	13050	1,592	1,320	1,310	1,250	4,07
Ni	1728	17470	2,104	1,400	1,850	1,350	3,82
Ti	1943	14150	1,797	0,910	1,500	0,868	5,80

го состояния в жидкое и обратно. Поскольку частота перехода между твердым и жидким состояниями кластера мала, то для



каждой фазы успевают установиться равновесные свойства. Результаты [51] были получены с помощью аналитического анализа плотности состояний кластера. Предельные температуры соответствуют достижению минимума или максимума свободной энергии, т.е. приобретению или потере фазой локальной стабильности. Последующее компьютерное моделирование [52] подтвердило эти выводы.

Поведение наночастиц золота при $T < T_m$, наблюдавшееся авторами [53], было в значительной степени подобно модели плавления, предложенной в [51]. Частицы золота были нанесены на подложку SiO_2 . При возбуждении лучом электронного

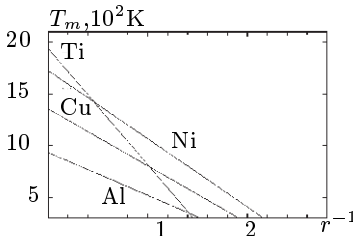


Рис. 3.5. Зависимости температур плавления T_m от обратного радиуса r^{-1} наночастиц Al, Cu, Ni и Ti, рассчитанные по формуле (3.6) с использованием параметров из табл. 3.1 [43].

микроскопа частицы Au размером порядка 2 нм переходили из монокристаллической в множественно-двойниковую структуру и обратно в результате флуктуации, захватывающих всю частицу. Время жизни каждой структуры было около 0,1 с. У частиц с размером более 10 нм такие межфазные флуктуаций отсутствовали. Ранее сходные явления наблюдали авторы [54].

У частиц с размером более 10 нм такие межфазные флуктуаций отсутствовали. Ранее сходные явления наблюдали авторы [54].

В целом на основе анализа данных разных авторов по зависимости температуры плавления от размеров малых частиц можно полагать, что температуры плавления массивных кристаллов и малых частиц разме-

ром более 10 нм почти не различимы. Обусловленное размерным эффектом заметное понижение температуры плавления наблюдается, когда размер наночастиц становится меньше 10 нм.

3.2. Параметр решетки

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки [2–5,12]. Основной вопрос состоит в том, уменьшаются или увеличиваются параметры решетки при уменьшении размера частиц и при каком размере наночастиц это изменение становится заметным. Имеющиеся по этому вопросу экспериментальные данные достаточно противоречивы.

Анализируя изменение параметра решетки наночастиц, сле-

дует учитывать отмеченную в разделе 3.1 возможность перехода от менее плотных ОЦК и ГПУ структур к более плотной ГЦК структуре при уменьшении размера частиц. По электронографическим данным [55] при уменьшении диаметра d частиц Gd, Tb, Dy, Er, Eu, Yb от 8 до 5 нм сохранялись гексагональная плотноупакованная структура и параметры решетки, характерные для массивных металлов; при дальнейшем уменьшении размера частиц наблюдалось заметное сокращение параметров. Однако одновременно с этим изменялся вид электронограмм, что свидетельствует о структурном превращении — переходе от ГПУ к ГЦК структуре, а не об уменьшении параметров ГПУ решетки. Действительно, в наночастицах редкоземельных металлов рентгеновским методом обнаружен структурный переход от ГПУ к ГЦК решетке [15,16]. Таким образом, для достоверного выявления размерного эффекта на параметре решетки наночастиц необходимо учитывать также возможность структурных превращений. Наиболее надежно установить влияние размера наночастиц на параметр решетки можно путем исследования веществ с ГЦК решеткой, для которых вероятность структурного перехода очень мала.

Одним из методов определения параметров решетки наночастиц является электронная дифракция. Анализ систематических ошибок этого метода показал, что для точного определения периода решетки наночастиц пригодны лишь некоторые дифракционные линии: например, для кубических нанокристаллов рекомендуется использовать линию (220) [56]. Учет уширения этого дифракционного отражения показал, что в частицах Ag диаметром 3,1 нм и частицах Pt диаметром 3,8 нм параметр решетки сокращается на 0,7 % и 0,5 %, соответственно, по сравнению с массивными серебром и платиной [56].

В [8,57,58] методом электронографии с использованием картин муара показано, что изменение диаметра частиц Al от 20 до 6 нм приводит к уменьшению периода решетки на 1,5 % (рис.3.6), хотя ранее [59] для частиц Al диаметром не менее 3 нм сокращения периода не было найдено. Уменьшение периода ре-

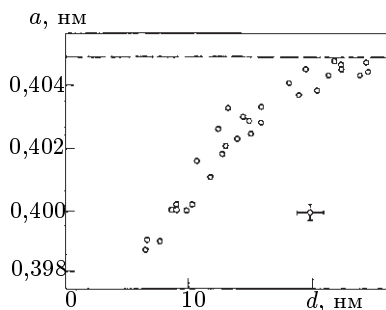


Рис. 3.6. Зависимость периода решетки a от диаметра d наночастиц алюминия Al [57].

сетки от 0,405 нм для массивного образца Al до 0,402 нм для наночастицы Al диаметром 40 нм обнаружено методом нейтронографии [2]. Отсутствие размерной зависимости параметра решетки отмечено для частиц Pb и Bi диаметром не менее 5 и не менее 8 нм соответственно [60], для частиц Au диаметром 6–23 нм [61,62], для кластеров Cu диаметром не менее 5 нм [63]. Однако уменьшение размера кластеров меди до 0,7 нм привело к сокращению параметра решетки на 2 % по сравнению с массивным металлом [63].

В [64] методом электронной дифракции обнаружили небольшое (примерно 0,3 %) уменьшение параметра решетки наночастиц Au диаметром 2,5–14 нм. Сжатие параметра решетки на примерно 0,1 % было установлено [65,66] при изучении наночастиц Ag и Au диаметром от 40 до 10 нм (рис. 3.7).

Влияние размера наночастиц на параметр решетки отмечено не только для металлов, но и для соединений. Уменьшение периода решетки ультрадисперсных нитридов титана, циркония и ниобия в зависимости от размера частиц описано в [67–70]. Порошки нитридов были получены плазмохимическим методом. В

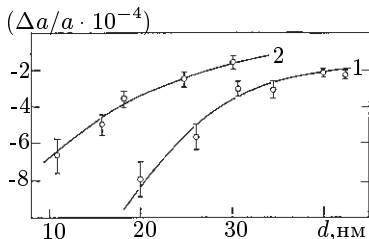


Рис. 3.7. Относительное изменение периода решетки $\Delta a/a$ в зависимости от диаметра d наночастиц золота Au (1) и серебра Ag (2) [65].

К сожалению, авторы [70] не попытались разделить влияние состава нитрида титана и размера его частиц на период решетки.

Сокращение параметра решетки кубического нитрида циркония, объясняемое в [68] уменьшением размера частиц порошка, происходило при одновременном значительном изменении состава нитрида. Для нитрида ниобия с размером частиц порядка 40 нм также было обнаружено значительное уменьшение

[70] для ультрадисперсного порошка нитрида титана приведена зависимость периода решетки a от величины удельной поверхности S_{sp} порошка: a (нм) = $0,42413 - 0,384 \cdot 10^{-8} S_{sp}$ (при S_{sp} от $4 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ м²/кг). Вместе с тем следует отметить, что установленная в [70] зависимость периода решетки от дисперсности частиц нитрида титана не учитывает того, что порошки разной дисперсности имели различный состав: чем мельче был порошок, тем меньше было в нем содержа-

периода решетки — от 0,4395 нм для массивного образца до 0,4382 нм для порошка [69]. Получаемые плазмохимическим способом ультрадисперсные нитриды содержат, как правило, большое (до 7 ат. % !) количество примесного кислорода. Внедрение кислорода в карбиды и нитриды заметно снижает период их решетки [71]. Период решетки кубических нитридов переходных металлов IV и V групп заметно понижается при уменьшении содержания азота [72,73]. С учетом этого выводы [67–69] о сокращении периода решетки кубических нитридов при уменьшении размера частиц нельзя считать надежными.

В некоторых случаях наблюдается не сжатие, а увеличение параметра решетки наночастиц [74,75]. Уменьшение размера частиц Si от 10 до 3 нм сопровождается ростом параметра решетки на 1,1 % [76]. Увеличение периода решетки оксида CeO_2 при уменьшении размера частиц от 25 до 5 нм (рис.3.8) обнаружено в [77]; возможно, что рост периода решетки оксида церия обусловлен адсорбцией воды, как это наблюдалось для MgO [78].

Таким образом, экспериментальные данные по размерному эффекту параметра решетки наночастиц неоднозначны. В первую очередь это может быть связано с адсорбцией примесей или (в случае соединений, имеющих области гомогенности) с различным химическим составом частиц; другая возможная причина неоднозначности результатов — структурные превращения, вызываемые уменьшением размера частиц; еще одной причиной могут быть систематические ошибки методик измерения параметра. Наиболее надежные эксперименты не обнаруживают сокращения периода решетки при уменьшении размера частиц до 10 нм, тогда как для частиц меньшего размера сокращение межатомных расстояний по сравнению с массивным веществом достаточно реально. Подтверждением этого являются экспериментальные данные по межъядерным расстояниям в металлических димерах (кластерах из двух атомов металла) — для них эти расстояния меньше, чем для соответствующих массивных металлов. Так, межъядерные расстояния для кластеров Cu_2 , Ni_2 , Fe_2

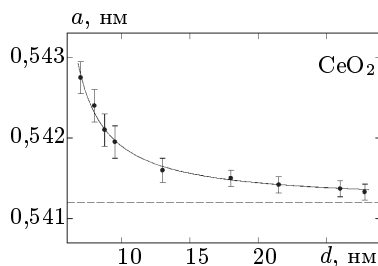


Рис. 3.8. Зависимость периода решетки a от диаметра d наночастиц CeO_2 [77].

равны 0,222, 0,2305 и 0,187 нм, а для этих металлов в массивном состоянии — 0,256, 0,249 и 0,248 нм [79,80].

Многие авторы предполагают, что сокращение параметров решетчатых наночастиц является следствием избыточного давления Лапласа $\Delta p = 2\sigma/r$, создаваемого поверхностным натяжением σ . Согласно теории упругости, относительное изменение объема $\Delta V/V$ частицы пропорционально Δp , т.е. $\Delta V/V = -K \times (2\sigma/r)$, где K — изотермическая сжимаемость. Поскольку $\Delta V/V = 3(\Delta a/a)$, то $\Delta a/a = k/r$, где k — коэффициент пропорциональности. Однако значения k для одного и того же вещества сильно различаются у разных авторов. Кроме того, в некоторых случаях наблюдалось не сжатие, а расширение малых частиц. Если бы лапласовское давление сжимало наночастицы, то сжатие было бы их универсальным свойством. В работах [81–85] уменьшение периода решетки металлических частиц объясняли образованием вакансий типа термических и увеличением их концентрации при уменьшении размера частиц. Повышенная концентрация вакансий рассматривалась как следствие всестороннего сжатия под действием давления $\Delta p = 2\sigma/r$. Последнее утверждение вызывает сомнение. Действительно, общеизвестным фактом является рост концентрации вакансий в металлах при увеличении температуры. Температура и давление входят в формулу свободной энергии таким образом, что в общем случае повышение давления должно влиять на концентрацию вакансий так же, как понижение температуры, т.е. должно приводить к снижению, а не к росту числа вакансий. В свою очередь, снижение концентрации вакансий, следуя логике [81–85], не может приводить к уменьшению периода решетки.

Физический смысл давления Лапласа проанализирован в работе [86], согласно которой оно не может вызвать однородного сжатия физических тел. Действительно, давление Лапласа стремится изменить форму тела таким образом, чтобы обеспечить минимум его поверхностной энергии F_s , в случае жидкой капли принято считать, что F_s пропорциональна площади поверхности S т.е. $F_s = \sigma S$, где поверхностное натяжение σ считается постоянным. Площадь поверхности капли можно уменьшить двумя способами: сделать ее сферической без уменьшения объема или сжать ее. В результате чего уменьшится площадь поверхности даже сферической капли. Однако феноменологическое соотношение $F_s = \sigma S$ верно лишь в единственном случае, если изменение площади поверхности производится при неизменном объеме. Это означает, что поверхностное натяжение определяет

равновесную форму поверхности малых частиц, но не приводит к их сжатию. Согласно [86] давление Лапласа является чисто математическим понятием, позволяющим формально представить химический потенциал атомов в теле конечных размеров при истинном давлении p как химический потенциал в теле бесконечно больших размеров при давлении $p + \Delta p$, сдвинутом относительно истинного давления p на величину лапласовского давления Δp . При термодинамическом равновесии форма тела малых размеров должна обеспечивать минимум его поверхностной энергии. Пусть частица с размером d , имеющая площадь поверхности S и плотность атомов n_1 , т.е. фаза 1, находится в равновесии с фазой 2 при давлении p и температуре T . Число атомов в частице равно $N_1 = n_1 dS/4 \equiv n_1 rS/2$. В этом случае свободная энергия Гиббса рассматриваемой системы имеет вид $F = F_1(p, T) + F_2(p, T) + \sigma S = F_1(p, T) + F_2(p, T) + 2\sigma N_1/n_1 r$. Дифференцируя F по N_1 , получим химический потенциал частицы $\mu_1(S, p, T) \equiv \mu_1(d, p, T) = \mu_1(\infty, p, T) + 2\sigma N_1/n_1 r$, где $\mu_1(\infty, p, T)$ — химический потенциал образца бесконечного размера. Отсюда, раскладывая μ_1 в ряд и ограничиваясь членами разложения первого порядка, в [86] получено, что $\mu_1(S, p, T) = \mu_1(\infty, p + \Delta p, T)$. Таким образом, давление Лапласа Δp позволяет выразить химический потенциал малой частицы через химический потенциал массивного образца с $S \rightarrow \infty$. При явном учете зависимости химического потенциала малой частицы от S вводить давление Лапласа вообще не требуется.

Таким образом выполненный в [86] анализ показал, что в рамках феноменологического подхода давление Лапласа не вызывает сжатия тел и, следовательно, не может быть причиной уменьшения параметров решетки наночастиц.

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц по сравнению с массивным веществом является некомпенсированность межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри частицы, и как следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы, т.е. поверхностная релаксация. Действительно, атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в объеме, и все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс и приводит к изменению равновесных межатомных расстояний, сдвиговым деформациям, сглаживанию вершин и ребер. Поверхностная релаксация захватывает несколько поверхностных слоев и вызывает поправки к объему частицы

порядка d^{-1} (d — размер частицы). Согласно [86–88] в наночастицах поверхностная релаксация максимальна на поверхности, уменьшается от поверхности к центру частицы и при некоторых условиях может быть осциллирующей.

Физически спадающая к центру частицы осциллирующая поверхностная релаксация связана с фриделевскими осцилляциями плотности вырожденного электронного газа, которые вызываются любыми дефектами, нарушающими трансляционную симметрию кристалла; в данном случае таким двумерным дефектом является поверхность. Фриделевские осцилляции передаются решетке через электрон-фононное взаимодействие и приводят к изменению межплоскостных расстояний. Согласно [88] в модели свободных электронов амплитуда фриделевских осцилляций убывает по мере удаления от поверхности. Необходимо заметить, что в зависимости от параметров решетки и размера кристалла поверхностная релаксация может не только уменьшаться, но и увеличивать его объем.

Хорошим экспериментальным подтверждением поверхностной релаксации в наночастицах являются результаты [8,57], где изучали параметр решетки отдельных частиц Al, выращенных эпитаксиально на подложке из монокристаллического MgO. Сжатие решетки удалось разделить на сжатие объема решетки при уменьшении размера наночастиц Al и на поверхностную релаксацию — уменьшение периода решетки при переходе от центра частицы к поверхности. К сожалению, авторы [57] не учитывали взаимодействие эпитаксиальных частиц с подложкой, что могло сказаться на интерпретации результатов.

По мнению авторов [5], основной причиной изменения межатомных расстояний и параметров решетки в наночастицах диаметром менее 5 нм является уменьшение числа атомов, составляющих эти частицы. Действительно, ограничение числа взаимодействующих атомов приводит к отличию радиального распределения атомов в наночастицах от такового распределения в массивных кристаллах [89].

3.3. Фононный спектр и теплоемкость

Основной причиной изменения термодинамических характеристик нанокристаллов в сравнении с массивным веществом являются изменения вида и границ фононного спектра. Это подтверждают результаты изучения [90] массивного монокристаллического Si и порошка того же Si методом неупругого рассея-



ния медленных нейтронов. Функции распределения частот $g(\omega)$ мелкого порошка и массивного кремния заметно отличались. Метод рассеяния нейтронов был использован также для получения фононных спектров частиц MgO ($d \sim 11, 16$ и 23 нм) и TiN ($d \sim 30$ нм) и массивных образцов MgO и TiN [91–93]. Согласно [19] в фононном спектре малых частиц появляются низкочастотные моды, отсутствующие в спектрах массивных кристаллов. В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы d , поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой $\omega_{min} \sim c/2d$, где c — скорость звука; в массивных образцах такого ограничения нет. Численная величина ω_{min} зависит от свойств вещества, формы и размеров частицы. Можно ожидать, что уменьшение размера частиц должно смещать фононный спектр в область высоких частот. Особенности колебательного спектра наночастиц в первую очередь будут отражаться на теплоемкости.

Распределение собственных колебаний при наличии ограничений со стороны низких частот обсуждали авторы [94,95]. Они предложили сходные выражения, описывающие число собственных колебаний $n(\omega)$ прямоугольной частицы с учетом ее геометрических характеристик. Полученное в [95] выражение для $n(\omega)$ в несколько модифицированном виде было применено в [96] для описания размерного эффекта на низкотемпературной теплоемкости. Согласно [94] функция распределения частот $g(\omega)$ фононного спектра малой частицы прямоугольной формы с ребрами L_x, L_y, L_z имеет вид

$$g(\omega) = V\omega^2/2\pi^2c_3 + S\omega/8\pi c_2 + L/16\pi c_1, \quad (3.9)$$

где $V = L_x L_y L_z$, $S = 2(L_x L_y + L_x L_z + L_y L_z)$, $L = 4(L_x L_y L_z)$ — объем, площадь поверхности и общая длина ребер; $c_j^{-1} = c_\ell^{-j} + 2c_t^{-j}$ — эффективная скорость c_ℓ ; c_t , — скорости продольных и поперечных упругих колебаний. Здесь для перехода от функции $g(\nu)$, приведенной в [96], к функции $g(\omega)$ использовано выражение $g(\omega) = g/2\pi(\nu = \omega/2\pi)$. Следует заметить, что в теории упругости физически точно определена только величина $c_3^{-1} = c_\ell^{-3} + 2c_t^{-3}$, соответствующая эффективной скорости звука в теле большого объема $V \rightarrow \infty$, когда граничные условия, обусловленные наличием поверхности, несущественны. Корректное выражение для величины c_2^{-1} , найденное в [97–99] с учетом точ-



ных граничных условий $\sum_{\ell} [\delta_{k\ell}(A - B) \operatorname{div} \mathbf{u} + B(\partial_{\ell} \mathbf{u}_k + \partial_k \mathbf{u}_{\ell})] = 0$, $(A + B)^{1/2} = c_{\ell}$, $B^{1/2} = c_t$, имеет вид

$$c_2^{-1} = \frac{2c_t^4 - 3c_t^2 c_{\ell}^2 + 3c_{\ell}^4}{c_t^2 c_{\ell}^2 (c_{\ell}^2 - c_t^2)}. \quad (3.10)$$

В выражении (3.10) учтен эффект взаимоперемешивания мод, обусловленный конечными размерами частицы [100]. Правильное выражение для величины c_1^{-1} до сих пор неизвестно.

Подобное (3.9), но более точное спектральное распределение найдено в [101]. Общее число нормальных мод для частицы, содержащей N атомов, равно

$$3N = \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega, \quad (3.11)$$

откуда, с учетом (3.10),

$$\begin{aligned} \omega_{max} \approx \omega_{min} + \left(\frac{18\pi^2 N c_3}{V} \right)^{1/3} \times \\ \times \left[1 - \frac{S}{144\pi c_2 N^{1/3}} \left(\frac{18\pi^2 c_3}{V} \right)^{2/3} + \Delta(N^{-2/3}) \right], \end{aligned} \quad (3.12)$$

где $\Delta(N^{-2/3})$ — поправочные члены порядка $N^{-2/3}$. Поскольку $\omega = 2\pi\nu$, то при $\omega_{min} = 0$ выражение (3.12) полностью совпадает с аналогичным выражением для ω_{max} полученным в [96]. С учетом границ фононного спектра теплоемкость малой частицы можно найти как

$$C_V = \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T} g(\omega) d\omega, \quad (3.13)$$

где $\varepsilon(\omega, T) = (\hbar\omega/2) \operatorname{cth}(\hbar\omega/2k_B T)$ — средняя энергия осциллятора. Согласно [96], при $T \rightarrow 0$ теплоемкость малой частицы в приближении $\omega_{min} = 0$ можно представить в виде

$$C_V(r) = (4k_B V \omega_{max} / \pi^2 c_3) (k_B T / \hbar \omega_{max})^3 I_4 +$$

$$\begin{aligned}
& + (k_B S \omega_{max}^2 / 2\pi c_2) (k_B T / \hbar \omega_{max})^2 I_3 + \\
& + (k_B L \omega_{max} / 8\pi c_1) (k_B T / \hbar \omega_{max}) I_2, \quad (3.14)
\end{aligned}$$

где $I_m = (4m! / 2^{m+1}) \sum_{N=1}^{\infty} N^{-m} \equiv (4m! / 2^{m+1}) \zeta(m)$; $\zeta(m)$ — дзета-функция Римана ($I_4 = \pi^4/30$; $I_3 = 1,8031$; $I_2 = \pi^2/6$). Если принять, что $\omega_{max} = (18\pi^2 N c_3 / V)^{1/3}$, т.е. совпадает с максимальной частотой массивного кристалла, то в (3.14) первый член представляет собой дебаевский вклад в теплоемкость $(12\pi^4 N k_B / 5) (T / \Theta_D)^3$, где $\Theta_D = \hbar \omega_{max} / k_B$ — температура Дебая массивного кристалла. Выражение (3.14) можно записать как

$$C_V(r) = a_3 V T^3 + a_2 S T^2 + a_1 L T, \quad (3.15)$$

где $a_{1,2,3}$ — положительные постоянные. Из (3.14) и (3.15) следует, что в случае малых частиц в теплоемкости присутствует вклад, обусловленный их большой поверхностью, и поэтому можно ожидать увеличения низкотемпературной теплоемкости и, соответственно, уменьшения температуры Дебая.

Выполненный в [96,97] анализ размерных эффектов фононного спектра основан на континуальном приближении. Квантовый подход [102–104] к вычислению функции распределения частот $g(\omega)$ малой частицы радиуса r , содержащей N атомов, базируется на выражении

$$g(\omega) = \sum_{\ell,s} \delta(\omega - \omega_{\ell,s}), \quad (3.16)$$

где δ — энергетический интервал между соседними разрешенными состояниями; $\omega_{\ell,s} = k_{\ell,s} c_t = c_t a'_{\ell,s} / r$; $k_{\ell,s}$ — волновой вектор; c_t — скорость поперечных упругих колебаний; $a'_{\ell,s}$ — s -й нуль производной от сферической функции Бесселя порядка ℓ ; выражение $k_{\ell,s}$ (или $a'_{\ell,s}$) равно $(2\ell + 1)$.

Согласно [102] для сферической частицы радиусом r , содержащей N атомов, в предельном случае больших волновых векторов общее число мод равно

$$N = (2/9\pi) r^3 k_n^3 + (1/4) r^2 k_n^2 + (2/3\pi) r k_n, \quad (3.17)$$



где k_n — граничный волновой вектор, соответствующий максимальной частоте колебаний ω_{max} малой частицы. Слагаемые в правой части (3.17) учитывают объемный, поверхностный и линейный вклады.

Молярная теплоемкость кристалла радиуса r имеет вид

$$C_V(r) = 3N_A k_B \sum_{j=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_j/k_B T)^2 \exp(\hbar\omega_j/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_j/k_B T)]^2}, \quad (3.18)$$

где частоты ω_j , с учетом уравнения (3.17), зависят от размера частицы. Асимптотическое разложение теплоемкости (3.18) с использованием формулы Пуассона для области температур $\hbar\omega_{min}/k_B \ll T < \Theta_D = \hbar\omega_{max}/k_B$ приводит к выражению [102,103]

$$C_V(r) = C_V + \nu_m \frac{9\zeta(3)k_B^3 T^2}{4\pi\hbar^2 c^2 r} + \nu_m \frac{k_B^2 T}{6\hbar c r^2}, \quad (3.19)$$

где ν_m — молярный объем; $\zeta(3) = 1,20206$. При $r \rightarrow \infty$ второй и третий члены в (3.19) обращаются в нуль, а первый член представляет собой выражение Дебая для теплоемкости:

$$C_V = 9R(T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \exp x}{\exp x - 1} dx = 9R(T/\Theta_D)^3 D(x). \quad (3.20)$$

При высоких температурах $T \gg \Theta_D$ верхний предел интегрирования в (3.20) $1 \gg \Theta_D/T \rightarrow 0$, интеграл $D(x) \rightarrow 1/3(\Theta_D/T)^3$ и теплоемкость $C_V \rightarrow 3R$, т.е. стремится к предельному значению, определяемому законом Дюлонга–Пти.

Согласно точному решению [102] сумма второго и третьего членов в (3.19), т.е. прирост колебательной части теплоемкости малой частицы с учетом квантовых размерных эффектов, имеет вид

$$\Delta C = C_V(r) - C_V = \nu_m \sum_{\ell} \sum_s \frac{3(2\ell + 1)k_B}{4\pi r^3} \xi^2 \frac{\exp \xi}{(\exp \xi - 1)^2}, \quad (3.21)$$

где $\xi = \hbar c a'_{\ell,s}/k_B r T$; суммирование в (3.21) ведется по всем s и ℓ вплоть до ℓ_{max} , определяемого из условия $\sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} (2\ell - 1) \leq N$.

Из выражений (3.19) и (3.21) так же, как из формул (3.14) или (3.15), следует, что при $\hbar\omega_{min}/k_B \ll T < \Theta_D$ теплоемкость малой частицы $C_V(r)$ больше теплоемкости C_V массивного кристалла, и с увеличением размера частицы ($r \rightarrow \infty$) разность теплоемкостей $\Delta C = C_V(r) - C_V \rightarrow 0$.

В области низких температур ($T \rightarrow 0$) теплоемкость (3.18) асимптотически можно представить [103] как

$$C_V(r) \approx 3N_A k_B (\hbar\omega_{min}/k_B T)^2 \exp(-\hbar\omega_{min}/k_B T). \quad (3.22)$$

При $T \rightarrow 0$ теплоемкость $C_V(r)$ (3.22) убывает быстрее, чем дебаевская теплоемкость C_V (3.20), поэтому согласно [103] в области низких температур $\Delta C = C_V(r) - C_V < 0$. Это значит, что существует некоторая температура T_0 , ниже которой $\Delta C < 0$, а при $T > T_0$ эта разность $\Delta C > 0$ (рис.3.9).

В [96,101–104] рассматривался размерный эффект колебательной (решеточной) части теплоемкости. Для массивных металлов электронная подсистема в низко- и высокотемпературных областях вносит в теплоемкость существенный электронный вклад $C_{el} = \gamma_e T$. Оценка электронной теплоемкости наночастиц затруднена дискретностью электронных энергетических уровней, возникающей из-за ограниченного числа атомов.

В случае малых частиц и низких температур, когда среднее расстояние между уровнями

$$\delta = \hbar p_F / 2m^* d > k_B T$$

(p_F — импульс Ферми, d — размер частицы, m^* — эффективная масса электрона проводимости) электронная теплоемкость C_{el} может сильно отличаться от таковой для массивного металла. Вид зависимости $C_{el}(T)$ определяется распределением энергетических уровней. В [105,106] на основе предположения о случайном распределении электронных уровней была получена линейная зависимость электронной теплоемкости от температуры с коэффициентом $\gamma^* = 2\gamma_e/3$. Теоретический анализ теплоемкости в двумерных системах [107] показал, что электронная часть теплоем-

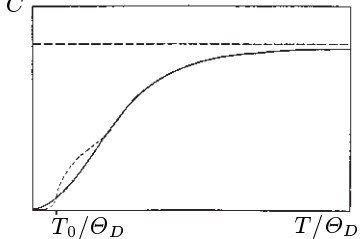


Рис. 3.9. Температурная зависимость теплоемкости C : сплошная линия — теория Дебая; горизонтальный пунктир — предел Дюлонга-Пти; пунктирная кривая — связанное с квантовым размерным эффектом отклонение теплоемкости от теории Дебая [103].

кости остается линейной функцией температуры, а колебательная часть является квадратичной функцией температуры. Это согласуется с выводами [96,101–104], согласно которым в температурной зависимости теплоемкости малых частиц появляется квадратичный член bT^2 , обусловленный поверхностным вкладом.

Для массивного кристалла с граничным волновым вектором k в [108] после простых преобразований выражения (3.17) была получена зависимость температуры Дебая от r . Если $k = (6\pi^2/\nu)^{1/3}$ — граничный волновой вектор в массивном теле и $\nu = V/N$ — атомный объем, то $N = (2/9\pi)k^3r^3$. С учетом этого выражение (3.17) можно записать в виде

$$k^3r^2 = r^2k_n^3 + (9\pi/8)rk_n^2 + 3k_n \quad (3.23)$$

или, с точностью до членов первого порядка $k_n = k(1 + \Delta k/k_n)$,

$$\frac{k_n}{k} = \frac{\Theta_D(r)}{\Theta_D} \approx \frac{3r^2k^2 + (9\pi/8)rk}{3r^2k^2 + (9\pi/4)rk + 3}. \quad (3.24)$$

В пренебрежении последним слагаемым в (3.17) можно получить более простую зависимость:

$$\frac{k_n}{k} = \frac{\Theta_D(r)}{\Theta_D} \approx \frac{1 + (3\pi/8rk)}{1 + (3\pi/4rk)}. \quad (3.25)$$

С небольшой потерей точности выражение (3.25) можно записать в виде

$$\Theta_D(r)/\Theta_D \approx 1 - 3\pi/(8rk). \quad (3.26)$$

Для оценки $\Theta_D(r)$ малой частицы произвольной формы, имеющей объем V и площадь поверхности S , формулы (3.25) или (3.26) можно применять с учетом приближения $r \approx 3V/S$:

$$\frac{\Theta_D(r)}{\Theta_D} \approx \frac{1 + (\pi S/8Vk)}{1 + (\pi S/4Vk)}. \quad (3.27)$$

Дополнительный учет в [108] поверхностного натяжения σ позволил преобразовать соотношение (3.26) к виду

$$\Theta_D(r)/\Theta_D \approx 1 + [(2K\sigma\gamma/r) - (3\pi/8rk)], \quad (3.28)$$

где γ — постоянная Грюнайзена, K — изотермическая сжимаемость.

Зависимость температуры Дебая $\Theta_D(r)$ от эффективной скорости звука c можно также найти, используя предложенное в [102] выражение для максимальной частоты колебаний частицы $\omega_{max} = a'_{max}c(r)/r$:

$$\Theta_D(r) = \hbar\omega_{max}/k_B = \hbar a'_{max}c(r)/k_B r. \quad (3.29)$$

Поскольку в большинстве случаев температура Дебая $\Theta_D(r)$ наночастиц меньше, чем Θ_D соответствующих массивных материалов, то из (3.29) следует, что эффективная скорость звука в наночастицах понижается при уменьшении размера пропорционально r_m , где $m > 1$.

Изменения фононного спектра малых частиц должны сказываться также на величине среднеквадратических динамических атомных смещений:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{Nm} \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \frac{\varepsilon(\omega, T)}{\omega^2} g(\omega) d\omega. \quad (3.30)$$

Теплоемкость — одно из наиболее изученных свойств наночастиц. Очень интересны результаты исследования теплоемкости коллоидных наночастиц серебра Ag и золота Au в области очень низких температур (0,05–10,0 К) в магнитном поле с плотностью магнитного потока B от 0 до 6 Тл [109]. При $T > 1$ К теплоемкость наночастиц Ag ($d = 10$ нм) и Au ($d = 4, 6$ и 18 нм) в 3–10 раз больше теплоемкости массивных образцов серебра и золота. Теплоемкость самых крупных частиц Au ($d = 18$ нм) в области 0,2–1,0 К почти совпадает с теплоемкостью массивного образца. С уменьшением размера частиц Au от 18 до 6 нм дополнительный положительный вклад в теплоемкость сначала растет, а при дальнейшем уменьшении диаметра до 4 нм несколько понижается, но не исчезает и остается положительным даже для кластеров Au₅₅ размером 1,5 нм. Измерения теплоемкости наночастиц серебра Ag в магнитном поле с $B = 6$ Тл обнаружили квантовый размерный эффект: при $T < 1$ К теплоемкость наночастиц Ag была меньше, а при $T > 1$ К — больше теплоемкости массивного серебра (рис. 3.10). Этот экспериментальный результат хорошо согласуется с теоретическими выводами [103] о квантовом размерном эффекте теплоемкости наночастиц. Аналогичный эффект на коллоидных частицах Au наблюдать не смогли,



так как их теплоемкость с ростом плотности магнитного потока становится неизмеримо малой.

Измерения теплоемкости наночастиц свинца Pb диаметром 2,2, 3,7 и 6,6 нм и наночастиц индия In диаметром 2,2 нм [110,111] показали, что при $T < 10$ К теплоемкость $C_V(r)$ наночастиц на 25–75 % больше теплоемкости C_V массивных металлов. Максимальное отклонение $\Delta C = C_V(r) - C_V$ наблюдали в области температур 3–5 К. Резкий спад $C_V(r)$ при $T \leq 2$ К обусловлен низкочастотным обрезанием фононного спектра, благодаря размерному эффекту. Результаты [110,111] были объяснены в [102] с помощью формулы (3.21) и с использованием в теоретических расчетах модельной наночастицы размером 2,2 нм, состоящей из 184 атомов.

C , Дж/г·К

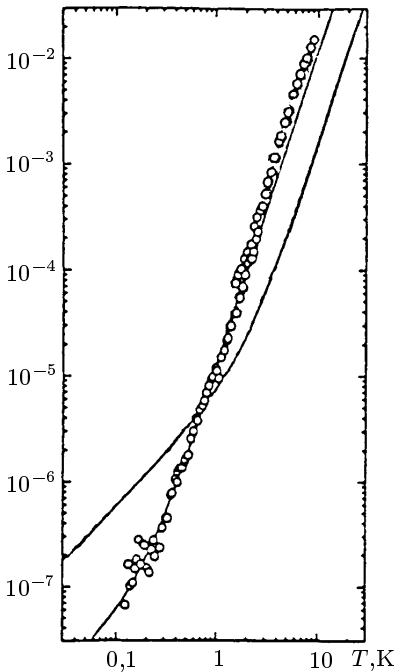


Рис. 3.10. Удельная теплоемкость C наночастиц серебра диаметром 10 нм при $T \leq 10$ К сплошная линия — теплоемкость массивного серебра [109].

размера частиц описывалась обычным линейным законом $\gamma_e T$, причем коэффициент электронной теплоемкости γ_e был такой же, как для массивного палладия.

Аналогичный размерный эффект на теплоемкости нанокристаллического порошка Pd со средним диаметром частиц 8 нм

Авторы [112] измерили ΔC наночастиц ванадия V диаметром 3,8 и 6,5 нм и наночастиц палладия Pd диаметром 3,0 и 6,6 нм, полученных конденсацией паров. Теплоемкость частиц V при $T < 10$ К определяется, в основном, электронным вкладом, и величина ΔC , обусловленная размерным эффектом решеточной теплоемкости, сравнительно мала. Увеличение теплоемкости наночастиц Pd по сравнению с массивным палладием при $1,4 < T < 30,0$ К (рис. 3.11) полностью обусловлено дополнительным решеточным вкладом, так как электронная теплоемкость независимо от

наблюдали в работе [113]. Температурную зависимость теплоемкости нанокристаллического палладия n-Pd при $1\text{ К} \leq T \leq 20\text{ К}$ описали степенной функцией $C(T) = aT + bT^2 + cT^3$, аналогичной формуле (3.15) при фиксированном значении r . В зависимости $C(T)$ массивного палладия квадратичный член bT^2 отсутствовал. Коэффициент электронной теплоемкости n-Pd оказался немного меньше, а температурный коэффициент решеточной теплоемкости — в два раза больше, чем те же коэффициенты a и b для массивного палладия (табл. 3.2). Результаты [113] находятся в хорошем согласии с данными [111] по теплоемкости n-Pd.

Теплоемкость массивной меди и нанокристаллических порошков Cu и CuO с размером частиц порядка 50 нм была исследована в интервалах температур 1–20 К и 300–800 К [114]. Для описания теплоемкости при $T \leq 20\text{ К}$ использовали по-

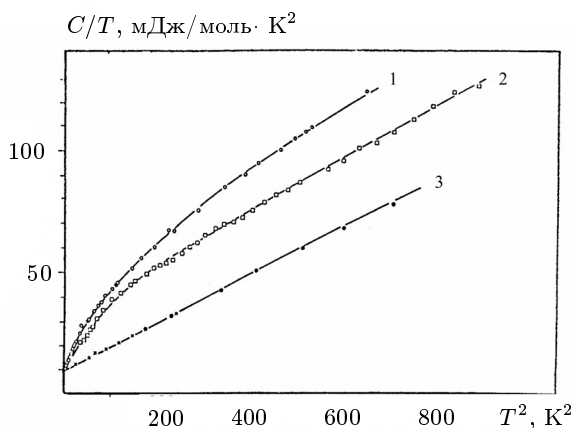


Рис. 3.11. Температурная зависимость теплоемкости наночастиц Pd диаметром 3,0 нм (1) и 6,6 нм (2) и массивного палладия (3) [112].

лином $C(T) = aT + bT^2 + cT^3$ (значения коэффициентов полинома приведены в табл. 3.2). Квадратичный член bT^2 присутствовал только в температурной зависимости теплоемкости наночастиц Cu. Заметим, что коэффициенты при линейном и кубическом членах теплоемкости n-Cu больше, чем соответствующие коэффициенты для массивного образца меди (табл. 3.2). При всех изученных температурах (от 1 до 20 К и от 300 до 800 К) наибольшую теплоемкость имел нанопорошок CuO, а наименьшую — массивная медь. Теплоемкость наночастиц Cu больше теплоемкости массивной меди в 1,2–2,0 раза вплоть до

450 К. При дальнейшем повышении температуры происходит интенсивный рост наночастиц Cu и обусловленное этим понижение теплоемкости до значений, соответствующих массивной меди. Согласно [115] теплоемкость наночастиц никеля Ni диаметром 22 нм примерно в 2 раза больше теплоемкости массивного никеля при 300–800 К. На зависимости $C(T)$ p-Ni наблюдаются слабый размытый экзотермический эффект при 380–480 К, связанный с собирательной кристаллизацией частиц никеля, и большой эндотермический пик с максимумом при 560 К, обусловленный магнитным фазовым переходом. В массивном никеле слабый эндотермический пик, соответствующий магнитному превращению, наблюдался при 630 К.

Авторы [116] методом неупругого рассеяния нейтронов при

Таблица 3.2

Коэффициенты полинома $C(T) = aT + bT^2 + cT^3$, описывающего теплоемкость

Образец	a , мДж/(К ² моль)	b , мДж/(К ³ моль)	c , мДж/(К ⁴ моль)	Лит-ра
Rd (массивный)	$9,7 \pm 0,2$	0	$0,10 \pm 0,03$	113
p-Rd ($d \sim 8$ нм)	$8,5 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$	113
Cu (массивный)	0,68	0,01	0,051	114
p-Cu ($d \sim 50$ нм)	1,03	0,32	0,066	114
CuO ($d \sim 50$ нм)	0	0	0,410	114

100–300 К изучили фононную плотность состояний крупнозернистого поликристаллического Ni и нанокристаллического никеля с размером частиц порядка 10 нм в виде порошка и спрессованного компактного образца с относительной плотностью 80 %. Наиболее заметным размерным эффектом является увеличение плотности фононных состояний образцов p-Ni в сравнении с крупнозернистым Ni в области энергий ниже 15 мэВ (рис. 3.12). Согласно [116] изменение фононного спектра p-Ni обусловлено малой плотностью вещества на границах зерен.

Понижение температуры Дебая Θ_D , связанное с уменьшением размера частиц, наблюдали многие исследователи (табл. 3.3). Относительную величину $\Theta_D(r)/\Theta_D$ определяли калориметрическим и дифракционными методами. Однако изучение малых частиц Au и Fe ($d=5-7$ нм) с помощью эффекта Мессбауэра

Таблица 3.3

Зависимость температуры Дебая $\Theta_D(r)$ малых частиц от их размера (Θ_D — температура Дебая массивного металла)

Металл	Диаметр частицы, нм	$\Theta_D(r)/\Theta_D$	Литература
Ag	~ 20	0,75	117
	10–20	0,75–0,83	118
Al	15	0,735	119
	15–20	0,50–0,67	118
Au	2,0	0,69	120
	1,0	0,92	108
	10,0	0,995	108
In	2,2	0,80	111
Pb	2,2	0,87	111
	3,7	0,90	111
	6,0	0,92	111
	20,0	0,84	121
Pd	3,0	0,64–0,83	112
	6,6	0,67–0,89	112
V	3,8	0,83	112
	6,5	0,86	112

показало, что эти частицы имеют ту же температуру Дебая, как и массивные кристаллы [122,123]. Сопоставление параметра решетки малых частиц Au и Fe с относительной интенсивностью рассеянного ими рентгеновского излучения [124] также показало, что наблюдаемые эффекты нельзя объяснить только понижением дебаевской температуры. Согласно [5] отмеченная противоречивость экспериментальных данных по температуре Дебая малых частиц указывает на необходимость учета колебаний кластеров (метастабильных атомных группировок с повышенной локальной устойчивостью), образующих наночастицу и имеющих иную симметрию, чем кристалл. Следует учитывать также ангармонические эффекты, которые в наночастицах должны быть достаточно велики.

3.4. Магнитные свойства

Особенности магнитных свойств наночастиц связаны с дискретностью их электронных и фононных состояний. Одной из таких особенностей является осцилляционная зависимость восприимчивости наночастиц парамагнитных металлов от напряженности H магнитного поля. Кроме того, по причине малых



размеров парамагнетизм Кюри может заметно перекрывать парамагнетизм Паули. Теоретические вопросы и экспериментальные результаты по магнитным свойствам наночастиц парамагнетиков рассмотрены в обзорах [10,11].

Влияние дискретности электронных состояний на магнитную восприимчивость малых частиц парамагнитных металлов с учетом четного или нечетного числа электронов в них обсуждалось в работах [105,106,125]. В малых магнитных полях $\mu H \ll \Delta$ (μ — магнитная проницаемость, Δ — расстояние между соседними электронными уровнями) электронный спиновый парамагнетизм металлических частиц с четным числом электронов при достаточно низкой температуре $k_B T / \Delta \ll 1$ уменьшается почти до нуля, но не исчезает полностью благодаря имеющемуся слабому спин-орбитальному взаимодействию. У частиц с нечетным

числом электронов при понижении температуры парамагнитная восприимчивость растет по закону Кюри [126]. При достаточно высокой температуре $k_B T \Delta > 1$ парамагнетизм частиц с четным и нечетным числом электронов асимптотически стремится к паулиевскому парамагнетизму.

Изменение магнитной восприимчивости χ наночастиц Li ($d \sim 1$ нм), Pt ($d \sim 2$ нм) и Al ($d \sim 2$ нм) в низкотемпературной области по закону Кюри было обнаружено в работах [127,128]. Согласно [129] магнитная восприимчивость наночастиц лития диаметром 3,2 нм в области высоких температур соответствует парамагнетизму Паули, а в области низких температур подчиняется закону Кюри.

Размерная зависимость восприимчивости обнаружена на частицах селена Se и теллура Te с размером от 1 до 1000 нм [130]: уменьшение частиц Se приводит

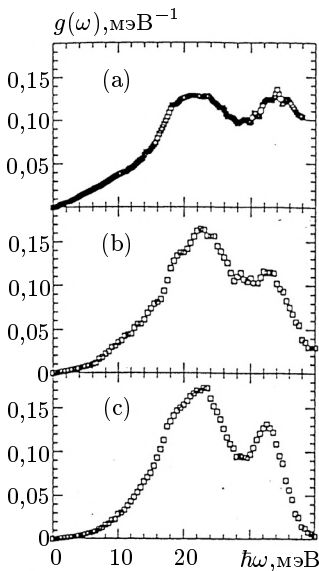


Рис. 3.12. Фононная плотность состояний $g(\omega)$ нанокристаллического Ni в компактированном (a) и порошкообразном (b) виде и крупнозернистого поликристаллического никеля (c) [116].

к росту диамагнетизма, тогда как магнитная восприимчивость

Те изменяется в противоположном направлении из-за увеличения орбитального парамагнетизма Ван-Флека.

Измерения магнитной восприимчивости кластеров Hg_{13} и Ga_{13} в магнитном поле с напряженностью до 15 кЭ показали, что они являются слабыми парамагнетиками независимо от температуры [13,132]. Однако в поле с $H > 20$ кЭ при понижении температуры ниже 70–80 К восприимчивость кластеров Hg_{13} возрастала по закону Кюри до больших (при $H = 40$ кЭ $\chi \approx 1$ эме/г) парамагнитных значений, хотя массивная ртуть является диамагнетиком. Согласно [133,134] магнитная восприимчивость кластеров Na в цеолите также подчиняется закону Кюри даже в больших магнитных полях. Изменение магнитной восприимчивости кластеров Ag в цеолите по закону Кюри-Вейса при $T = 4\text{--}300$ К обнаружено в [135]. Рост парамагнитной восприимчивости наночастиц Mg ($d \sim 3$ нм) по сравнению с массивным магнием и резкое падение восприимчивости наночастиц при $T \rightarrow 0$ отмечены в [136]. По мнению [12] отмеченные экспериментальные факты объясняются тем, что очень маленькие кластеры и наночастицы этих металлов не имеют металлических свойств, так как их внешние s-электроны локализованы на атомах. Благодаря этому между атомами в кластерах становится возможным обычное обменное взаимодействие. Действительно, кластеры и наночастицы металлов с уменьшением размера теряют металлические свойства: так, изучение фотоэмиссии из кластеров Pt_6 [137] и туннельных явлений в кластерах Fe_{13} объемом $0,15 \text{ нм}^3$ ($d \sim 0,5$ нм) [138] показали, что эти кластеры не являются металлами (хотя кластер Fe_{35} уже имеет металлические свойства). Согласно [139] в кластерах ртути, содержащих от 20 до 70 атомов, происходит переход от кристалла Ван-дер-Ваальса к металлу.

В работе [113] в интервале температур 1,8–300,0 К была изменена магнитная восприимчивость нанокристаллических частиц палладия Pd ($d = 8$ нм) и массивного палладия. Во всей области температур n-Pd и массивный Pd являются парамагнетиками, понижение температуры приводит к росту восприимчивости. На зависимости $\chi(T)$ массивного палладия при $T \approx 80$ К наблюдался размытый слабый максимум, который отсутствовал на аналогичной зависимости n-Pd. При $T > 20$ К и вплоть до 300 К восприимчивость n-Pd на 20–25 % ниже восприимчивости массивного палладия. По мнению [113] отсутствие максимума на зависимости $\chi(T)$ наночастиц палладия свидетельствует о значительной разнице электронных энергетических спектров

p-Pd и массивного Pd вблизи уровня Ферми. Результаты магнитных измерений [113] вызывают определенные сомнения, так как температурная зависимость восприимчивости массивного палладия весьма заметно отличается от таковой, полученной в надежных и точных экспериментах [140,141].

Аномалии магнитной восприимчивости наночастиц проявляются в исследованиях методом ЭПР. Согласно [142] уменьшение размера наночастиц должно приводить к сужению линий ЭПР, и такой эффект должен наблюдаться для частиц размером менее 10 нм. Однако изучение методом ЭПР малых частиц Na размером от 600 до 2 нм [143,144] обнаружили обратную зависимость — с уменьшением размера частиц натрия ширина линии ЭПР увеличивалась. Замерное уширение линий ЭПР наночастиц Gd ($d \sim 10$ нм) по сравнению с массивным Gd обнаружили авторы [145].

Наноструктурное состояние влияет на свойства ферромагнетиков. Ферромагнитные материалы имеют доменную структуру, которая возникает в результате минимизации суммарной энергии ферромагнетика в магнитном поле. Согласно [146] эта энергия включает в себя энергию обменного взаимодействия, минимальную при параллельном расположении спинов электронов; энергию кристаллографической магнитной анизотропии, обусловленную наличием в кристалле осей легкого и трудного намагничивания; магнитострикционную энергию, связанную с изменением равновесных расстояний между узлами решетки и длины доменов; магнитостатическую энергию, связанную с существованием магнитных полюсов как внутри кристалла, так и на его поверхности. Замыкание магнитных потоков доменов, расположенных вдоль осей легкого намагничивания, снижает магнитостатическую энергию, тогда как любые нарушения однородности ферромагнетика (границы раздела) увеличивают его внутреннюю энергию.

При уменьшении размера ферромагнетика замыкание магнитных потоков внутри него оказывается все менее выгодным энергетически. Пока ферромагнитная частица имеет многодоменную структуру, ее взаимодействие с внешним магнитным полем сводится к смещению граничного слоя (стенки) между доменами. По мере приближения ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию основным механизмом перемагничивания становится когерентное вращение большинства магнитных моментов отдельных атомов. Этому препятствуют анизотропия формы частиц, кристаллографическая и магнитная анизотро-

пия. При достижении некоторого критического размера d_c частицы становятся однодоменными, что сопровождается увеличением коэрцитивной силы H_c до максимального значения (для перемагничивания однодоменной сферической частицы путем когерентного вращения нужно приложить обратное магнитное поле (максимальную коэрцитивную силу) $H_c = 2K/I_s$, где K — константа анизотропии, I_s — намагниченность насыщения). Согласно [147] наибольший размер однодоменных частиц Fe и Ni не превышает 20 и 60 нм соответственно. Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к резкому падению коэрцитивной силы до нуля вследствие перехода в суперпарамагнитное состояние. Исходя из соотношения неопределенностей Гейзенберга в [146] показано, что критический линейный размер частицы, при котором из-за тепловых флуктуаций ориентации магнитного момента происходит разупорядочение, и при всех температурах ниже температуры Кюри исчезает ферромагнетизм, составляет порядка 1 нм.

Действительно, если линейный размер ферромагнитной частицы равен некоторой величине δ_0 , то импульс p электрона, который свободно распространяется в объеме частицы, обладает неопределенностью Δp . Из соотношения неопределенностей Гейзенберга следует, что $\Delta p \approx \hbar/\delta_0$. Часть энергии электрона, обусловленная ограниченными размерами частицы, равна

$$\Delta \varepsilon_0 = (\Delta p)^2/2m_e \approx \hbar^2/2m_e \delta_0^2, \quad (3.31)$$

или, с учетом значений \hbar и m_e ,

$$\Delta \varepsilon_0 \approx 6,1 \cdot 10^{-39} / \delta_0^2, \quad (3.32)$$

где энергия $\Delta \varepsilon_0$ измеряется в Дж, а размер δ_0 в метрах. Энергия $\Delta \varepsilon_0$ оказывает на магнитные моменты разупорядочивающее действие, аналогичное действию тепловых колебаний.

При нарушении однородности намагниченности возникает поправка к энергии обменного взаимодействия. Эта поправка максимальна, если вектор намагниченности меняет свое направление на обратное на расстояниях порядка расстояния между соседними металлическими атомами, т.е. на расстояниях порядка периода решетки a . Физический смысл поправки состоит в том, что энергия обмена стремится сохранить однородность намагниченности при любом ее нарушении. Иначе говоря, энергия обмена является энергией магнитного упорядочения. Максимальная поправка к энергии обмена равна $\Delta \varepsilon_{\text{обм}}^{\text{max}} \approx AV/a^3$, где A —



энергия обмена, V — объем тела. Полное нарушение однородности намагниченности и разориентация магнитных моментов происходят при температуре Кюри T_C , когда исчезает самопроизвольная намагниченность ферромагнетика. Поэтому поправка $\Delta \varepsilon_{\text{обм}}^{\text{max}}$ должна быть равна или несколько меньше тепловой энергии $k_B T_C V/a^3$, откуда следует, что энергия обмена

$$A \approx k_B T_C. \quad (3.33)$$

Приравнивая разупорядочивающую энергию $\Delta \varepsilon_0$ (3.32) и упорядочивающую энергию обмена A (3.33), можно оценить критический линейный размер δ_0 ферромагнитной частицы, при котором ферромагнетизм исчезает при всех температурах из-за разупорядочения магнитных моментов под действием энергии $\Delta \varepsilon_0$:

$$\delta_0[\text{м}] \approx 2 \cdot 10^{-8} T_C^{-1/2}. \quad (3.34)$$

Согласно (3.34), при температуре Кюри 500–1000 К критический линейный размер частицы, при котором ферромагнетизм исчезает и происходит переход в суперпарамагнитное состояние, составляет примерно 1 нм. Фактически энергия обмена несколько меньше $k_B T_C$, поэтому величина δ_0 может быть несколько больше, чем следует из оценки (3.34). Для типичных ферромагнетиков переход в суперпарамагнитное состояние возможен, когда размер частицы становится меньше 1–10 нм.

Выполненный в [4] анализ литературных данных по зависимости коэрцитивной силы H_c от средних размеров ферромагнитных частиц подтверждает рост H_c при уменьшении частицы до некоторого критического размера; максимальные значения H_c достигаются для частиц Fe, Ni и Co со средним диаметром 20–25, 50–70 и 20 нм соответственно. Эти величины близки к теоретическим оценкам d_c однодоменных частиц [147]. Что касается уменьшения H_c при $d < d_c$, то оно может быть связано не только с эффектом суперпарамагнетизма, но и с иными магнитными свойствами поверхностного слоя: если поверхностный слой имеет меньшую анизотропию, то он будет переманичиваться в более слабых полях и облегчать переманичивание всей наночастицы [147]. Зависимость относительной остаточной намагниченности I_r/I_s (здесь I_s — намагниченность насыщения массивного металла) от размера частиц Fe, Co и Ni также проходит через максимум вблизи соответствующих значений d_c [4].

Понижение намагниченности насыщения при уменьшении размера наночастиц Fe, Ni и Co и ферромагнитных сплавов наблюдали во многих работах [148–155]. Авторы [4, 148–152] рассматривают понижение I_s как результат окисления поверхностного слоя металлических наночастиц, тогда как в [153–155] понижение I_s объясняли непосредственно размерным эффектом.

В работе [155] были изучены магнитные свойства сферических частиц железа диаметром 14–100 нм при температурах 4,2–300 К в полях напряженностью до 25 кЭ. Частицы были взвешены в парафине, их объемная концентрация составляла 0,01. Исследование с помощью ядерного гамма-резонанса показало, что изучаемые частицы железа не окислены. Измерения коэрцитивной силы частиц разного размера при 4,2, 77 и 300 К обнаружили отчетливый максимум H_c при $d \sim 24$ нм. По мнению [337] этот максимум обусловлен наложением двух процессов — увеличением H_c при переходе частиц в однодоменное состояние и появлением суперпарамагнетизма у однодоменных частиц при достижении ими критического размера. Намагниченность насыщения I_s даже для самых крупных частиц железа ($d \sim 98$ нм) была меньше намагниченности насыщения массивного железа; при уменьшении размера частиц примерно до 40 нм, I_s сначала понижалась, а начиная с $d = 35$ нм оставалась постоянной. Максимум отношения I_r/I_s (I_r — остаточная намагниченность) наблюдался для частиц размером до 24 нм. Согласно результатам [155] переход частиц железа из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние происходит при размере частиц $d \leq 24$ нм.

Исследование намагниченности насыщения массивного Ni и нанокристаллического порошка Ni ($d = 12, 22$ и 100 нм) при 10–300 К [115] показало, что с уменьшением размера частиц до 12 нм величина I_s понижается почти в два раза по сравнению с массивным Ni. При температуре ниже 50 К для наночастиц Ni ($d < 50$) нм петля магнитного гистерезиса была асимметричной. Согласно [115] смещение петли гистерезиса и уменьшение I_s связаны с наличием на поверхности частиц никеля оксидной оболочки и обусловлены анизотропией обменного взаимодействия ферромагнитного Ni с антиферромагнитным оксидом NiO, образующим оболочку наночастиц.

В целом, единого мнения о причинах изменения намагниченности насыщения ферромагнитных частиц нет. Следует упомянуть результаты исследования компактированного нанокристаллического пс-Ni со средним размером зерна 70–100 нм [156]. На-

магнитность насыщения $p\text{-Ni}$ была примерно на 10 % меньше намагнитности крупнозернистого никеля; то же самое наблюдали в СМК-Ni , полученном деформационно-термической обработкой [157]. Для объяснения этого эффекта авторы [158] предположили, что атомы, расположенные вблизи границ зерен, находятся в неравновесном состоянии, динамически более активны, чем атомы в зернах, и образуют зернограничную фазу. Отличие магнитных свойств зернограничной фазы от свойств фазы в зерне служит причиной уменьшения намагнитности насыщения СМК-Ni . С учетом этого нельзя исключить, что снижение намагнитности насыщения наночастиц может быть связано не только с окислением поверхности или непосредственно с размерным эффектом, но и с особым состоянием поверхностного слоя изолированных наночастиц или наночастиц в порошках. Вместе с тем наличие развитой поверхности наночастиц само по себе является следствием их малого размера.

В последнее время зависимость коэрцитивной силы от размера наночастиц Fe , Ni и наночастиц сплава $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$ изучали авторы [159,160]. Нанокристаллические порошки Fe , Ni и сплава $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$ с минимальным размером частиц 8, 12 и 6 нм соответственно были получены размолотом в шаровой мельнице в течение 380, 350 и 180 часов. Магнитные измерения показали, что уменьшение размера наночастиц Fe от 80 до 8–10 нм сопровождается увеличением коэрцитивной силы H_c почти в три раза. На зависимости коэрцитивной силы от размера частиц $p\text{-Ni}$ наблюдался максимум, соответствующий наночастицам диаметром 15–35 нм; при уменьшении размера частиц от 14 до 12 нм H_c резко уменьшалась почти в 5 раз. Намагниченность насыщения I_s частиц $p\text{-Ni}$ ($d=10$ нм) оказалась на 37 % больше, чем I_s массивного никеля, но это было связано с появлением в результате размола примеси 15 ат.% Fe . Уменьшение размера наночастиц сплава $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,9}$ от 40 до 6 нм приводило к увеличению коэрцитивной силы в 5 раз.

Размерная и температурная зависимости коэрцитивной силы азотированных и оксидированных (окисленных) с поверхности наночастиц Co размером от 15 до 60 нм была изучена в [161]. Коэрцитивная сила азотированных и оксидированных частиц Co растет при уменьшении температуры от 240 К и 200 К для частиц размером ~ 10 нм и 30–50 нм соответственно. Наибольшая величина $H_c \approx 2$ кЭ была получена при 5 К для наночастиц диаметром 34 нм. Согласно [161] окисление приводит к большему увеличению H_c наночастиц Co , чем азотирование. Заметим, что

рост H_c при окислении наночастиц Fe и Co наблюдался ранее [162–164].

Значительное (примерно до 800 К) повышение температуры Нееля было обнаружено в наночастицах ОЦК-Сг диаметром 38–75 нм [165], хотя массивный хром является антиферромагнетиком с температурой Нееля 311 К.

Интересные результаты получены для наночастиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [166]. В обычном состоянии гематит является антиферромагнетиком. Измерения показали, что при уменьшении диаметра частиц от 300 до 100 нм сохраняется величина магнитной восприимчивости, соответствующая массивному кристаллу, а дальнейшее уменьшение диаметра от 100 до 20 нм приводит к быстрому росту магнитной восприимчивости.

Анализ спонтанной намагниченности наночастиц, выполненный в [167] в приближении молекулярного поля, показал наличие зависимости температуры Кюри от размера d . Согласно [167] понижение температуры Кюри становится заметным для частиц с размером $d < 10$ нм; для наночастиц с $d = 2$ нм понижение T_C в сравнении с массивным металлом не превышает 10 %. Напротив, из результатов изучения термодинамики суперпарамагнитных частиц методом Монте-Карло [168] следует, что из-за отсутствия в этих частицах явно выраженного магнитного перехода нельзя говорить о каком-либо смещении температуры Кюри в зависимости от размера частиц. Действительно, переход наночастиц из суперпарамагнитного в парамагнитное состояние происходит плавно, без явно видимой резкой точки магнитного превращения. Измерения температуры Кюри наночастиц Ni ($d = 1,5$ нм) [171] и Co ($d = 0,8$ нм) [172] показали, что эти величины в пределах погрешности измерений совпадают с таковыми для массивных металлов. Согласно [4,5] температура Кюри ферромагнитных частиц при уменьшении их размера до 2 нм не отличается от T_C массивных металлов. Однако в [173] обнаружено понижение T_C на 7 и 12 % для наночастиц Ni диаметром 6,0 и 4,8 нм соответственно. Следует отметить, что явление суперпарамагнетизма существенно затрудняет исследование зависимостей коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и температуры Кюри ферромагнитных наночастиц от размеров.

Как уже указывалось, уменьшение размеров однодоменной частицы приводит к переходу из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние. Тепловые флуктуации могут вызвать вращение магнитных моментов, если средняя тепловая энергия $k_B T$ равна или больше энергии анизотропии $E = KV$, где K — кон-

станта суммарной анизотропии, V — объем частицы. Полная намагниченность частицы, возникающая в достаточном для насыщения внешнем магнитном поле, после выключения поля за время релаксации τ становится равной нулю. В модели дискретных ориентаций [174] время релаксации равно

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T). \quad (3.35)$$

Если время измерения τ_m значительно меньше времени релаксации τ , то частица сохраняет первоначальное ферромагнитное состояние. В противоположном случае, если время измерения больше τ , тепловые флуктуации полностью разориентируют магнитные моменты и частица будет вести себя как суперпарамагнитная. Переход из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние происходит при некоторой температуре блокирования $T = T_B$, для которой $\tau = \tau_m$. С учетом (3.35) температура блокирования равна

$$T_B = KV/k_B \ln(\tau_m/\tau_0). \quad (3.36)$$

Наночастица из ферромагнитного материала, имеющая объем V , при $T < T_B$ ведет себя как ферромагнетик, а при $T > T_B$ находится в суперпарамагнитном состоянии.

Для заданной температуры условие $\tau = \tau_m$ определяет также критический объем V_B (объем блокирования): наночастица с $V < V_B$ находится в суперпарамагнитном состоянии, а наночастица, объем которой больше критического, является ферромагнетиком. Оценки [146] показывают, что для типичных ферро- и ферримагнетиков при 100 К критический объем составляет 10^{-27} – 10^{-23} м³, что соответствует наночастицам с линейными размерами менее 1–15 нм. Суперпарамагнетизм наблюдался на наночастицах ($d \leq 10$ нм) никеля в матрицах из силикагеля [175] и свинца [176]; кобальта в матрице меди [177] и в ртути [178]; железа в ртути [171, 178] и в β -латуни [179]. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по суперпарамагнетизму достаточно подробно рассмотрены в [4, 5], поэтому кратко обсудим лишь недавние экспериментальные исследования.

Детальное изучение магнитных свойств наночастиц кобальта диаметром от 1,8 до 4,4 нм, полученных осаждением из коллоидного раствора, выполнено в [180]. Магнитные свойства измеряли с помощью СКВИД-магнитометра в области температур 2–300 К в поле напряженностью до 55 кЭ. При 300 К наночастицы Co были суперпарамагнитными. Изменение температуры



блокирования T_B от 22 до 50 К при увеличении размера частиц от 1,8 до 4,4 нм было описано зависимостью $T_B = KV/30k_B$, т.е. функцией (3.36). Используя найденную зависимость $T_B(V)$ и экспериментальные результаты по T_B и размеру частиц, авторы [180] определили, что константа анизотропии K : с уменьшением размера частиц растет и во всем изученном интервале $1,8 \leq d \leq 4,4$ нм оказывается больше, чем K массивного ГЦК кобальта. Зависимость коэрцитивной силы H_c от размеров частиц была измерена при 10 К, когда наночастицы всех размеров находились в ферромагнитном состоянии. Рост H_c с увеличением размера частиц α -Co вполне соответствует поведению одnodоменных частиц. Результаты по зависимостям T_B , K , H_c от размеров наночастиц кобальта хорошо согласуются с аналогичными данными для наночастиц других ферромагнитных металлов. Иначе обстоит дело с намагниченностью. Измерения показали, что при $T = 2$ К наночастицы Co не достигают магнитного насыщения даже в поле 55 кЭ. По этой причине значения намагниченности насыщения I_s были получены экстраполяцией зависимости $I(1/H)$ на бесконечно большое поле, т.е. $1/H \rightarrow 0$. Величина I_s росла с уменьшением размера d и для частиц с $d < 3,3$ нм была больше, чем I_s массивного кобальта. Намагниченность насыщения самых мелких частиц Co ($d = 1,8$ нм) была на 20 % больше I_s массивного кобальта. Увеличение магнитного момента атома кобальта в наночастицах было теоретически предсказано [181, 182] и экспериментально наблюдалось [183] на кластерах кобальта.

Нанокристаллический порошок γ -Fe₂O₃ ($d \sim 4$ –7 нм) был синтезирован плазмохимическим методом с применением СВЧ-генератора [184]. Магнитные измерения показали, что наночастицы γ -Fe₂O₃ являются суперпарамагнитными с температурой блокирования $T_B \approx 80$ К. При понижении $T < T_B$ частицы γ -Fe₂O₃ ведут себя как ферримагнетик, их остаточная намагниченность растет, достигая максимума при 20 К, а затем начинает уменьшаться.

Зависимость температуры блокирования от размеров наночастиц γ -Fe₂O₃ (диаметром от 3 до 10 нм), распределенных в полимерной матрице, была определена в [185]. Зависимость $T_B(V)$ была близка к линейной и описывалась функцией вида (3.36). Для частиц объемом примерно 100 нм³ ($d \sim 4$ –5 нм) $T_B \approx 75$ К, что хорошо согласуется с результатами [184].

Исследование суперпарамагнетизма наночастиц Fe, распределенных в медной матрице, было проведено в [186]. Исходная

медь, содержащая около 0,01 ат. % растворенного Fe, была диамагнитной во всей изученной области температур 300–1225 К, полученная для нее зависимость $\chi(T)$ хорошо согласуется с данными [187]. В результате интенсивной пластической деформации исходной меди методом равноканального углового прессования (истинная логарифмическая степень деформации ϵ составляла 3,5) была получена субмикроструктурная медь p-Cu с размером зерен 130–150 нм и произошло выделение частиц железа, ранее растворенного в меди. Магнитные измерения выполняли в вакууме $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па (10^{-5} мм рт. ст.) на высокочувствительных магнитных весах в поле с индукцией 8,8 кГс. Для понимания результатов важна методика измерений: нагрев от 300 К до температуры отжига T ; выдержка в течение 1 часа при этой температуре и измерение восприимчивости в конце выдержки; охлаждение до 300 К и измерение восприимчивости; нагрев до

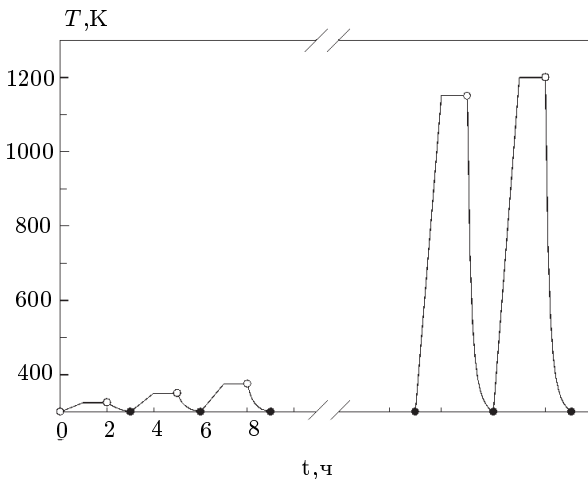


Рис. 3.13. Последовательность измерений в отжиговом эксперименте: о — измерение при температуре отжига T ; ● — измерение после охлаждения от температуры отжига до 300 К [188].

следующей температуры отжига и т.д. (рис. 3.13). Температура отжига изменялась от 300 до 1225 К через каждые 25 К. Измерения, сделанные непосредственно при температуре отжига, относятся к температурной зависимости восприимчивости и обозначаются далее $\chi(T)$. Измерения восприимчивости, выполненные после отжига и последующего охлаждения до 300 К, относятся к отжиговой кривой и обозначаются далее $\chi(300, T)$. Результаты измерений показаны на рис. 3.14.

Измерения показали, что восприимчивость субмикроструктурной меди заметно больше восприимчивости исходной меди. Кроме того, появилась зависимость восприимчивости χ от напряженности магнитного поля H , что указывало на присутствие в образце ферромагнитной примеси железа Fe. Известно, что растворенное железо выделяется из меди при прокате [189]. В [186] выделение частиц железа, было инициировано интенсивной пластической деформацией.

На отжиговой зависимости $\chi(300, T)$ вблизи температуры наноперехода $T_n \approx 425$ К (переход меди из субмикроструктурного в крупнозернистое состояние) наблюдается скачкообразное повышение восприимчивости, затем в интервале 450–650 К восприимчивость почти не меняется, а при дальнейшем подъеме температуры она растет, проходит через максимум при 975 К и резко уменьшается до диамагнитных значений, соответствующих восприимчивости меди (рис. 3.14). Восприимчивость $\chi(300, T)$ перестает зависеть от напряженности магнитного поля H после отжига при $T > 1200$ К.

На температурной зависимости восприимчивости $\chi(T)$ заметное снижение χ происходит при $T < 425$ К; после некоторого роста восприимчивости в интервале 425–475 К кривая опускается до диамагнитных значений и при 850 К переходит в температурную зависимость восприимчивости меди. Зависимость χ от напряженности поля H исчезает при $T > 850$ К.

Обратный температурный ход восприимчивости от 1225 до 300 К (рис. 3.14) соответствует восприимчивости меди с растворенной в ней примесью железа в количестве 0,01 ат. % [190]. Зависимость восприимчивости от напряженности магнитного поля отсутствует.

Одним из наиболее интересных экспериментальных фактов,

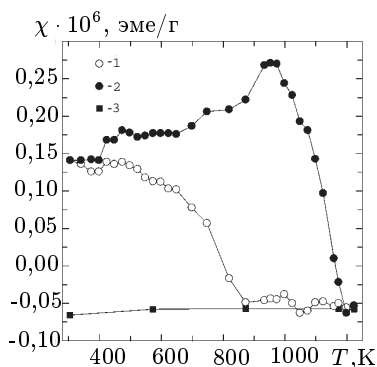


Рис. 3.14. Магнитная восприимчивость χ нанокристаллической медной (n -Cu) матрицы с примесью железом в поле с индукцией 8,8 кГс [186]: o — температурная зависимость $\chi(T)$; ● — отжиговая зависимость $\chi(300, T)$; ■ — обратный температурный ход восприимчивости, соответствующий восприимчивости меди с растворенной в ней 0,01 % примесью Fe.

обнаруженных авторами [186, 191–193], является скачок на отжиговой и температурной зависимостях магнитной восприимчивости при температуре $T_n \approx 425$ К, соответствующей переходу субмикрорекристаллической меди в крупнозернистую. Связан ли наблюдаемый скачок с изменением восприимчивости собственно меди? Основными вкладами в магнитную восприимчивость кристаллической меди являются диамагнетизм атомных остовов, спиновый парамагнетизм Паули и диамагнетизм Ландау электронов проводимости. Сумма этих вкладов для меди отрицательна и поэтому медь является диамагнетиком. Слабая квадратичная температурная зависимость восприимчивости [187] обусловлена паулиевским вкладом. В рассматриваемом случае восприимчивость χ по знаку положительна из-за выделения частиц железа. Более низкая восприимчивость субмикрорекристаллической меди (рис. 3.14, зависимость $\chi(300, T)$) могла бы быть следствием меньшей плотности состояний на уровне Ферми и эффективной массы электронов проводимости. Однако это не должно было привести к существенному изменению температурной зависимости. Поэтому объяснить разницу в значениях восприимчивости на отжиговой и температурных кривых χ по-прежнему невозможно.

Выполненный в [186, 191–193] анализ показал, что скачок χ на отжиговой и температурной зависимостях восприимчивости при 425–450 К скорее всего связан не с изменением восприимчивости меди, а с изменением магнитного вклада от примеси железа, выделяющейся в виде наночастиц в стыках зерен меди.

Если предположить, что скачок на зависимостях $\chi(T)$ и $\chi(300, T)$ при нанопереходе в p-Cu связан с изменением магнитного вклада от примеси, то из $\chi(T)$ можно вычесть восприимчивость меди $\chi_{Cu}(T)$ и определить вклад в восприимчивость от ферромагнитной фазы $\chi_{Fe}(T)$ (рис. 3.15). Эта фаза может быть поверхностной или объемной. Если фаза поверхностная (двумерная), то она может располагаться на границе двух зерен, если же фаза трехмерная, то скорее всего она будет располагаться в стыках трех или более зерен. Рассмотрим более подробно выполненную авторами [186, 193] аппроксимацию зависимости $\chi_{Fe}(T)$. Аппроксимация проводилась в приближении выделения частиц железа одинакового размера и независимости температуры Кюри T_C железа от размера наночастиц. Температурная зависимость восприимчивости в насыщающих магнитных полях при низких температурах для обычных ферро-

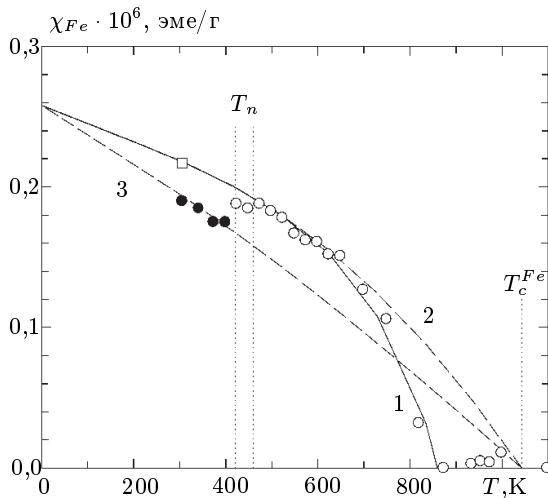


Рис. 3.15. Аппроксимация температурной зависимости восприимчивости примесной суперпарамагнитной фазы [186]: 1, 2 — изменение восприимчивости после наноперехода с учетом и без учета растворения примеси Fe; 3 — изменение восприимчивости до наноперехода; \square — значение восприимчивости суперпарамагнитной примеси при 300 К после наноперехода в меди. Вертикальными штриховыми линиями показаны область наноперехода вблизи температуры T_n и температура Кюри T_C^{Fe} железа.

магнетиков не такая сильная, как наблюдалось в эксперименте (рис. 3.15) [186]. Сильная зависимость при низких температурах возможна в случае суперпарамагнетизма выделившихся частиц железа. Суперпарамагнитный вклад χ_{sp} , выраженный в безразмерных единицах, при температуре T в магнитном поле H можно представить в виде [146]

$$\chi_{sp} = n_{sp} V_{sp} \frac{M_s(T)}{H} L \left(\frac{V_{sp} M_s(T) H}{k_B T} \right), \quad (3.37)$$

где $L = \text{cth}(x) - 1/x$ — функция Ланжевена; n_{sp} — число суперпарамагнитных частиц в единице объема; V_{sp} — объем суперпарамагнитной частицы; $M_{sp}(T)$ — намагниченность насыщения ферромагнитной фазы при температуре T .

Температурная зависимость намагниченности насыщения кристаллической ферромагнитной фазы $M_s(T)$ определяется реше-

нием уравнения

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)} = \text{th} \left(\frac{M_s(T)T_C}{M_s(0)T} \right), \quad (3.38)$$

где $M_s(0)$ — намагниченность насыщения при $T = 0$ К. Для кристаллического железа $M_s(0) = 1740$ Гс и $T_C = 1043$ К [194]. Намагниченности насыщения $M_s(0) = 1740$ Гс соответствует магнитный момент атомов железа $2,22\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора).

Исчезновение ферромагнитного вклада происходит при 850 К, т.е. гораздо более низкой температуре, чем температура Кюри обычного поликристаллического железа (рис. 3.14, 3.15). Это может быть связано с полным растворением ферромагнитной примеси в меди уже при температуре 850 К. Согласно фазовой диаграмме [189] концентрация нерастворенного железа $c_{Fe}(T)$ в меди снижается при увеличении температуры в соответствии с выражением

$$c_{Fe}(T) = c_{Fe}(0) - C \exp(-E_m/k_B T), \quad (3.39)$$

где $c_{Fe}(0) \approx c_{Fe}(300)$ — относительная атомная концентрация Fe в виде ферромагнитной фазы при 0 К или практически равная ей концентрация при 300 К; C — константа; E_m — энергия смещения. Согласно [189] $C = 43$, $E_m/k_B = 9217$ К или $E_m = 0,79$ эВ.

Для перехода от безразмерной объемной восприимчивости χ_{sp} и атомной концентрации c_{Fe} к массовой восприимчивости ферромагнитной фазы, концентрация которой меняется в результате растворения, можно использовать соотношение

$$\chi_{Fe}(T) = \chi_{sp}(T, n_{sp}, V_{sp}) c_{Fe}(T) \frac{A_{Fe}}{A_{Cu} \rho_{Fe}}, \quad (3.40)$$

где $A_{Cu} = 63,55$ и $A_{Fe} = 55,85$ — атомные веса меди и железа; $\rho_{Fe} = 7,86$ г/см³ — плотность железа. Аппроксимируя температурную зависимость восприимчивости $\chi_{Fe}(T)$ в интервале температур 425–1043 К выражением (3.40) с учетом (3.37)–(3.39) и полагая температуру Кюри равной 1043 К, а энергию смещения равной $E_m = 0,79$ эВ, авторы [186, 193] получили хорошее согласие с экспериментом (рис. 3.15, кривая 1). Кривая 1 проходит также при 300 К через точку, обозначенную \square , которая соответствует значениям $\chi(300, T)$ в интервале температур отжига 450–600 К и находилась бы на температурной кривой,

ели бы не было скачка восприимчивости при нанопереходе в меди. Кривая 2 (рис. 3.15) построена без учета растворения железа, т.е. при неизменной концентрации ферромагнитной примеси вплоть до температуры Кюри. Аппроксимация (рис. 3.15, кривая 1) дала значения объема суперпарамагнитной частицы $V_{sp} = 1,8 \cdot 10^{-20}$ см³ и их числа $n_{sp} = 5,7 \cdot 10^{14}$ см⁻³ после наноперехода, а также константу $C = 0,4$. Это значение константы C приблизительно в 100 раз меньше, чем в [189], и означает, что по данным [186, 193] скорость растворения железа выше, чем по данным [189]. Более высокая, чем в равновесных условиях, скорость растворения железа является следствием того, что выделение наночастиц Fe и их существование в матрице меди термодинамически неравновесно.

Если пренебречь растворением железа в меди до температуры 650 К, то относительная объемная концентрация суперпарамагнитной примеси $n_{sp}V_{sp}$ в меди до и после наноперехода одинакова. Следовательно, в соответствии с (3.37) суперпарамагнитные вклады при 0 К тоже одинаковы. Полагая, что температура Кюри не зависит от размера суперпарамагнитных частиц, а восприимчивость меди при нанопереходе не меняется, можно аппроксимировать экспериментальные данные по восприимчивости до наноперехода (рис. 3.15, кривая 3). Аппроксимация показала, что до наноперехода объем суперпарамагнитных частиц был в 1,62 раза меньше, а средний размер частиц в $(1,62)^{1/3} = 1,17$ раза меньше, чем после перехода. Различие в температурных зависимостях восприимчивости до и после наноперехода связано с увеличением среднего размера суперпарамагнитных наночастиц с 2,8 до 3,3 нм.

На одну суперпарамагнитную примесную частицу приходится объем меди, равный $V = 1/n_{sp}$, что позволило найти соответствующий этому объему линейный размер. Оказывается, на каждую суперпарамагнитную частицу приходится частица меди диаметром 128 нм до наноперехода и диаметром 150 нм после перехода. Эти размеры по порядку величины совпадают с размерами зерен меди в образце до и после перехода, поэтому можно предположить, что частицы примеси распределены в меди равномерно, и на каждое медное зерно приходится одна частица железа. Она может находиться, например, в стыке, т.е. в узле соединения нескольких зерен. При укрупнении зерен меди вследствие перехода из субмикроструктурного состояния в более крупнозернистое, число стыков зерен уменьшается, и атомы примесного железа вынуждены диффундировать по поверх-

ности зерен меди в остающиеся узлы. При этом уже имеющиеся наночастицы примеси укрупняются и число их уменьшается. Аналогичные процессы происходят и при более высоких температурах отжига, когда рост зерен меди продолжается.

В интервале температур 450–600 К отжиговая зависимость $\chi(300, T)$ (рис. 3.14) практически постоянна. Это означает, что состояние суперпарамагнитной примеси, т.е. число и размер частиц, при нагреве в этом температурном интервале и последующем охлаждении не меняется. Для температурной зависимости $\chi(T)$ это подтверждается результатами расчета (рис. 3.15, кривые 1 и 2), из которого следует, что растворение железа при 450–600 К пренебрежимо мало. Наблюдаемый после отжига при температурах от 650 до 975 К рост восприимчивости $\chi(300, T)$ (рис. 3.14) примерно на $1 \cdot 10^{-7}$ эме/г частично связан с увеличением размеров суперпарамагнитных частиц в охлажденной до 300 К меди и, соответственно, с увеличением вклада от примеси при 300 К. Однако этим можно объяснить рост $\chi(300, T)$ лишь приблизительно на величину $2 \cdot 10^{-8}$ эме/г. Остальное повышение восприимчивости связано с другими факторами, например, с меньшей намагниченностью насыщения M_s наночастиц в сравнении с массивным кристаллом или выделением большего количества ферромагнитной фазы при охлаждении.

Согласно [186, 191–193] уменьшение восприимчивости в интервале температур 1000–1225 К наблюдается лишь при большой скорости охлаждения образца, т.е. при закалке высокотемпературного состояния, когда вся ферромагнитная примесь растворена в меди. Если охлаждение после отжига проводить медленно, то примесь железа успевает выделиться в ферромагнитную фазу и наблюдаемое на рис. 3.14 уменьшение восприимчивости $\chi(300, T)$ после максимума отсутствует.

Исследования [186, 191–193] показали, что измерение магнитной восприимчивости является информативным методом изучения поведения ферромагнитных наночастиц в диамагнитной матрице. Наличие матрицы препятствует интенсивному росту наночастиц при температуре структурной релаксации соответствующего ферромагнитного поликристалла и тем самым значительно увеличивает температурный интервал существования наносостояния ферромагнетика.

3.5. Оптические свойства

Рассеяние и поглощение света наночастицами по сравнению с макроскопическим твердым телом имеет ряд особенностей [195]. Экспериментально эти особенности наиболее отчетливо проявляются при изучении большого числа частиц. Так, коллоидные растворы и гранулированные пленки могут быть интенсивно окрашены вследствие специфических оптических свойств наночастиц. Классическим объектом изучения оптических свойств дисперсных сред является золото. Еще Фарадей обратил внимание на подобие цвета коллоидного раствора и пленки золота и высказал предположение о дисперсном строении последней.

При поглощении света тонкозернистыми пленками металлов в видимой части спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов, в которых оптическое поглощение электронами проводимости происходит в широком диапазоне длин волн λ . Например, гранулированные пленки из частиц Au диаметром 4 нм в области $\lambda = 500 - 600$ нм имеют отчетливо выраженный максимум поглощения [196, 197]. Спектры поглощения наночастиц Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K также имеют максимумы в оптическом диапазоне [4, 198].

Еще одной особенностью гранулированных пленок является уменьшение их поглощения при переходе из видимой в инфракрасную область спектра в отличие от сплошных металлических пленок, у которых поглощение излучения растет с увеличением длины волны [4, 197, 199–203].

Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц, размер которых заметно меньше длины волны и не превышает 10–15 нм [9, 195]. Различия спектров поглощения наночастиц и массивных металлов обусловлены различием их диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Диэлектрическая проницаемость наночастиц с дискретным энергетическим спектром зависит как от размера частиц, так и от частоты излучения. Более того, значение диэлектрической проницаемости зависит от частоты не монотонно, а осциллирует вследствие переходов между электронными состояниями [204]. Минимальное число частиц, необходимое для экспериментального исследования оптических свойств, составляет не менее 10^{10} . Поскольку практически невозможно получить 10^{10} – 10^{13} частиц одного размера и формы, то в реальном эксперименте для ансамбля частиц эти осцилляции сглаживаются. Тем не менее даже усредненное по ансамблю значение ε отличается от значения диэлектриче-



ской проницаемости массивного вещества. Согласно [204, 205] мнимая часть диэлектрической проницаемости обратно пропорциональна радиусу r частицы:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{\infty 2}(\omega) + A(\omega)/r, \quad (3.41)$$

где $\varepsilon_{\infty 2}(\omega)$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости макроскопического кристалла; $A(\omega)$ — некоторая функция частоты. Экспериментальные результаты [206, 207], полученные на частицах золота с $r = 0,9 - 3,0$ нм при постоянной длине волны $\lambda = 510$ нм, подтверждают зависимость $\varepsilon_2 \sim 1/r$. От размера частиц зависят также ширина полосы поглощения и форма низкочастотного края полосы поглощения. Уширение полосы поглощения света наночастицами Au и Ag при уменьшении их размера наблюдали авторы [206, 208, 209].

Другим размерным эффектом является смещение резонансного пика поглощения света. Длина свободного пробега электрона в металлических частицах, диаметр которых меньше длины свободного пробега электронов l_∞ в массивном металле, равна радиусу частицы r [4, 5]. В этом случае при поглощении света эффективное время релаксации τ_{ef} можно представить в виде

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau^{-1} + v_F/r, \quad (3.42)$$

где $\tau = l_\infty/v_F$ — время релаксации в массивном металле; v_F — скорость электрона на уровне Ферми. Согласно [210] в пренебрежении межзонными переходами и при учете движения только свободных электронов

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_1^2 + 1/\tau_{ef}}, \quad (3.43)$$

где $\omega_p = 4\pi N e^2/m^*$ — плазменная частота; N , e , m^* — концентрация, заряд и эффективная масса свободных электронов. В теории Ми [211] максимум поглощения света достигается при условии $\varepsilon_m = -\varepsilon_1(\omega_1)$; с учетом этого для очень малых частиц ($\tau_{ef}^{-1} \sim v_F/r$) из (3.43) следует выражение для резонансной частоты

$$\omega_1 = \left(\frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m} - \frac{v_F^2}{r^2} \right)^{1/2}. \quad (3.44)$$

Согласно (3.44) резонансная частота уменьшается при уменьшении размера частицы, т.е. полоса поглощения должна смещаться в низкочастотную область. Красное смещение резонансного пика поглощения света при уменьшении размера частиц предсказывает теория [212]. С другой стороны, квантовомеханические расчеты [204, 213] предсказывают повышение частоты резонансного пика, т.е. голубое смещение полосы поглощения при уменьшении размера наночастиц.

Экспериментальные результаты по смещению частоты резонансного поглощения в зависимости от размера наночастиц также противоречивы. В работах [214–216] при уменьшении размера частиц Ag от 10 до 1 нм наблюдали сильное красное смещение пика поглощения, тогда как по данным [217–219] положение пика поглощения частиц Ag и Au диаметром 2,5–10,0 нм не зависит от размера частиц. Голубое смещение пика поглощения наночастиц Ag при уменьшении их размера до 1–2 нм установлено в [204, 208, 209, 220].

В [221, 222] показано, что в зависимости от степени размытия электронного облака по поверхности частицы может наблюдаться как голубое, так и красное смещение; для перехода от одного эффекта к другому достаточно незначительного изменения размера области диффузного размытия электронов. Согласно [221, 222] ширина полосы поглощения света является сложной функцией размера частиц и достигает максимума вблизи $d \approx 1,1$ нм.

В последние годы большой интерес вызывают исследования размерных эффектов в оптических и люминесцентных свойствах полупроводниковых веществ, так как оптическое поглощение — один из основных методов изучения их зонной структуры.

В полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика, поэтому при описании электронных свойств макроскопический кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электронно-дырочной пары — экситона. Область делокализации экситона может во много раз превосходить период кристаллической решетки. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами экситона, влияет на его свойства.

Таким образом, специфические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тем, что их размер сравним как с размерами молекул, так и с боровским радиусом экситонов в макроскопическом кристалле: $r_{ex} \approx n^2 \hbar^2 \epsilon / \mu e^2$ ($\mu =$

$= m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса экситона; m_e , m_h — эффективные массы электрона и дырки; $n = 1, 2, 3, \dots$). Для полупроводников боровский радиус экситона меняется в широких пределах — от 0,7 нм для CuCl до 10 нм для GaAs. Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно заметно больше энергии межзонного перехода (ширины запрещенной зоны) в макроскопическом полупроводнике. Отсюда следует, что при переходе от кристалла к молекуле, т.е. при уменьшении частицы должна существовать область размеров, в которой энергия электронного возбуждения плавно меняется от меньшего значения к большему. Иначе говоря, уменьшение размера полупроводниковых наночастиц должно сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область. Проявлением этого эффекта является голубое смещение экситонной полосы поглощения наночастиц при уменьшении их размеров [223–227]. В наиболее изученном полупроводнике CdS голубое смещение полосы поглощения наблюдается для наночастиц с $d \leq 10 - 12$ нм. Влияние размеров наночастиц на оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников [224–239].

В макроскопическом кристалле энергия экситона E складывается из ширины запрещенной зоны E_g , уменьшенной на энергию связи электрона и дырки (эффективную энергию Ридберга $E_{Ry} = \mu e^4 / 2n^2 \hbar^2$), и кинетической энергии центра тяжести экситона. Для полупроводниковой наночастицы радиуса r последнее слагаемое равно $n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2\mu r^2$ [223], т.е. обратно пропорционально квадрату радиуса частицы. Более строгий анализ [225, 240] влияния размеров наночастицы на энергию экситона и учет кулоновского взаимодействия электрона и дырки дают следующее выражение:

$$E = E_g - 0,248E_{Ry} + (n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2\mu r^2) - (1,78e^2 / er). \quad (3.45)$$

Сумма первого и третьего слагаемых в (3.44) представляет собой эффективную ширину запрещенной зоны. Из (3.45) следует, что уменьшение размера частиц должно сопровождаться ростом эффективной ширины запрещенной зоны. Именно такой эффект уширения отмечен на наночастицах CdTe: при переходе от массивного кристалла к наночастицам диаметром 4 и 2 нм эффективная ширина запрещенной зоны увеличилась с 1,5 эВ до 2,0 и 2,8 эВ соответственно [241]. Рост ширины запрещенной зоны тонкодисперсного порошка Si_3N_4 в сравнении с массивным кристаллом обнаружен при изучении ИК- и флуоресцентных



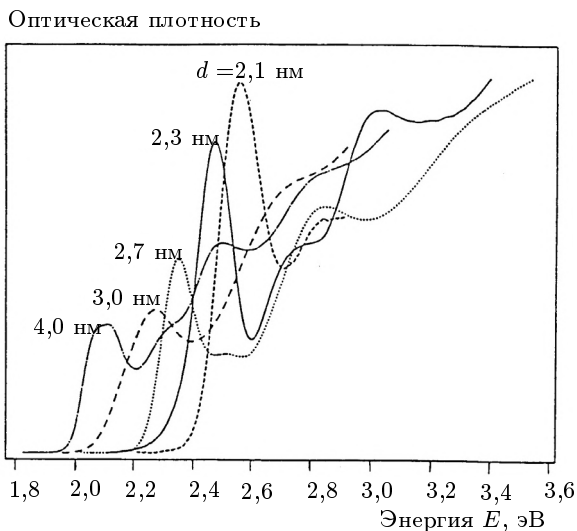


Рис. 3.16. Оптические спектры поглощения наночастиц CdSe диаметром от 2,1 до 4,0 нм при 10 К (указан средний диаметр частиц) [239].

эмиссионных спектров [242]. Поскольку энергия возбуждения экситона $E = \hbar\omega$ (ω — частота падающего света), то из уравнения (3.44) следует, что с уменьшением размера наночастиц линии оптического спектра должны смещаться в высокочастотную область. Такое смещение (до 0,1 эВ) полос поглощения в спектрах наночастиц CuCl ($d = 31, 10$ и 2 нм), диспергированных в стекле, наблюдали в работе [224].

На рис.3.16 показаны оптические спектры наночастиц CdSe [239]: при уменьшении диаметра наночастиц CdSe полоса поглощения сдвигается в область более высоких энергий, т.е. наблюдается голубое смещение. В первом приближении энергия максимума полосы поглощения обратно пропорциональна квадрату радиуса r частиц CdSe. Большая ширина полос поглощения ($\sim 0,15$ эВ или 1200 см^{-1}) обусловлена дисперсией размера наночастиц — отклонение диаметра частиц от средней величины составляло $\pm 5\%$. Выполненный в [239] анализ позволил найти истинную (“гомогенную”) ширину линий поглощения, точно соответствующую данному размеру частиц; в результате было показано, что уменьшение диаметра наночастиц приводит к увеличению ширины линий поглощения (рис. 3.17, кривая 1).

Авторы [239] выделили в “гомогенной” ширине линии погло-

щения три вклада. Наиболее существенный вклад (рис. 3.17, кривая 2) в ширину линии обусловлен упругим рассеянием излучения на примесях и дефектах решетки. Этот вклад зависит от размера наночастицы (точнее — от эффективной площади поверхности рассеяния, пропорциональной отношению S/V , где S — площадь поверхности и V — объем наночастицы) и не зависит от температуры. Второй вклад (рис. 3.17, кривая 3) обусловлен связыванием низкочастотных колебательных мод нанокристалла. Этот вклад сильно зависит от температуры и вызывает уширение линии, которое линейно растет с увеличением температуры. Фононное уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебаний, дает значительный (до 20–35 %) вклад в "гомогенную" ширину не только при высоких, но даже при низких температурах. Третий вклад (рис. 3.17, кривая 4) связан с временем жизни экситона, которому соответствует быстрый распад исходного состояния на другие электронные configura-

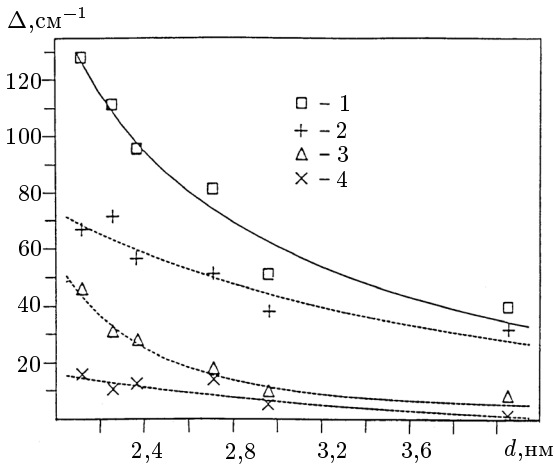


Рис. 3.17. Зависимость истинной ("гомогенной") ширины Δ оптической линии поглощения и вкладов в нее от диаметра наночастиц CdSe при 15 К [239]: 1 — истинная ширина линии; 2 — вклад, обусловленный упругим рассеянием на примесях и дефектах решетки; 3 — фононное уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебательных мод; 4 — вклад, учитывающий время жизни экситона.

ции, слабо связанные с основным состоянием. Изменение состояния заметно зависит от размера частицы вследствие захвата экситона локализованными поверхностными состояниями. Если захват связан с простым перекрытием внешних волновых функ-

ций с локализованными поверхностными состояниями, то скорость захвата должна быть пропорциональна отношению площади поверхности частицы к ее объему, т.е. S/V .

Рекомбинация генерированных светом зарядов приводит к люминесценции наночастиц. Изучение спектров люминесценции наночастиц ZnO [243], ZnS [244,245], CdS [246-249], CdSe [250,251] также обнаружило голубое смещение, т.е. сдвиг спектров в коротковолновую область при уменьшении размера частиц. При заданном размере наночастицы время затухания люминесценции зависит от длины волны и тем меньше, чем больше энергия и меньше длина волны испускаемого кванта света. Зависимость времени жизни возбужденного состояния от длины волны λ люминесценции обусловлена вкладом кулоновского взаимодействия электрона и дырки в энергию излучаемого светового кванта $\hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda$ [252]:

$$2\pi\hbar c/\lambda = E_{min} - (D_h - D_e) + (e^2/\epsilon r_{eh}), \quad (3.46)$$

где E_{min} — минимальная энергия возбуждения люминесценции наночастицы радиуса r ; D_h , D_e — глубины ловушек дырки и электрона; r_{eh} — расстояние между электроном и дыркой. Электронно-дырочные пары с малыми расстояниями r_{eh} при туннельной рекомбинации дырок и электронов излучают свет быстрее и с меньшей длиной волны, чем пары с большими r_{eh} .

Глава 4

Микроструктура компактных нанокристаллических материалов

Различие свойств нанокристаллических и крупнозернистых поликристаллических веществ связано с разной величиной кристаллитов и чрезвычайно развитыми границами раздела, содержащими до 50 % атомов нанокристалла. В настоящее время многие исследователи компактных нанокристаллических материалов полагают, что специфика их свойств (особенно, механических) в первую очередь обусловлена именно протяженностью и особым строением границ раздела [1,2]. По этой причине изучение микроструктуры компактных нанокристаллических веществ сосредоточено, в основном, на выяснении особенностей строения межзеренных границ.

4.1. Границы раздела в компактированных наноматериалах

Плотность нанокристаллических материалов, полученных разными методами компактирования нанопорошков [3–13], составляет от 70–80 % до 95–97 % теоретической плотности. В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит два компонента, различающихся по структуре [14]: упорядоченные зерна (кристаллиты) размером 5–20 нм и межкристаллитные границы шириной до 1,0 нм (рис. 4.1). Все кристаллиты имеют одинаковую структуру и отличаются только своей кристаллографической ориентацией и размерами. Структура границ раздела определяется типом межатомных взаимодействий (металлические, ковалентные, ионные) и взаимной ориентацией соседних кристаллитов. Разная ориентация соседних кристаллитов приводит к некоторому понижению плотности вещества в границах раздела. Кроме то-

го, атомы, принадлежащие границам раздела, имеют иное ближайшее окружение, чем атомы в кристаллитах. Действительно, рентгено- и нейтронографические исследования нанокристаллического компактированного пс-Pd [15,16] обнаружили, что плотность вещества границ раздела на 20–40 % меньше плотности обычного Pd, а координационное число атома, принадлежащего границе раздела, меньше координационного числа атома в обычном кристалле. Ширина границ раздела, определенная разными методами на различных компактных нанокристаллических материалах, составляет от 0,4 до 1,0 нм [17–20].

Согласно первоначальным модельным представлениям [7, 21, 22] структура межкристаллитного вещества характеризуется произвольным размещением атомов и отсутствием не только дальнего, но и ближнего порядка. Такое состояние авторы [7,

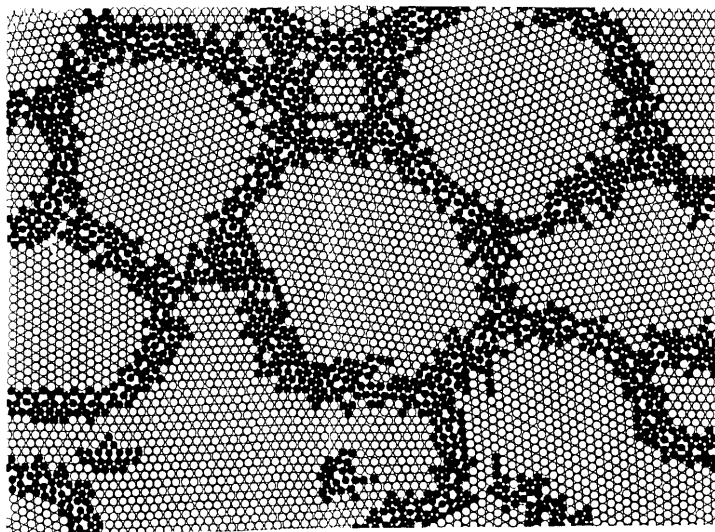


Рис. 4.1. Двумерная модель атомной структуры нанокристаллического материала, рассчитанная с применением потенциала Морзе [14]: о — атомы кристаллитов; ● — атомы границ раздела, смещенные относительно узлов идеальной кристаллической решетки более чем на 10 %; все атомы химически идентичны.

21, 22] назвали газоподобным (gas-like structure), имея в виду не подвижность атомов, а только их расположение (рис. 4.1). Экспериментальным свидетельством некоторой разупорядоченности межкристаллитного вещества в наноматериалах, полу-

ченных компактированием, послужили результаты дифракционных исследований [21, 22].

Вместе с тем последние исследования [23–27] показывают, что структура границ раздела в наноматериалах близка к таковой в обычных поликристаллах, и степень порядка во взаимном расположении атомов в границах раздела значительно выше, чем предполагали ранее. Применение электронной микроскопии высокого разрешения [28] показало, что в наноматериалах, как и в обычных поликристаллах, атомы границ раздела находятся под влиянием только двух соседних кристаллитов. Поры были обнаружены только в тройных стыках, а не по всей протяженности границ раздела; плотность атомов в межкристаллитных границах оказалась практически такой же, как в кристаллитах. Впервые о достаточно высокой степени порядка в расположении атомов на границах зерен в образцах нанокристаллического компактированного nc-Pd сообщили авторы [17, 18, 23, 24]. В [25, 26] для анализа экспериментальных данных по рентгеновской дифракции и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS) нанокристаллических веществ использовали функцию радиального распределения атомной плотности

$$\rho(r) = x_\ell \rho_\ell(r) + (1 - x_\ell) \langle \rho \rangle_{gb}, \quad (4.1)$$

где r — межатомное расстояние; x_ℓ — доля атомов, занимающих узлы кристаллической решетки; $\rho_\ell(r)$ — функция распределения атомной плотности для нанокристалла, в котором атомы наружных слоев кристаллита расположены в узлах решетки; $\langle \rho \rangle_{gb}$ — атомная плотность границы зерна, в которой все атомы расположены в случайных позициях, не соответствующих узлам кристаллической решетки. Значение коэффициента x_ℓ можно определить, если известна экспериментальная функция распределения атомной плотности $\rho(r)$. Для этого, используя функцию $\rho(r)$, нужно построить зависимость относительного координационного числа Z_i/Z_i^{ideal} (Z_i — экспериментальное число атомов в i -й координационной сфере; Z_i^{ideal} — координационное число i -й координационной сферы идеального кристалла) от межатомного расстояния r . Предельное значение Z_i/Z_i^{ideal} при $r = 0$ соответствует величине x_ℓ — доле атомов, занимающих узлы кристаллической решетки.

На рис. 4.2 показана функция радиального распределения атомной плотности в образце компактного нанокристаллического nc-Pd , состаренного при комнатной температуре в течение 4

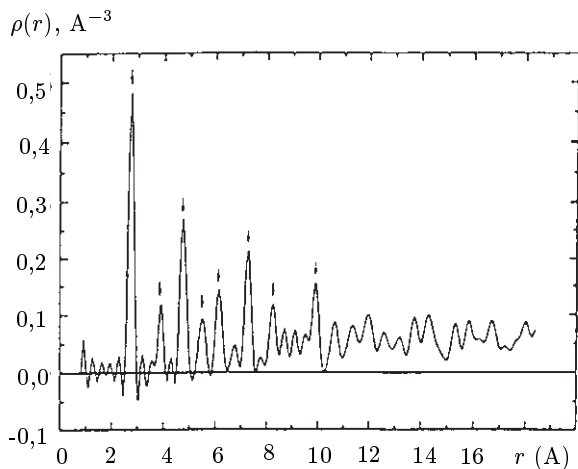


Рис. 4.2. Функция распределения атомной плотности для состаренного компактного нанокристаллического образца nc-Pd (стрелками показаны пики, соответствующие первым восьми координационным сферам) [25].

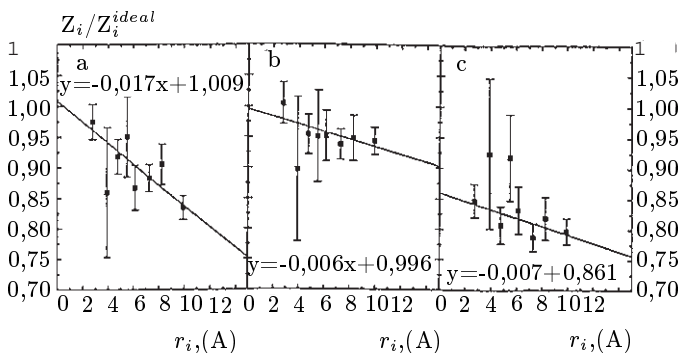


Рис. 4.3. Зависимость относительного координационного числа Z_i/Z_i^{ideal} в образцах nc-Pd от межатомного расстояния r_i [25]: а — образец nc-Pd после старения при комнатной температуре в течение ~ 4 месяцев; б — тот же самый состаренный образец после дополнительного отжига при 973 К; в — свежеприготовленный исходный образец nc-Pd.

месяцев. Функция распределения $\rho(r)$ была рассчитана [25] на основе экспериментальных данных по рентгеновской дифракции. Выполненный в [25] с помощью функции $\rho(r)$ анализ показал, что в образцах пс-Pd, состаренных при комнатной температуре в течение нескольких месяцев в тех же образцах, дополнительно отожженных при 973 К после старения, отношение Z_i/Z_i^{ideal} при $r = 0$, т.е. значение коэффициента x_l , в пределах ошибки равно единице (рис. 4.3а, 4.3б). В образцах пс-Pd,

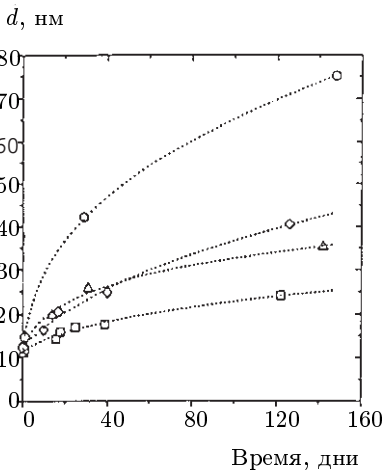


Рис. 4.4. Изменение размера зерен пс-Pd в результате старения при комнатной температуре [26].

исследованных не позже, чем через десять дней после компактирования, от 8 до 14 % атомов находилось не на узлах решетки (рис.4.3с) и степень ближнего порядка в их взаимном расположении была очень мала. Эти результаты показывают, что сразу после получения компактного образца границы зерен в пс-Pd находятся в неравновесном состоянии с малым ближним порядком; это состояние не стабильно даже при комнатной температуре и в течение 120–150 дней переходит в более упорядоченное состояние с одновременным увеличением размера кристаллитов от 12 до 25–80 нм (рис. 4.4) [26].

Результаты [25–27] показывают, что координационное число атомов, расположенных по границам раздела в состаренном пс-Pd, близко к таковому в обычном крупнозернистом поликристаллическом палладии.

Исследование [29] методом EXAFS ближнего порядка в нанокристаллическом компактированном пс-Pd и поликристаллическом крупнозернистом Pd показало идентичность функций радиального распределения атомной плотности $\rho(r)$. Координационное число для первой координационной сферы в свежеприготовленном и отожженном при 373 К образцах пс-Pd оказалось на 5–6 % ниже, чем для крупнозернистого палладия, что согласуется с данными [25] (см. рис. 4.3а, 4.3с). Согласно [29] пониженное координационное число первой координационной сферы пс-Pd

является следствием термодинамически неравновесного состояния образца и наличия в нем решеточных вакансий.

Изучение полученных в высоком вакууме компактных образцов нанокристаллического железа nc-Fe со средним размером кристаллитов 10 нм [30] обнаружило, что $95 \pm 5\%$ всех атомов расположено в узлах ОЦК решетки. В более ранней работе [22] авторы не нашли заметного ближнего порядка в расположении атомов на границах зерен nc-Fe . В [30] показано, что необычные результаты [22] связаны с окислением поверхности кристаллитов: в образцах nc-Fe , полученных в недостаточно высоком вакууме с остаточным кислородом, только $72 \pm 5\%$ атомов занимают узлы ОЦК решетки железа, большинство остальных атомов железа принадлежит аморфной оксидной фазе и лишь малая часть ($\sim 5\%$) атомов Fe расположена не на позициях кристаллической решетки.

Исследование ближнего порядка в нанокристаллическом компактированном кобальте nc-Co [31] со средним размером кристаллитов 7 нм показало, что образцы содержали примерно 70% неупорядоченной аморфной фазы и примерно 30% упорядоченной кристаллической фазы. Авторы [31] отметили, что неупорядоченная фаза, расположенная по границам зерен, не имеет специфических особенностей, которые присущи неупорядоченной газоподобной фазе. Относительное содержание неупорядоченной фазы в nc-Co , по-видимому, очень завышено, так как образцы nc-Co были частично окислены (об этом сообщают сами авторы); кроме того, при обработке экспериментальных спектров не учитывалось наличие дефектов решетки и свободных объемов.

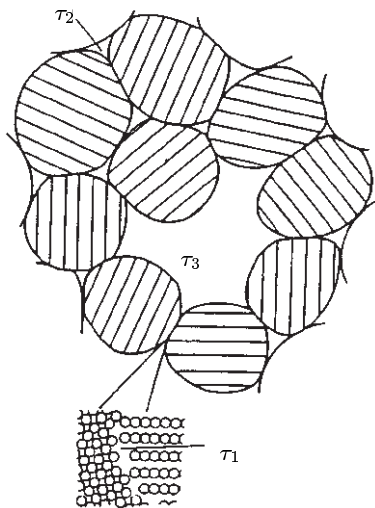


Рис. 4.5. Двумерная модель нанокристаллического материала с микроскопическими свободными объемами, обнаруженными методом аннигиляции позитронов [32]: вакансия в границе раздела (время жизни позитрона τ_1); вакансионный агломерат (нанопора) в тройном стыке кристаллитов (τ_2) и большая пора (τ_3) на месте отсутствующего кристаллита.

Действительно, границы раздела компактированных нанокристаллических материалов могут содержать три типа дефектов [32]: отдельные вакансии; вакансионные агломераты или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллитов; большие поры на месте отсутствующих кристаллитов (рис. 4.5). Эти дефекты являются структурными элементами границ раздела с пониженной плотностью.

Пренебрежение наличием свободных объемов приводит к заметным ошибкам при определении объемной доли границ раздела в нанокристаллических материалах. Изучение *nc-Pd* методом малоуглового рассеяния нейтронов [33] и последующая обработка экспериментальных данных без учета пористости привела к ошибочному заключению о том, что объемные доли кристаллитов и границ раздела в *nc-Pd* равны 0,3 и 0,7 соответственно; относительная плотность межкристаллитного вещества составляла, по оценке [33], всего 50 %. В более позднем исследовании *nc-Pd* с высокой степенью уплотнения [34] нашли, что плотность второй фазы понижается до нуля. Это означало, что рассеивающим объектом были поры, а не границы раздела с пониженной плотностью. Сопоставление данных [33,34] и собственных результатов привело авторов [26] к выводу о том, что малоугловое рассеяние может дать информацию о границах раздела за исключением свободных объемов.

Наиболее надежным методом изучения свободных объемов в нанокристаллических компактированных материалах является аннигиляция позитронов [32,35]. Для изучения особенностей структуры нанокристаллических материалов этот метод впервые был применен авторами [36], которые исследовали вакансии в наночастицах Ni ($d \sim 15$ нм), измеряя время жизни позитронов.

В бездефектных металлах позитроны аннигилируют из свободного состояния с характерным временем жизни $\tau_f \sim 100$ пс. Захват позитронов такими дефектами как вакансии, вакансионные скопления (нанопоры) или поры приводит к увеличению времени жизни позитронов; по величине времени жизни можно судить о типе дефекта (рис. 4.5). Время жизни позитрона тем больше, чем больше размер дефекта. Методом аннигиляции позитронов было обнаружено существование вакансий и нанопор в нанокристаллических металлах Al, Cu, Mo, Pd, Fe и Ni, в нанокристаллических кремнии Si и оксиде циркония ZrO₂ [32, 35, 37–41].

Результаты этих исследований показывают, что в спектрах

времени жизни позитронов обычно можно выделить две сильные и одну слабую составляющие с интенсивностями I_1 , I_2 и $I_3 = 1 - I_1 - I_2$, которым соответствуют времена жизни τ_1 , τ_2 и τ_3 (табл. 4.1). В нанокристаллических металлах время жизни τ_1 по величине близко к времени жизни позитронов τ_{1V} в решеточных моновакансиях крупнозернистых металлов, и поэтому τ_1 рассматривается как время жизни позитронов в вакансиях границ раздела. Размер этих вакансий соответствует одному-двум удаленным атомам. Принадлежность этих свободных объемов именно границам раздела, а не кристаллитам, доказывалось тем, что время жизни τ_1 наблюдается в нанокристаллических металлах даже после их отжига при температуре, которая выше температуры отжига решеточных моновакансий. Время жизни позитронов τ_2 характеризует аннигиляцию позитронов в трехмерных вакансионных агломератах (нанопорах), размер которых примерно соответствует 10 удаленным атомам.

Времена жизни позитронов τ_1 и τ_2 в субмикрокристаллических металлах Cu, Pd, Ni (табл. 4.1) по величине близки к значениям τ_1 и τ_2 для соответствующих нанокристаллических металлов. Однако для СМК металлов вклад второй составляющей I_2 в спектр времени жизни позитронов гораздо меньше, так как размер кристаллитов в СМК металлах больше, чем в нанокристаллических металлах.

Очень большое время жизни позитронов τ_3 соответствует аннигиляции позитронов в порах — больших свободных объемах, размер которых близок к размеру кристаллита.

Отжиг n-Pd при $700 > T > 400$ К приводит к увеличению среднего времени жизни позитронов $\bar{\tau}$ вследствие объединения отдельных свободных объемов и увеличения их размеров; этот процесс структурной релаксации границ раздела сопровождается ростом плотности вещества границ раздела. При более высоких температурах отжига происходит рост кристаллитов, и при $T > 1200$ К средний размер кристаллитов уже превышает длину пробега свободного позитрона, поэтому вклад свободных объемов границ раздела в аннигиляцию позитронов уменьшается, и время жизни $\bar{\tau}$ сокращается до величины, соответствующей времени жизни свободных позитронов τ_f в крупнозернистых металлах.

Изучение аннигиляции позитронов [32, 35, 37–41] в компактных нанокристаллических металлах и сплавах показало следующее:

1) время жизни позитронов в нанокристаллических металлах

Таблица 4.1. Времена жизни позитронов τ_1 , τ_2 , τ_3 в нанокристаллических материалах, полученных испарением и компактированием (1), распылением и компактированием (2) или интенсивной пластической деформацией (3), и среднее время жизни позитронов $\bar{\tau}$ в нанокристаллических сплавах, полученных кристаллизацией аморфных сплавов (4) [32, 35, 41–43]

Материал	Способ получения	d , нм	τ_1 , пс	τ_2 , пс	τ_3 , пс	I_1	I_2	$^* \tau_{1V}$, пс	$^* \tau_{2V}$, пс	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al	1	40	253 ± 4	412 ± 7	1970 ± 160	0,58	0,41	163 [40]	251 [40]	422 ($i = 13$)
Fe	1	10	161 ± 8	337 ± 6	900 ± 40	0,20	0,75	106 [40]	175 [40]	334 ($i = 10$)
Ni	1, 2	12	174 ± 1	363 ± 2	530 ± 70	0,28	0,72	94 [40]	180 [45]	376 ($i = 13$)
Cu	1	20	175 ± 10	299 ± 40	470 ± 50	0,43	0,44	112 [40]	179 [40]	—
Cu	2	14	182 ± 8	311 ± 13	600 ± 200	0,40	0,59	—	—	—
Pd	1	12	182 ± 5	347 ± 5	1080 ± 170	0,33	0,66	108 [46]	115 [41]	—
Pd (измерено в вакууме)	1	20	211	465	—	0,59	0,41	108 [46]	—	—
Pd (измерено после выдержки на воздухе)	1	20	186	365	—	0,47	0,53	108 [46]	—	—
Pd (компактирование под давлением 2 ГПа при 373 К)	1	29	161	316	—	0,40	0,60	108 [46]	—	—

Pd (размол в шаровой мельнице)	1	86	202	359	—	0,90	0,10	108 [46]	—	—
Pd	3	76	172	398	—	0,96	0,04	108 [46]	—	—
Mo	2	10	204 ± 9	345 ± 2	—	0,16	0,84	103 [40]	180 [40]	321 (<i>i</i> = 9)
Cu	3	≥ 100	171 ± 2	297 ± 9	—	0,83	0,17	—	—	—
Ni	3	200	161 ± 1	330 ± 9	—	0,88	0,12	—	—	—
Si	1	10	314 ± 35	422 ± 11	3300 ± 300	0,20	0,79	219 [47]	272 [47]	272 (<i>i</i> = 8) [48]
Pd ₃ Fe	2	9	170 ± 8	351 ± 3	—	0,16	0,84	108 (Pd) [46]	—	—
NiZr	2	20	189 ± 2	415 ± 6	—	0,79	0,21	142 [40]	—	—
ZrO ₂	2	10	199 ± 2	378 ± 1	14500 ± 600	0,31	—	175 [49]	—	—
Fe ₉₀ Zr ₁₀	4			158 ± 1			158 ± 1			145 ± 1
Сплав				$\bar{\tau}$, пс (нанокристаллический)			$\bar{\tau}$, пс (аморфный)			$\bar{\tau}$, пс (крупнозернистый)
Co ₃₃ Zr ₆₇	4			191 ± 1			187 ± 1			148 ± 1
Fe ₉₀ Zr ₁₀	4			158 ± 1			158 ± 1			145 ± 1
Fe _{73,5} Cu ₁ Nb ₃	4			145 ± 1			151 ± 1			114 (Fe ₃ Si)
Si _{1,3,5} B ₉										

* Для сравнения даны время жизни позитрона в свободном состоянии τ_f в бездефектном кристалле и времена жизни позитронов в решеточных моновакансиях τ_{1V} и в агломератах из *i* вакансий τ_{iV} ; *d* — размер кристаллита.

больше, чем время жизни τ_f свободных делокализованных позитронов; 2) доля позитронов, захваченных вакансиями, растет с увеличением давления, используемого для компактирования; это означает, что увеличение давления компактирования приводит к росту площади границ раздела; 3) позитроны захватываются моновакансиями, вакансионными комплексами, а также порами, по размеру близкими к кристаллитам; 4) свободные вакансионные объемы, захватывающие позитроны, принадлежат границам раздела, а не кристаллитам; 5) захват позитронов дислокациями кристаллитов маловероятен, так как пластическая деформация металлов приводит к меньшему изменению времени жизни позитронов, чем получение металлов в нанокристаллическом состоянии путем компактирования.

4.2. Особенности структуры субмикроструктурных металлов

В настоящее время ясно, что модель газоподобной структуры не соответствует реальному строению границ раздела в нанокристаллических материалах. Альтернативой ей является представление о неравновесных границах раздела, обладающих повышенной энергией из-за наличия дислокации непосредственно в границах раздела и нескомпенсированных дисклинаций в тройных стыках. Дальнедействующее поле напряжений неравновесных границ раздела характеризуется тензором деформации, компоненты которого внутри зерна пропорциональны $r^{-1/2}$ (r — расстояние до границы зерна). Следовательно, поле напряжений приводит к возникновению упругих искажений кристаллической решетки, величина которых максимальна вблизи границ раздела. Эта модель была предложена [50, 51, 52–55] при изучении СМК материалов, полученных различными методами интенсивной пластической деформации.

Электронная микроскопия показывает, что основной особенностью структуры СМК материалов является наличие произвольно разориентированных неравновесных границ зерен. Для неотожженных СМК металлов и сплавов характерно наличие на зернах (вдоль их границ) контуров экстинкции, свидетельствующих о больших упругих напряжениях [50, 51, 56–60]. Поскольку плотность дислокации внутри зерен заметно меньше, чем на границах раздела, то именно неравновесные границы раздела являются основным источником упругих напряжений. После отжига многие зерна полностью очищаются от дислокации, экстинкции

онные контуры исчезают и на границах раздела появляется полосчатый контраст, типичный для равновесного состояния. Последнее указывает, что произошла релаксация этих границ. Еще одним свидетельством наличия упругих напряжений в границах раздела являются экспериментально наблюдаемые локальные искажения решетки кристаллитов вблизи их границ [17]. Исследование СМК-Fe с помощью мессбауэровской спектроскопии [61] показало, что экспериментальный спектр является суперпозицией двух спектров, соответствующих двум различным состояниям атомов железа. Одно из них (состояние атомов Fe в кристаллитах) совпадает с состоянием атомов железа в обычном крупнозернистом α -Fe. Вторая составляющая экспериментального спектра отражает особое состояние атомов железа в границах раздела, хотя кристаллическая структура зерен и их границ была одинакова. Согласно [50, 51] различие параметров сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров СМК-Fe обусловлено более высокой динамической подвижностью атомов границ раздела.

О некотором сходстве микроструктуры нано- и субмикроструктурных материалов и, в частности, о наличии в них свободных объемов одинакового типа свидетельствуют результаты, полученные методом аннигиляции позитронов [43] (см. табл. 4.1).

В процессе отжига субмикроструктурных материалов наряду с релаксацией границ раздела происходит рост зерен, причем резкое скачкообразное изменение свойств СМК-металлов наблюдается после отжига в той же области температур, при которой начинается рост зерен. Подтверждением этого являются результаты изучения эволюции микроструктуры и свойств СМК-Ni и субмикроструктурного сплава Ni₃Al [62]. СМК-никель со средним размером зерен около 100 нм был получен с помощью интенсивной пластической деформации, осуществленной методом кручения под давлением. Увеличение температуры отжига СМК-Ni до 450 К сопровождалось медленным понижением остаточного электросопротивления $\rho_{4,2}$ и микротвердости H_V при почти неизменном размере кристаллитов (рис.4.6). Отжиг при температуре 500–525 К приводил к резкому падению величины электросопротивления и микротвердости вследствие начала быстрого роста зерен. При дальнейшем повышении температуры отжига продолжается слабый рост зерен СМК-Ni и наблюдаются незначительные изменения электросопротивления и микротвердости. Согласно [62], изменения электросопротивления

и микротвердости в зависимости от температуры отжига непосредственно связаны с увеличением размера зерен и сравнительно слабо коррелируют с внутренними напряжениями.

Модель границ зерна [52–55, 63–65], учитывающая наличие дислокации и дисклинаций, позволяет количественно оценить

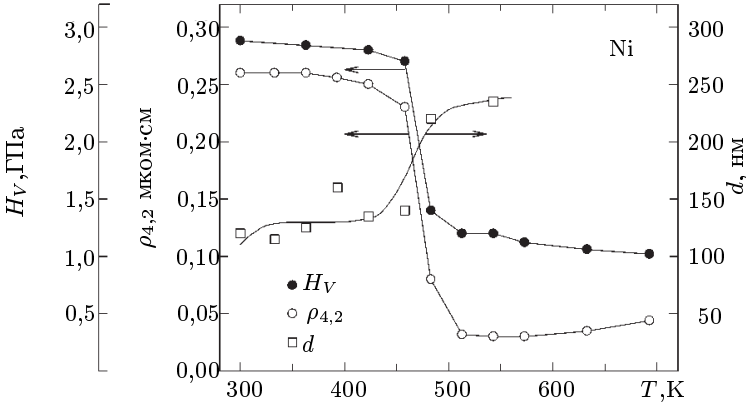


Рис. 4.6. Эволюция остаточного электросопротивления $\rho_{4,2}$, микротвердости H_V и размера зерен СМК-Ni в зависимости от температуры отжига T [62].

величину создаваемых напряжений и избыточной энергии границ раздела, а также изменение объема кристалла, обусловленное избыточной упругой энергией. Согласно [53] среднеквадратическое напряжение ε_{disl} , возникающее в границе раздела, представляющей собой неупорядоченную сетку дислокации, и отнесенное к единице площади границы раздела, равно

$$\varepsilon_{disl} \approx 0,23b[(\rho/d) \lg(R/2b)]^{1/2} \approx 0,13b[\rho_V \lg(R/2b)]^{1/2}. \quad (4.2)$$

Обусловленная наружными дислокациями избыточная энергия $\gamma_{ex,disl}$, приходящаяся на единицу площади границы раздела, равна

$$\gamma_{ex,disl} = Gb^2\rho \lg(R/2b)/[4\pi(1-\nu)]. \quad (4.3)$$

В выражениях (4.2), (4.3) b — вектор Бюргерса дислокаций; d — размер зерна в нанокристалле; ρ и $\rho_V \approx 3\rho/d$ — линейная и объемная плотности дислокаций; R — размер зерна в обычном поликристалле; G — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона.

Большие внутренние напряжения приводят к изменению объема СМК материала:

$$\Delta V/V \approx 0, 13b^2 \rho_V \lg(R/2b). \quad (4.4)$$

Аналогичные уравнения для системы дисклинаций, образующейся на стыке нескольких зерен, получены в двумерной модели поликристалла с квадратными зёрнами [63]:

$$\varepsilon_{discl} \approx 0, 1 \langle \Omega^2 \rangle^{1/2}, \gamma_{ex,discl} = G \langle \Omega^2 \rangle d \lg 2/[16\pi(1-\nu)], \quad (4.5)$$

где $\langle \Omega^2 \rangle$ — среднеквадратическая мощность дисклинаций.

Согласно [66] дисклинации имеют мощность $1-2^\circ$, откуда $\langle \Omega^2 \rangle^{1/2} \approx 0, 03$. Объемная плотность дислокации ρ_V в СМК материалах составляет $3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [49]. С учетом этого численные оценки дают следующие величины: для СМК алюминия Al с размером зерен 100 нм $\gamma_{ex,disl} \approx 0, 3 \text{ Дж/м}^2$ и $\gamma_{ex,discl} \approx 0, 06 \text{ Дж/м}^2$. Увеличение объема, обусловленное наличием дислокации, составило $\Delta V/V \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Поскольку изменение объема пропорционально упругой энергии, и $\gamma_{ex,discl}$ в пять раз меньше $\gamma_{ex,disl}$, то увеличение объема, обусловленное наличием дисклинаций, будет $\sim 0, 8 \cdot 10^{-4}$. Полное увеличение объема СМК-Al составляет $\Delta V/V \approx 4, 8 \cdot 10^{-4}$. Это вдвое меньше экспериментальной величины $\Delta V/V \approx 9 \cdot 10^{-4}$ [67]. По-видимому, дополнительное увеличение объема связано с образованием вакансий в процессе деформации. Для СМК меди с размером зерен $d = 200 \text{ нм}$ при $\rho_V \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и $\langle \Delta^2 \rangle^{1/2} \approx 0, 03$, оценка с помощью уравнений (4.2)–(4.5) дает $\varepsilon_{disl} \approx 7, 5 \cdot 10^{-3}$, $\varepsilon_{discl} \approx 3 \cdot 10^{-3}$, полное внутреннее упругое напряжение $\varepsilon = (\varepsilon_{disl}^2 + \varepsilon_{discl}^2)^{1/2} \approx 8 \cdot 10^{-3}$, $\gamma_{ex,disl} \approx 0, 41 \text{ Дж/м}^2$, $\gamma_{ex,discl} \approx 0, 09 \text{ Дж/м}^2$ и $\gamma_{ex} = \gamma_{ex,disl} + \gamma_{ex,discl} \approx 0, 5 \text{ Дж/м}^2$. Полученная величина ε согласуется с результатами [54] по определению величины внутренних напряжений в СМК меди методом рентгеновской дифракции.

Модель [55, 63, 64] предусматривает важную роль дисклинаций, образующихся в тройных стыках зерен. Особый интерес представляют расщепляющиеся дисклинации [64, 65]. Расщепление дисклинаций в тройных стыках уменьшает упругую энергию системы. Такое расщепление на дисклинации меньшей мощности может быть объемным (рис. 4.7b); в этом случае происходит локальная аморфизация области тройного стыка. Другим вариантом является расщепление дисклинаций на три ряда менее



мощных дисклинаций, расположенных по границам соседних зерен (рис.4.7с). Возможно и линейное расщепление дисклинации на ряд дисклинаций меньшей мощности, расположенных вдоль границы зерна (рис. 4.7е). Согласно [64, 65] понижение упругой энергии исходной зернограничной дисклинации тем больше, чем

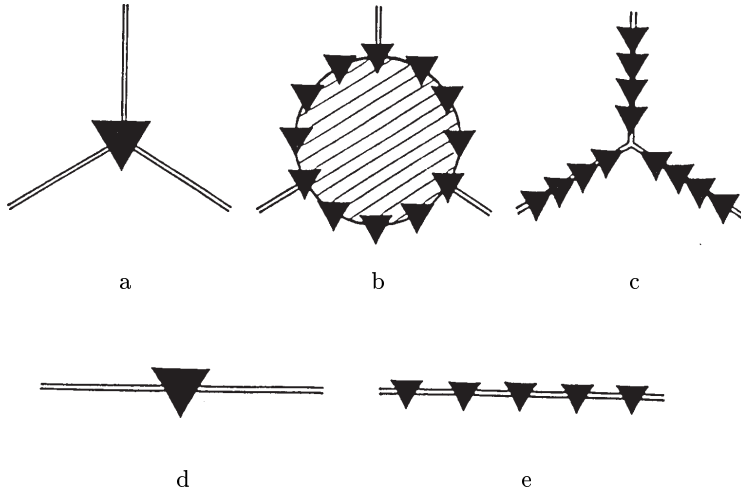


Рис. 4.7. Расщепление дисклинаций, расположенных в тройном стыке (а) и на границе раздела (d) кристаллитов [64]: (b) — расщепление исходной дисклинации на ансамбль дисклинаций меньшей мощности с образованием в тройном стыке области локальной аморфизации; (с) — расщепление исходной дисклинации на три ряда дисклинаций меньшей мощности, расположенных вдоль границ кристаллитов; (е) — линейное расщепление дисклинаций границы раздела.

больше число образующихся новых дисклинаций. В случае линейного расщепления наибольшее понижение упругой энергии достигается при образовании двух дисклинаций, расположенных на максимальном допустимом расстоянии друг от друга, т.е. на расстоянии, равном длине границы зерна. Расщепление дисклинаций в границах раздела нанокристаллических материалов является эффективным каналом релаксации упругой энергии, оно сопровождается изменением структуры границ раздела (появлением дефектов упаковки), уменьшает вероятность зарождения микротрещин вблизи границы раздела и стимулирует зернограничную диффузию.

В целом из результатов экспериментального и теоретического изучения границ раздела следует, что наличие дальнего действия упругих напряжений является (наряду с малым размером зерен и большой протяженностью границ раздела) основной особенностью нанокристаллических материалов.

Представления о микроструктуре нанокристаллических материалов во многом базируются на результатах рентгеновского изучения параметров решетки, внутренних напряжений, атомных смещений. По сравнению с крупнозернистыми материалами рентгенограммы нанокристаллических материалов отличаются большей шириной дифракционных отражений, некоторым изменением их формы, а также смещением их положения. Уширение дифракционных отражений обусловлено малым размером зерен и микродеформациями (дефектами упаковки) кристаллической решетки; форма и интенсивность отражений зависят от величины атомных смещений; смещение отражений свидетельствует об изменении параметров решетки. Важные сведения об особенностях структуры дает фон, являющийся результатом теплового диффузного рассеяния, отсутствия порядка в расположении атомов при аморфизации вещества и диффузного рассеяния твердым раствором. Тепловое диффузное рассеяние вызывает монотонный рост интенсивности фона с ростом угла отражения Θ , а отсутствие порядка в расположении атомов — монотонное убывание фона. Наличие ближнего порядка типа упорядочения или расслоения приводит к периодическим изменениям интенсивности фона [68]. Судя по экспериментальным данным, уменьшение размера зерен нанокристаллических материалов может приводить как к уменьшению [69–72], так и к увеличению [72–74] параметров решетки. Более вероятным кажется уменьшение параметра решетки, которое может наблюдаться при размере кристаллитов менее 10 нм вследствие их сжатия. Наблюдаемое увеличение параметра решетки скорее всего является следствием адсорбции и растворения примесей поверхностью кристаллитов, как и в случае изолированных наночастиц (см. раздел 3.2).

Уширение дифракционных отражений наблюдается на всех нанокристаллических материалах. Уширение β_s , связанное с малым размером d кристаллитов, описывается формулой

$$\beta_s(2\Theta) = k\lambda/d \cos \Theta, \quad (4.6)$$

где $k \approx 1$ — форм-фактор кристаллита. Деформационное уширение β_d , обусловленное дефектами упаковки, рассчитывается



по формуле

$$\beta_d(2\Theta) = 2A\langle\epsilon^2\rangle^{1/2} \operatorname{tg} \Theta, \quad (4.7)$$

где A — постоянная, примерно равная единице при равномерном распределении дислокации в кристаллите; в (4.7) и (4.8) уширение β выражается в радианах.

Благодаря различной зависимости размерного и деформационного уширения от порядка отражения можно разделить эти вклады, используя пары дифракционных отражений (hkl) , отличающиеся только порядком отражения, и формулу

$$\beta \approx 0,5[\beta_s + (\beta_s^2 + \beta_d^2)^{1/2}], \quad (4.8)$$

где β — полное уширение дифракционного отражения; при разделении полагают, что β_s не зависит от индекса ℓ . Разделение размерного и деформационного уширения отражений показывает, что среднеквадратическая деформация в нанокристаллических Al, Ru, Pd, Cu, AlRu [23, 70, 75, 76] составляет 1–3 % и заметно выше аналогичной величины в крупнозернистых металлах. Более подробный анализ результатов рентгеновских дифракционных исследований нанокристаллических материалов можно найти в [77].

Представляет интерес моделирование рентгеновской дифракционной картины нанокристаллических материалов [78–81] с учетом размера зерна, искажений кристаллической решетки, толщины и структуры границ раздела. Моделирование было выполнено с применением кинематической теории рассеяния рентгеновского излучения. Рассматривался поликристалл, содержащий 361 кубический кристаллит; длина ребра кристаллита была равна Na (a — период элементарной ячейки). Размеры кристаллита варьировались изменением числа N . При расчете атомных смещений предполагалось, что все атомы внешнего слоя кристаллитов смещены из позиций идеальной решетки случайным образом и величина смещений меняется от 0 до $0,5b$ ($b = a/\sqrt{2}$) — вектор Бюргерса).

Расчеты [78, 79] показали, что атомные смещения на поверхности кристаллитов приводят только к снижению интенсивности дифракционных отражений, но не влияют на их форму, ширину и положение. Влияние дальнедействующего поля упругих напряжений на параметры дифракционного отражения моделировалось изменением линейной плотности дислокации ρ границ раздела. Увеличение плотности дислокации от 0 до $0,1$ и $1,0 \text{ nm}^{-1}$

привело к уширению отражения и его смещению в область больших углов Θ . При $\rho = 0,1 \text{ нм}^{-1}$ размерный эффект уширения является преобладающим, если размер кристаллитов меньше, чем 30 периодов элементарной ячейки ($d < 30a$). В случае более крупных кристаллитов, основной вклад в уширение дифракционных отражений дают упругие искажения решетки кристаллита, обусловленные дислокациями границ раздела. Из этого следует, что влияние упругих напряжений границ раздела на микроструктуру нанокристаллических материалов понижается при уменьшении размера кристаллитов.

Глава 5

Влияние размера зерен и границ раздела на свойства компактных наноматериалов

Для теоретического осмысления экспериментальных результатов, полученных на компактных наноматериалах, нужно уметь разделять поверхностные (связанные с границами раздела) и объемные (связанные с размером частиц) эффекты. Эта задача далека от полного решения, так как в настоящее время изучение компактных наноматериалов все еще находится на этапе накопления экспериментальных результатов. По этой причине уровень теоретического понимания строения и свойств компактных нанокристаллических материалов заметно ниже по сравнению с изолированными наночастицами. Анализу свойств компактных наноматериалов в зависимости от размера зерен и состояния межзеренных границ посвящен обзор [1].

5.1. Аномалии механического поведения

Среди свойств нанокристаллических материалов в первую очередь необходимо отметить необычайно высокую твердость. Твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела, например, алмаза. При измерении твердости по методу Виккерса эффекты, связанные с различием упругих свойств материалов, практически исключаются, так как размер отпечатка измеряется после снятия напряжения, т.е. в отсутствие упругого нагружения. Экспериментально измеренные величины твердости подвержены влиянию таких побочных факторов, как неидеальность поверхности материала, отклонение от перпендикулярности поверхности материала и оси индентора, неправильный выбор времени нагружения и массы нагрузки, а также наличие в материале пор и свободных объемов, однако в основном твер-



дость материала определяется пределом текучести σ_y . Размер зерен оказывает заметное влияние на микротвердость; этот эффект хорошо изучен на металлах, сплавах и керамике с размером зерен d более 1 мкм. Согласно закону Холла–Петча [2,3]

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (5.1)$$

где σ_0 — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокации; k_y — постоянная. При температуре $T/T_m < 0,4-0,5$ (T_m — температура плавления) твердость H_V (микротвердость по Виккерсу) связана с пределом текучести σ_y эмпирическим соотношением $H_V/\sigma_y \approx 3$ [4]. Отсюда следует размерная зависимость твердости

$$H_V \approx H_0 + k d^{-1/2}, \quad (5.2)$$

где H_0 и k — постоянные.

Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то согласно [5], при небольшой температуре T/T_m , скорость деформации $d\varepsilon/dt$ равна

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = B\sigma\Omega\delta D/k_B T d^3, \quad (5.3)$$

где B — коэффициент пропорциональности; σ — приложенное напряжение; Ω — атомный объем; δ — толщина границы зерна; D — коэффициент зернограницной диффузии.

Из уравнений (5.1)–(5.3) следует, что уменьшение размера зерен должно приводить к заметному изменению механических свойств. В частности, уравнения (5.1), (5.2) предсказывают упрочнение материала при уменьшении d . Вместе с тем из (5.3) следует, что при нанометровом размере зерен диффузионное скольжение приобретает важную роль даже при комнатной температуре, заметно увеличивая скорость деформации. Таким образом, влияние размера зерен на прочностные свойства нанокристаллического материала неоднозначно и зависит от отношения между изменениями предела текучести и скорости деформации. Кроме этого нужно учитывать возможное увеличение коэффициента зернограницной диффузии D при уменьшении размера зерен.

При 300 К микротвердость нанокристаллических материалов в 2–7 раз выше, чем H_V крупнозернистых материалов.



Литературные данные по размерной зависимости микротвердости нанокристаллических материалов достаточно противоречивы. Впервые влияние размера зерен на микротвердость нанокристаллических металлов (меди Cu и палладия Pd) было исследовано в [6]. Размер зерен Cu и Pd изменяли с помощью отжига. Было установлено, что уменьшение зерен крупнозернистой меди от $25 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$ нм сопровождается ростом микротвердости. Микротвердость нанокристаллической меди n-Cu ($d \sim 16$ нм) была примерно в 2,5 раза больше, чем меди с размером зерна $5 \cdot 10^3$ нм, однако при уменьшении зерен n-Cu от

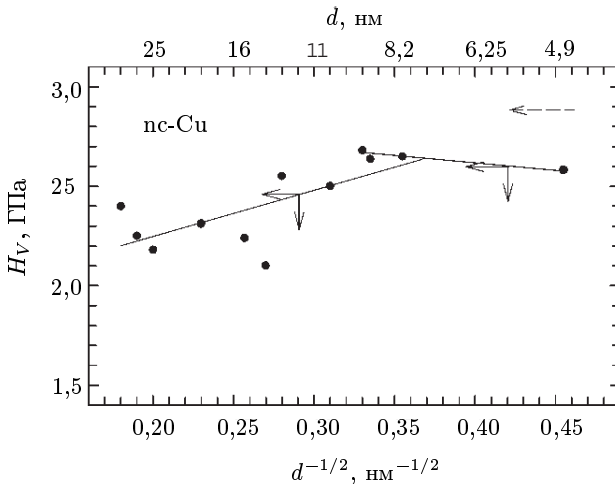


Рис. 5.1. Зависимость микротвердости H_V компактной нанокристаллической меди n-Cu от $d^{-1/2}$ (d — размер зерна) [15]: рост зерен n-Cu достигался увеличением времени отжига при 423 К (пунктирная стрелка указывает направление увеличения продолжительности отжига).

16 до 8 нм H_V понижалась на ~ 25 %. Понижение H_V наблюдалось и при уменьшении зерен n-Pd от 13 до 7 нм. Снижение микротвердости n-Cu и n-Pd было объяснено [6] существенно более высокой (по сравнению с крупнозернистыми металлами) скоростью деформации $d\varepsilon/dt$.

Снижение H_V нанокристаллических сплавов Ni-P, TiAlNb, TiAl, NbAl₃ при уменьшении зерен от 60–100 до 6–10 нм обнаружено в [7–10]. Этот эффект, по мнению авторов, вызван ростом вклада диффузионной подвижности в процесс деформации при уменьшении d .

Рост H_V при уменьшении зерен n-Cu, n-Fe, n-Ni наблюдали [11–14]. Интересный факт был отмечен в [15]: рост или снижение

H_V зависят от того, каким методом изменяли размер зерна. Рост H_V при уменьшении d (точнее — пропорциональная зависимость H_V от $d^{-1/2}$ согласно закону Холла–Петча (5.2)) наблюдается, когда измерения проводят на разных образцах, отличающихся размером зерен. Рост твердости H_V при увеличении d до некоторого значения, а затем снижение H_V наблюдаются, как правило, при измерении H_V на одном и том же образце, размер зерна в котором растет в процессе отжига. Например, первоначальный отжиг при 569 К компактированного n-Pd в течение 60–90 минут приводил к росту зерен и увеличению твердости на 7–11 %; более продолжительный отжиг, приводящий к дальнейшему росту зерен, сопровождался понижением твердости. Микротвердость компактированной n-Cu увеличивалась на 4–5 % в течение первых 20–30 минут отжига при 423 К, а затем понижалась (рис. 5.1) [15].

Результаты измерений твердости нанокристаллических металлов Ag, Cu, Pd, Se, Fe, Ni на разных образцах одного металла, имеющих разный размер зерна, были обобщены [16]. Согласно [16], если несколько независимо полученных образцов нанокристаллического металла имеют зерна разного размера, то твердость таких образцов увеличивается при уменьшении d до 4–6 нм; зависимость H_V от $d^{-1/2}$ подчиняется закону Холла–Петча (5.2). Твердость интерметаллидов и сплавов, в которых размер зерна изменяли отжигом, зависит от d более сложным образом: сначала увеличение d приводит к росту H_V , а затем к уменьшению [16]. Иначе говоря, в случае роста зерен вследствие отжига зависимость Холла–Петча (уменьшение H_V при увеличении d) выполняется только при $d > 12$ –20 нм.

По мнению [17] наблюдаемое в области малых значений d понижение твердости нанокристаллических материалов может быть следствием того, что объемная доля тройных стыков становится больше объемной доли границ зерен.

Согласно [16, 18], противоречивость экспериментальных данных по размерной зависимости твердости наноматериалов может быть следствием разной структуры границ раздела. В связи с этим представляют интерес результаты изучения микротвердости СМК сплавов $Al_{98,5}Mg_{1,5}$ [19, 20]. Они показали, что даже при неизменном размере зерна ($d \sim 150$ нм) уменьшение степени неравновесности границ раздела, достигаемое с помощью отжига, заметно влияет на величину микротвердости. По данным электронной микроскопии последовательный отжиг СМК сплава $Al_{98,5}Mg_{1,5}$ ($d \sim 150$ нм) при 400 К приводил к

релаксации границ зерен и их постепенному переходу в равновесное состояние, хотя размер зерен не менялся. Релаксация границ зерен вследствие отжига сопровождалась снижением микротвердости от 1,7 до 1,4 ГПа.

Неоднозначное выполнение закона Холла–Петча наблюдается и для нанокристаллических сплавов, полученных кристаллизацией аморфных сплавов Fe-Si-B, Fe-Co-Si-B, Fe-Cu-Nb-Si-B, Pd-Cu-Si. Кристаллизация этих аморфных сплавов приводит к выделению мелкодисперсных фаз с размером зерна несколько нанометров. Так, в сплавах Fe-Si-B в аморфной фазе выделяют-

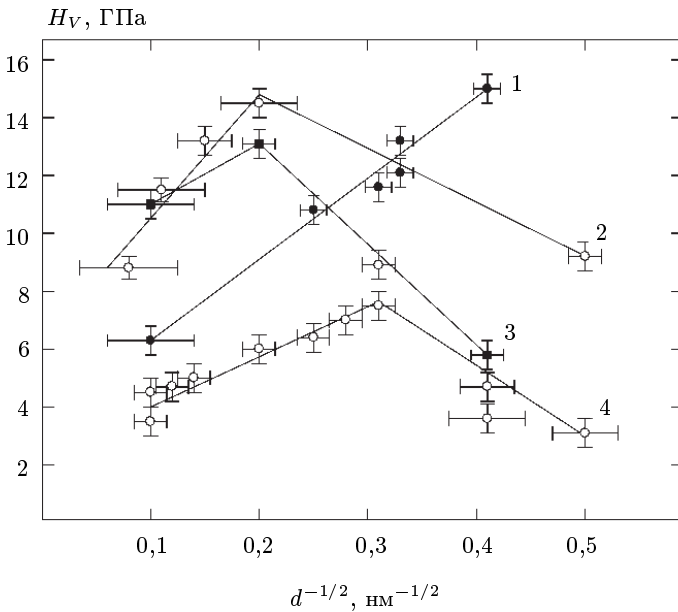


Рис. 5.2. Зависимость микротвердости H_V от размера зерен d дисперсных фаз, выделяющихся в нанокристаллических сплавах, получаемых кристаллизацией аморфных сплавов: 1 — $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$; 2 — $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$; 3 — $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$; 4 — $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_7\text{Si}_{12}$ [27].

ся зерна ОЦК фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ и борида Fe_2B . В богатых кобальтом сплавах Fe-Co-Si-B в аморфной фазе могут выделяться α - и β -Co, Co_2Si , Co_2B (или $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$) и $\alpha\text{-Fe}$ [21, 22]. В нанокристаллических сплавах Fe-Cu-Nb-Si-B в аморфной матрице распределены частицы основной дисперсной ОЦК фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ размером 5–15 нм и кластеры меди [23–25]. В нанокристаллических сплавах Pd-Cu-Si обнаруживаются частицы Pd, Pd_5Si и

Pd_9Si_2 размером от 5 до 30 нм [26, 27]. Фазовый состав сплавов и размер зерен дисперсных фаз зависят от условий термической и (или) деформационной обработки.

В работе [27] была изучена зависимость микротвердости этих нанокристаллических сплавов от размера зерен выделяющихся дисперсных фаз. Изменение размера зерен достигалось, в основном, изменением температуры отжига. Полученные в [27] зависимости микротвердости H_V нанокристаллических сплавов от $d^{-1/2}$ (d — размер частицы нанокристаллической дисперсной фазы) показаны на рис. 5.2. Как видно, зависимость Холла-Петча справедлива для всех изученных в [27] сплавов при размерах d от примерно 10 до приблизительно 100 нм и более. При размере зерна $d < 10$ нм закон Холла-Петча выполняется только для сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Для остальных сплавов уменьшение размера зерен примерно от 10 нм до примерно 4 нм сопровождается снижением микротвердости. Заметим, что для обсуждаемых нанокристаллических сплавов (за исключением сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$) зависимость микротвердости от размера зерна, изменяемого с помощью отжига, имеет такой же вид, как в [15,16].

Контроль структуры нанокристаллических и квазинанокристаллических материалов, полученных кристаллизацией аморфных сплавов, является эффективным средством достижения высокой прочности на растяжение в сочетании с хорошей ковкостью. В разделе 2.3 были кратко рассмотрены особенности структуры быстро затвердевающих аморфных алюминиевых сплавов Al-Cr-Ge-Co в связи с их высокой прочностью на растяжение σ_f . Высокая прочность этих сплавов была обусловлена выделением в аморфной фазе икосаэдрических наночастиц, покрытых слоем алюминия. В [28] были изучены структура и прочностные свойства аморфных сплавов системы Al-V-Fe, отличающихся большим объемным содержанием наноразмерных аморфных частиц. Аморфные сплавы $\text{Al}_{98-x}\text{V}_x\text{Fe}_2$ и $\text{Al}_{96-x}\text{V}_4\text{Fe}_x$ в виде ленты были получены методом спиннингования при температуре от 1373 до 1423 К со скоростью 40 м/с. Быстро отвержденные сплавы Al_{96}V_4 , $\text{Al}_{95}\text{V}_3\text{Fe}_2$ и $\text{Al}_{93}\text{V}_5\text{Fe}_2$ содержали только ГЦК фазу, богатую Al, и икосаэдрическую фазу. В отличие от них структура закаленных сплавов $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ представляет собой двухфазную смесь равномерно распределенных фазовых нанобластей размером порядка 7 нм для богатой алюминием ГЦК фазы и примерно 10 нм для аморфной фазы. Объемные доли аморфной и ГЦК фаз в этих сплавах составляют

приблизительно 60 % и примерно 40 %. Частицы аморфной фазы находятся в окружении ГЦК фазы, однако явная граница между фазами отсутствует. Аморфная фаза имеет состав $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$, а обогащенная алюминием ГЦК фаза — $\text{Al}_{93}\text{V}_5\text{Fe}_2$. Близость составов фаз указывает на то, что перераспределение элементов между ними подавляется при быстром затвердевании. Исследование зависимостей прочности на растяжение σ_f и микротвердости H_V от состава быстро закаленных сплавов $\text{Al}_{98-x}\text{V}_x\text{Fe}_2$ и $\text{Al}_{96-x}\text{V}_4\text{Fe}_x$ [28] показало, что наивысшие значения $\sigma_f = 1350\text{--}1400$ МПа и $H_V = 0,47\text{--}0,48$ ГПа соответствуют сплаву $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$. Сопоставление структуры сплавов разного состава и их механических свойств дало основание авторам [28] считать, что переход от икосаэдрической к аморфной фазе увеличивает σ_f и H_V . Это означает, что наночастицы аморфной фазы действуют как упрочняющая фаза. Более того, имеется тенденция к увеличению σ_f при уменьшении расстояния между частицами и увеличении объемной доли упрочняющих аморфных наночастиц. Дифференциальный термический и высокотемпературный рентгеновский анализы закаленных сплавов $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ показали, что кристаллизация аморфной фазы начинается при температуре 580 К и по мере нагрева протекает как переход "аморфная фаза" — "икосаэдрическая фаза" — $\text{Al} + \text{Al}_{11}\text{V}$.

Таким образом, исследования [21–28] показали, что структура аморфных сплавов (металлических стекол) непосредственно после получения и, тем более, после кристаллизации характеризуется наличием нанобластей, соответствующим различным фазам, т.е. их структура имеет нанонеоднородное строение.

Значительный интерес представляют сплавы на основе Fe и Ni, содержащие Al, Ti, Cr, V, Mo, Co и W в разных сочетаниях, а также от 5 до 12 ат. % В и от 0 до 7,5 ат.% С, Р и Si, способствующих образованию стеклообразного (аморфного) состояния прессованием. [29–31]. Аморфные ленты этих сплавов получают спиннингом, а затем ленты консолидируют экструзией или горячим изостатическим прессованием. Во время процесса консолидации сплавы полностью кристаллизуются с образованием нанокристаллической структуры. Например, сплавы $\text{Ni}_{59}\text{Mo}_{29}\text{V}_{12}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Mo}_{23}\text{Fe}_{10}\text{V}_{11}$ имеют матрицу на основе Ni, в которой равномерно распределены тонкодисперсные частицы интерметаллидов Ni_2Mo и Ni_4Mo и крупные (0,5–2,0 мкм) боридные частицы NiMoB_2 . Эти сплавы имеют повышенную вязкость разрушения и более высокую твердость, чем режущие стали,

особенно при температуре $T > 600$ К. Микроструктура и свойства этих сплавов существенно зависят от условий получения объемного компактного материала. Старение сплавов также увеличивает их твердость. Наноструктура сплавов $Ni_{81}Si_{10}B_9$ подобна наноструктуре сплавов на основе Al: в аморфной металлической матрице равномерно распределены наночастицы Ni размером 10–20 нм [32]. Нанокристаллические сплавы Ni-Si-B являются более прочными, чем полностью аморфные сплавы того же состава.

Измерения H_V наноматериалов при 300 К после отжига при некоторой температуре T используются для определения температур релаксации. Влияние температуры отжига на H_V и структуру СМК-Cu со средним размером зерен 200–300 нм изучали в работе [33], субмикроструктурную медь с размером зерен 130–160 нм исследовали авторы [34–36]. Микротвердость исходной и СМК меди, изученной в [34–36], была 1,2 и 1,4 ГПа соответственно. Отжиг при $T < 400$ К не привел к заметному изменению структуры и H_V . Скачкообразное падение микротвердости СМК-Cu в 2–3 раза произошло после отжига при 425–450 К (рис. 5.3) и было связано с ростом зерен, снятием внутренних напряжений и снижением плотности дислокации, т.е. с необратимым переходом из субмикроструктурного в крупнозернистое состояние.

Микротвердость СМК-Pd со средним размером зерен 150 нм, полученного методом кручения под квазигидростатическим давлением, равна 2,1 ГПа [36–39]. Отжиг привел к снижению микротвердости СМК-Pd, причем ее резкое падение началось после отжига при 475 К (рис. 5.4). Скачкообразное уменьшение H_V почти в 3 раза после отжига при 475–600 К связано, как показало электронно-микроскопическое исследование, с ростом зерен и частичным отжигом дислокации.

Отжиг образцов пс-Ag ($d \approx 10$ нм), полученных компактированием нанокластеров, сопровождался постепенным снижением

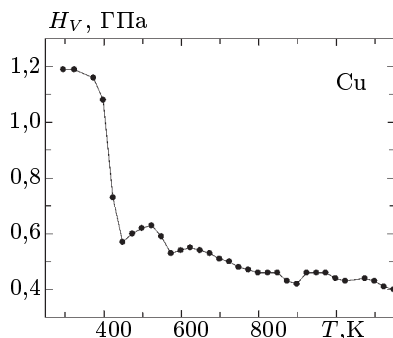


Рис. 5.3. Зависимость микротвердости СМК-Cu, измеренной при 300 К, от температуры отжига T [35].

микротвердости от 1,5 до 0,3–0,5 ГПа; скачкообразного падения H_V не наблюдалось [40]. Снижение H_V и рост зерен начинались после отжига при 370 К. В отличие от пс-Ag, отжиг образцов нанокристаллического оксида пс-MgO ($d \approx 10$ нм) вплоть до температуры 870 К не сопровождался изменением микротвердости, составлявшей $2,5 \pm 0,2$ ГПа при 870 К [41]. Разное поведение микротвердости нанокристаллических металла (пс-Ag)

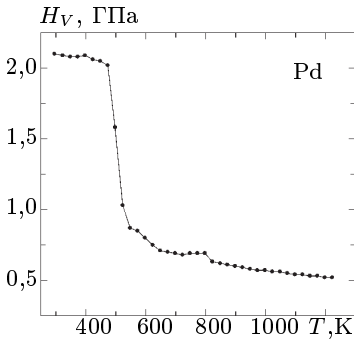


Рис. 5.4. Зависимость микротвердости СМК-Pd, измеренной при 300 К, от температуры отжига T [38].

и керамики (пс-MgO) в результате отжига (рис. 5.5) указывает на более высокую структурную устойчивость нанокристаллической керамики и сохранение в ней неизменного размера зерен вплоть до температур 800–900 К. Интересно, что отжиг пс-MgO при $870 < T < 1070$ К привел к увеличению микротвердости примерно на 30 %.

Измерение микротвердости применяется как метод аттестации нанокомпозитов. В [42] промышленные порошки Cu и Fe размалывались в шаровой мельнице. Размол в среде аргона в течение 12–20 часов позволил получить порошковую смесь $Cu_{1-x}Fe_x$ со средним размером зерен 10–20 нм. Нанопорошок был подвергнут предварительному холодному прессованию, а затем горячему прессованию под давлением 0,64 ГПа; температура горячего прессования менялась от 723 до 773 К. В результате удалось получить нанокомпозит $Cu_{1-x}Fe_x$ ($0,15 \leq x \leq 1,0$) с равномерным распределением зерен Fe и Cu, имеющих размер 25–30 и 45–30 нм соответственно. Микротвердость пс-Cu и пс-Fe была в 4 раза выше микротвердости крупнозернистых Cu и Fe. Микротвердость нанокомпозита $Cu_{1-x}Fe_x$ во всем интервале составов была на 40–50 % выше, чем ожидаемая аддитивная микротвердость H_V механической смеси. Наибольшее увеличение H_V наблюдалось для нанокомпозита с 70 % Fe. Аналогичное повышение H_V наблюдали в нанокомпозитах Cu-W и Cu-Nb [43, 44]. Согласно [42] рост H_V в нанокомпозите Cu-Fe обусловлен формированием границ раздела с повышенной плотностью дислокаций, так как Cu и Fe имеют разные (ГЦК и ОЦК) структуры.

Измерение скоростей продольных и поперечных ультразвуковых колебаний в СМК-Си в зависимости от температуры отжига позволило оценить величину модуля упругости E и модуля сдвига G [45]. Размер зерен СМК-Си до отжига составлял 200–400 нм. Отжиг проводили в интервале температур 373–623 К с шагом 25–50 К с выдержкой в течение 1 часа при каждой температуре. Значения E и G исходной СМК-Си были на 10–15 % меньше в сравнении с крупнозернистой медью. Ранее пониженная на ~ 30 % величина упругих модулей была обнаружена в нанокристаллическом пс-Pd [11, 46]. При температуре отжига 423–456 К наблюдалось скачкообразное увеличение E и G (рис. 5.6). Наблюдаемые изменения упругих модулей авторы [45] объяснили изменением структурного состояния границ зерен: в образцах СМК-Си с размером зерен ~ 200 нм границы зерен были неравновесными и обладали избыточной энергией. Отжиг при $T \leq 423$ К привел к релаксации границ зерен. В [47, 48] на основе данных [45] были оценены упругие модули границ зерен. Для границы толщиной 1 нм в равновесном состоянии $E_{gb}^{eq} = 0,16E$ и $G_{gb}^{eq} = 0,12G$. Аналогичная оценка показала, что толщина неравновесных границ зерен в СМК металлах может достигать 4 нм.

Влияние температуры на модуль упругости и предел текучести субмикроструктурной меди, полученной компактированием наночастиц ($d \sim 80$ нм) и методом равноканального углового прессования ($d \sim 200$ нм), изучено в [49, 50]. Медь, компактированная из нанопорошка под давлением 1 ГПа, имела пористость примерно 11 %. Модуль упругости E компактированной меди увеличивался после отжига при $T \leq 470$ –520 К и резко падал после отжига при 670 К вследствие роста зерен и одновременного увеличения пористости. Модуль упругости пластически деформированной меди при увеличении температуры отжига быстро возрастал при 370–500 К и 720–870 К, а предел текучести с ростом температуры отжига понижался. Скачок E после отжига при 370 К ав-

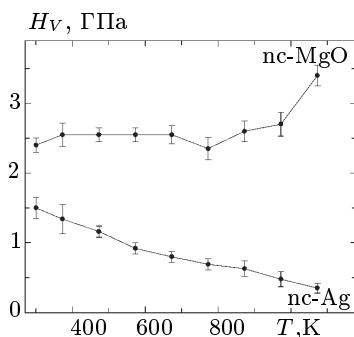


Рис. 5.5. Изменение микротвердости H_V компактных нанокристаллических серебра пс-Ag и оксида магния пс-MgO в результате отжига [40, 41].

торы [49] объяснили закреплением зернограницных дислокаций точечными дефектами и снижением дислокационной подвижности вследствие изменения структуры границ раздела, а второй скачок — исчезновением зернограницной фазы в результате роста зерен. В целом результаты [45, 46, 49, 50] указывают на то, что необычные упругие свойства СМК металлов обусловлены не только малым размером зерен, но и состоянием границ раздела.

Уменьшение размера зерен является известным способом повышения прочностных свойств материалов. Изучение зависимостей "напряжение-деформация" на компактированных образцах нанокристаллических Pd ($d = 5\text{--}15$ нм) и Cu ($d = 25\text{--}50$ нм) [11]

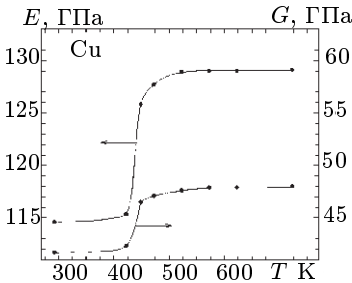


Рис. 5.6. Влияние температуры отжига T на модуль упругости E и модуль сдвига G субмикроструктурной меди Cu, измеренные при 300 К [45].

показало, что предел текучести σ_y нанокристаллических металлов в 2–3 раза выше, чем крупнозернистых металлов. Заметный рост σ_y СМК сплавов магния по сравнению с аналогичными крупнозернистыми сплавами обнаружили авторы [51]. В нанокристаллических сплавах Fe-Si-B, Fe-Co-Si-B, Fe-Cu-Nb-Si-B и Pd-Cu-Si, полученных кристаллизацией аморфных сплавов, уменьшение размера d частиц выделяющихся дисперсных фаз от 30–35 до примерно 10 нм сопровождается ростом предела текучести, тогда как при дальнейшем уменьшении d предел текучести снижается [27]. Прочность на растяжение нанокристаллических металлов в 1,5–8 раз выше, чем крупнозернистых металлов [11, 16]. Согласно [11] основной причиной повышения прочности нанокристаллических металлов могут быть обусловленные малым размером зерен затруднения в образовании и движении дислокации или же большие остаточные напряжения. В целом изменение прочностных свойств материалов при переходе в нанокристаллическое состояние требует углубленного изучения. В особенности это относится к многофазным нанокристаллическим сплавам, получаемым кристаллизацией аморфных сплавов [52].

Важной проблемой является демпфирование колебаний металлических материалов. Повышение демпфирующих свойств снижает вредное воздействие циклических нагрузок, вызывающих большинство аварий и поломок; уменьшает шумы, связан-

ные с вибрацией механизмов; благодаря гашению вибрации, способствует повышению точности измерительных приборов. Исследования [53–57] амплитудной зависимости внутреннего трения в СМК-Си показали, что чем меньше размер кристаллитов и чем более неравновесны границы зерен, тем выше фон внутреннего трения и демпфирующие свойства материала. Так, в СМК-Си со средним размером зерен примерно 200 нм, отожженной при 423 К, уровень фона в 3–5 раз выше, чем у крупнозернистых образцов, и в 2–3 раза выше, чем у серого чугуна (величина фона серого чугуна является условной границей высокого демпфирования). Температура начала интенсивного роста внутреннего трения в СМК-Си понижается примерно на 100 К по сравнению с крупнозернистой медью; кроме этого, при 475 К появляется отчетливо выраженный максимум внутреннего трения. Это почти в 3 раза повышает внутреннее трение СМК-Си в интервале температур от 240 до 475 К по сравнению с крупнозернистым образцом. Эти особенности связаны с отмеченным ранее в [58, 59] различием модулей упругости зерен и межзеренных границ. Различие модулей позволяет рассматривать СМК материал как неоднородный для распространения упругих колебаний. Вследствие этого в СМК материале происходит существенное рассеяние упругих колебаний, обуславливающее рост демпфирующих свойств. Заметим, что нанокристаллические и субмикроструктурные материалы сочетают повышенные прочностные [15, 51, 60] и демпфирующие [53–59] свойства; в обычных материалах при повышении демпфирующих свойств прочностные свойства снижаются.

Обнаруженный на СМК-Си эффект одновременного повышения демпфирующих и прочностных свойств был подтвержден при исследовании нержавеющей стали [61, 62]. Оказалось, что в результате формирования в стали субмикроструктурной структуры фон внутреннего трения и предел текучести выросли в 4 раза. Следует также упомянуть о сверхпластичности керамических наноматериалов. Долгое время сверхпластичность была мечтой материаловедов, разрабатывающих процессы формирования и деформирования керамики. Сверхпластичность характеризуется исключительно большим относительным удлинением материала при растяжении [63]. Впервые это явление было продемонстрировано в 1934 году на примере удлинения сплава Sn-B более чем в 20 раз [64]. Сверхпластичность керамики впервые была обнаружена в 1985 году на поликристаллическом тетрагональном оксиде ZrO_2 , стабилизированном оксидом иттрия Y_2O_3

[65]. Позднее сверхпластичность наблюдали на двухфазной композиционной керамике $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ [66], на других керамических материалах.

Сверхпластичность очень важна для получения изделий из керамических материалов формованием, твердофазным спеканием, горячим прессованием при достаточно низких температурах. Благодаря сверхпластичности достигается высокая точность размеров керамических изделий очень сложной формы, имеющих внутренние полости и поверхности с меняющейся кривизной.

Согласно [67] сверхпластичность керамики в наибольшей степени проявляется при размере зерен менее 1 мкм, причем размер зерен должен сохраняться неизменным при повышении температуры как можно дольше. Например, в нанокристаллическом компактированном оксиде магния nc-MgO размер зерен остается почти неизменным при отжиге вплоть до температуры 800–900 К [41]. В оксиде циркония ZrO_2 рост зерен при подъеме температуры подавляется небольшими добавками Y_2O_3 . В двухфазной керамике на основе нитрида и карбида кремния рост зерен матричной фазы подавляется благодаря дисперсионному выделению зерен второй фазы. Факторами, повышающими пластичность керамики, являются также высокоугловая разориентировка границ зерен и наличие небольшого количества межзеренной аморфной фазы [68]. В нанокристаллическом состоянии некоторые керамические материалы (например, TiO_2 [69]) становятся пластически деформируемыми уже при комнатной температуре.

В работе [70] особенности поведения таких механических свойств как микротвердость и модуль упругости при уменьшении размера зерен рассмотрены в рамках статистической модели ансамбля зернограницных дефектов. Ансамбль дефектов типа микросдвигов и микротрещин на развитых стадиях деформации обладает явными признаками коллективного поведения. Концентрация таких дефектов очень высока и достигает 10^{13} – 10^{14} см^{-3} , поэтому причину появления кооперативных эффектов можно рассматривать как чисто термодинамическую. Вместе с тем каждый из элементарных дефектов (межзеренная граница или микротрещина) в общем случае является термодинамически неравновесной системой.

Эволюция ансамблей межзеренных дефектов обусловлена статистическим распределением зародышей дефектов и взаимодействием между ними. Решение уравнения Фоккера-Планка

для функции распределения зародышей дефектов приводит к выводу о разном поведении зависимости компоненты тензора p_{zz} от приложенного напряжения σ_{zz} при различных значениях некоторого безразмерного параметра δ . Анализ [70] показал, что существуют три разных области решений, разделенных асимптотиками δ_c и δ^* и определяющих качественно различные реакции поликристалла на рост концентрации дефектов при нагружении в зависимости от размеров зерен. Согласно [70], область значений $\delta > \delta^*$ с устойчивым распределением зернограницных дефектов соответствует реакции нанокристаллических материалов. В частности, изменение размеров зерен в окрестности δ^* может проявляться в различном по величине и знаку наклоне зависимостей Холла–Петча, в резком изменении модулей упругости (см., например, рис. 5.1, 5.6).

5.2. Теплофизические и электрические свойства

В отличие от наночастиц, для которых достаточно подробно изучены поверхностные и размерные эффекты, наблюдаемые в фононном спектре и на температурных зависимостях теплоемкости (см. раздел 3.3), аналогичные исследования теплоемкости компактных нанокристаллических материалов ограничены несколькими работами. Теоретический анализ и экспериментальные калориметрические исследования показали, что в интервале температур $10 \text{ K} \leq T \leq \Theta_D$ теплоемкость нанопорошков

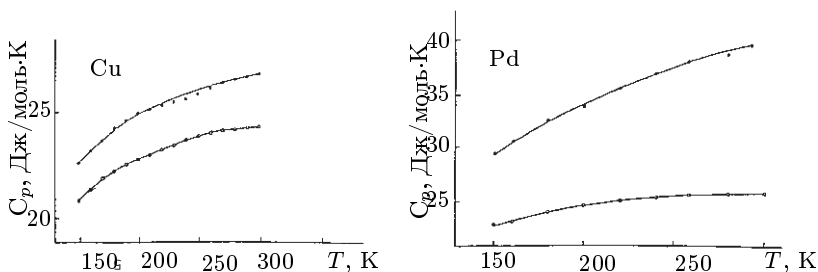


Рис. 5.7. Температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ меди и палладия: ● — теплоемкость компактированных нанокристаллических меди nc-Cu и палладия nc-Pd; ○ — теплоемкость обычных поликристаллических крупнозернистых меди и палладия [71].

ков в 1,2–2 раза больше, чем соответствующих массивных материалов. Повышенная теплоемкость нанопорошков обусловлена как собственно размерным эффектом, так и их чрезвычайно

развитой поверхностью, вносящей дополнительный вклад в теплоемкость.

Теплоемкость C_p образцов *nc*-Pd ($d = 6$ нм) и *nc*-Cu ($d = 8$ нм), полученных компактированием нанокластеров, была измерена в области температур 150–300 К [71]. Относительная плотность образцов *nc*-Pd составляла 80 %, а *nc*-Cu — 90 % от плотности беспористого поликристаллического металла. Измерения обнаружили, что C_p образцов *nc*-Pd и *nc*-Cu на 29–53 % и 9–11 % выше, чем теплоемкость обычных поликристаллических Pd и Cu, соответственно (рис. 5.7). При нагреве *nc*-Pd при $T = 350$ К наблюдался экзотермический тепловой эффект и размер зерен оставался неизменным или возрастал до 10 нм; теплоемкость *nc*-Pd, нагретого до 350 К, была больше теплоемкости крупнозернистого палладия только на 5 %. Авторы [71] предположили, что повышенная теплоемкость обусловлена более “рыхлой” структурой границ раздела. Такое объяснение выглядит мало правдоподобным, так как в настоящее время установлено, что структура границ раздела в компактированных наноматериалах очень мало отличается от структуры кристаллитов. Более вероятно, что избыточная теплоемкость, как и в нанопорошках, обусловлена большой площадью границ раздела и соответствующим ей вкладом в теплоемкость. Подтверждением этого может быть измерение теплоемкости нанопорошка и образца, компактированного из этого же порошка; при одинаковом размере зерен теплоемкость нанокристаллического порошка и компактированного наноматериала скорее всего (с учетом ошибок измерений) будут близки. Кроме того, вклад в избыточную теплоемкость может дать примесный водород; в особенности это относится к палладию, способному очень легко поглощать и растворять водород.

Действительно, при изучении теплоемкости *nc*-Pt авторы [72] пришли к выводу, что при температуре ~ 300 К большая часть избыточной теплоемкости компактированных наноматериалов является следствием возбуждения примесных атомов водорода. Примесный водород часто присутствует в наноматериалах, полученных конденсацией нанокластеров в инертном газе и их последующим компактированием. Например, повышенная растворимость водорода в границах зерен *nc*-Pd отмечена в [73, 74]; согласно [75] водород преимущественно растворяется не в границах раздела, а непосредственно в зернах *nc*-Pd.

Низкотемпературная теплоемкость компактированной нанокристаллической меди *nc*-Cu с размером зерен 6,0 и 8,5 нм в области температур 0,06–10,0 К оказалась в 5–10 раз больше теп-

лоемкости крупнозернистой меди [76]. Наибольшее увеличение теплоемкости наблюдалось на образце пс-Cu с меньшим размером зерен. Увеличение теплоемкости пс-Cu при $T > 1$ К может быть обусловлено тем, что слабосвязанные атомы на поверхности зерен ведут себя как линейные осцилляторы Эйнштейна и в фононном спектре появляются поверхностные колебательные моды. Согласно оценке [76] такими осцилляторами, в зависимости от размера частиц, являются каждый 6-й – 10-й атом поверхности.

В работе [77] методом неупругого рассеяния нейтронов при 100–300 К была изучена плотность фононных состояний $g(\omega)$ в нанопорошке п-Ni, в компактированном нанокристаллическом образце пс-Ni с относительной плотностью 80 % и в крупнозернистом никеле. Размер зерен в п-Ni и пс-Ni составлял ~ 10 нм. Наиболее заметным размерным эффектом является увеличение плотности фононных состояний $g(\omega)$ образцов п-Ni и пс-Ni в сравнении с крупнозернистым никелем в области энергий ниже 14 МэВ (см. рис. 3.12). Расчет с использованием данных по плотности фононных состояний показал, что теплоемкость пс-Ni при $T \leq 22$ К в 1,5–2 раза больше теплоемкости крупнозернистого никеля. По мнению [77] изменение фононного спектра и повышенная теплоемкость пс-Ni обусловлены вкладом границ зерен с пониженной плотностью вещества. В [77] также отмечено, что избыточная теплоемкость компактных наноматериалов в области комнатной температуры скорее всего обусловлена примесью атомов водорода, чьи колебания возбуждаются при $T \geq 300$ К.

Измерения температурной зависимости теплоемкости компактированных образцов нанокристаллического никеля пс-Ni со средним размером зерен примерно 70 нм [78] показали, что при $T \leq 600$ К пс-Ni имеет более высокую теплоемкость в сравнении с крупнозернистым никелем. По мнению [58, 78] повышенная теплоемкость пс-Ni обусловлена вкладом зернограничной фазы, которая имеет пониженную температуру Дебая и повышенную (на 10–25 %) теплоемкость по сравнению с крупнозернистым материалом. Для объяснения аномалии низкотемпературной теплоемкости в [79] предложена модель компактного нанокристаллического материала, в котором все зерна имеют форму ромбоэдра и одинаковые размеры. Модельная ячейка включала 8 таких зерен (рис. 5.8). При моделировании размер зерна d , определяемый как диаметр сферической частицы с таким же числом атомов, принимали равным 1,1, 2,0 и 2,8 нм. Для описания межатомных взаимодействий использовали потенциал Ленарда-

Джонса. Расчет плотности колебательных состояний $g(\nu)$ показал, что по сравнению с идеальным ГЦК монокристаллом из 500 атомов $g(\nu)$ модельного нанокристалла ($d = 1,1$ нм) размыта в низко- и высокочастотную области (рис. 5.9)[79]. Большинство дополнительных низко- и высокочастотных колебательных мод локализовано на границах зерен. Согласно проведенным

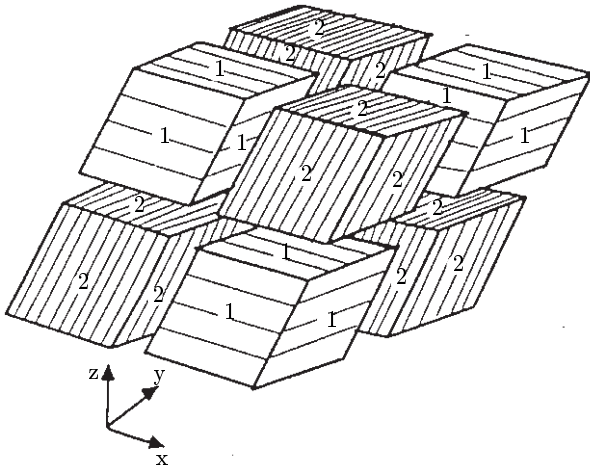


Рис. 5.8. Трехмерная модель ячейки нанокристалла, включающая восемь одинаковых по размеру ромбоэдрических зерен типов 1 и 2; все грани зерен одного и того же типа кристаллографически эквивалентны [79].

расчетам нанокристалл имеет более высокую теплоемкость, чем идеальный ГЦК кристалл; разность их теплоемкостей ΔC тем больше, чем меньше размер зерна (рис.5.10). Аномальная избыточная теплоемкость наноматериала обусловлена, в основном, низкочастотными колебательными модами, связанными с границами зерен. Вклад высокочастотных колебаний в аномальное увеличение теплоемкости нанокристалла незначителен.

Теоретический анализ внутренней энергии и избыточной теплоемкости нанокристаллических материалов был выполнен также в [80] с использованием формализма, эквивалентного приближению среднего поля. Согласно [80] в низкотемпературной области избыточная теплоемкость ΔC является линейной функцией температуры, а при $T \leq J$ разность ΔC имеет широкий максимум (J — энергетический параметр, описывающий взаимодействие атомов, каждый из которых имеет две равновесные позиции).

В простейшем случае согласно формуле Грюнайзена коэффициент термического расширения α пропорционален теплоемкости C_V . Поэтому можно ожидать, что нанокристаллические материалы должны иметь более высокий коэффициент α по

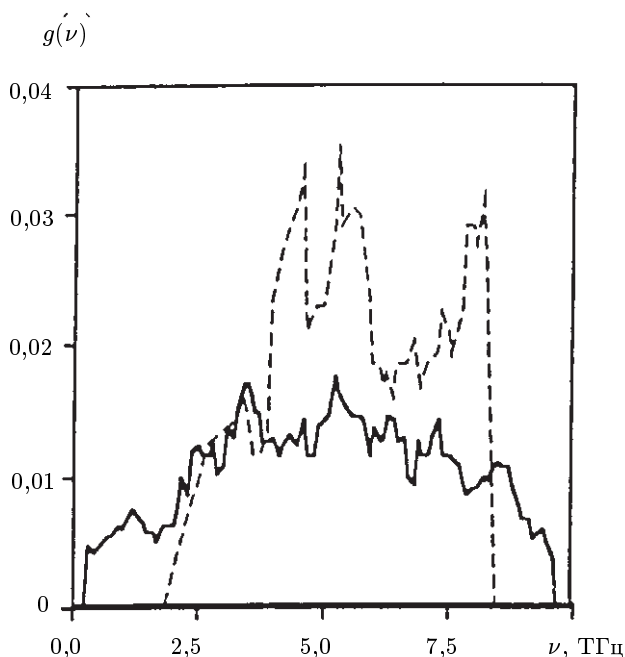


Рис. 5.9. Плотность колебательных состояний $g(\nu)$ для идеального модельного компактного нанокристалла с зернами размером $d = 1,1$ нм (сплошная линия) и для бездефектного ГЦК монокристалла из 500 атомов (пунктир) [79].

сравнению с обычными поликристаллами. Действительно, пс-Си со средним размером кристаллитов 8 нм имеет коэффициент термического расширения $\alpha = 31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, т.е. в два раза больше, чем $\alpha = 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ крупнозернистой меди [81, 82].

Для выявления влияния границ зерен на величину коэффициента термического расширения авторы [83] измеряли тепловое расширение прокатанной медной фольги с размером зерен 17 мкм и поликристаллической меди с размером зерен 19 мкм. Коэффициент термического расширения медной фольги оказался больше, чем крупнозернистой меди. Согласно [83] большая величина α обусловлена тем, что границы зерен имеют существенно более высокий коэффициент термического расширения,

чем кристаллиты: для границ зерен $\alpha_{gb} = 40\text{--}80 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, т.е. в 2,5–5,0 раз больше, чем α крупнозернистой меди. Заметим, что изученная в [83] медная фольга по методу получения близка к

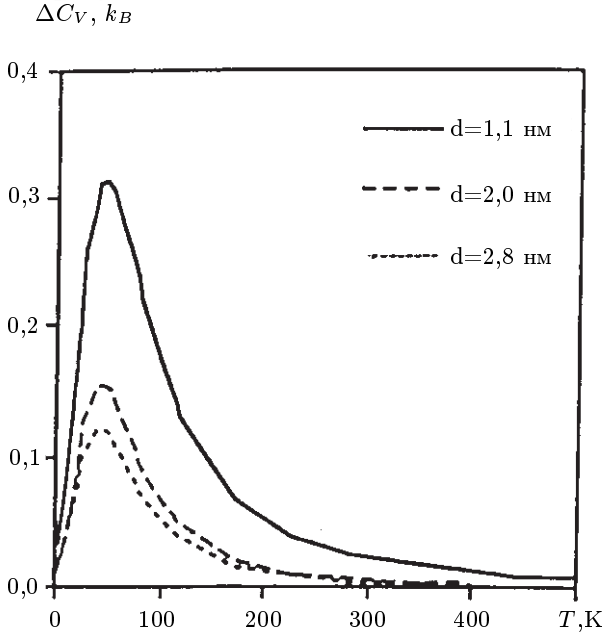


Рис. 5.10. Зависимость избыточной теплоемкости ΔC_V от температуры и размера зерна модельного компактного нанокристалла [79].

СМК материалам, в которых атомы границ раздела обладают повышенной подвижностью.

Размерная зависимость $\alpha(d)$ нанокристаллического сплава $\text{Ni}_{0,8}\text{P}_{0,2}$ изучена в [84]. Нанокристаллические образцы с разным размером зерен (от 7,5 до 127 нм) были получены кристаллизацией ленты из аморфного сплава при различных температурах отжига от 583 до 693 К. Измерения показали, что при уменьшении размера зерен от 127 до 7,5 нм линейный коэффициент термического расширения растет от $(15,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $(20,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 5.11). Линейный коэффициент термического расширения крупнозернистого сплава Ni-P ($d \geq 10$ мкм) и аморфного сплава Ni-P того же состава равны $13,7 \cdot 10^{-6}$ и $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, соответственно. Ясно, что нанокристаллический сплав имеет более высокое значение α по сравнению с крупнозернистым и аморфным сплавами. Авторы представили α_{nc}

нанокристалла в виде

$$\alpha_{nc} = \alpha_{in} f_{in} + \alpha_c (1 - f_{in}), \quad (5.4)$$

где α_{in} , α_c — линейные коэффициенты термического расширения границ раздела и кристаллитов; $f_{in} = c/d$ — объемная доля границ раздела; $c = 1,9$ — постоянная; d — размер кристаллита. Расчет с использованием экспериментальных результатов

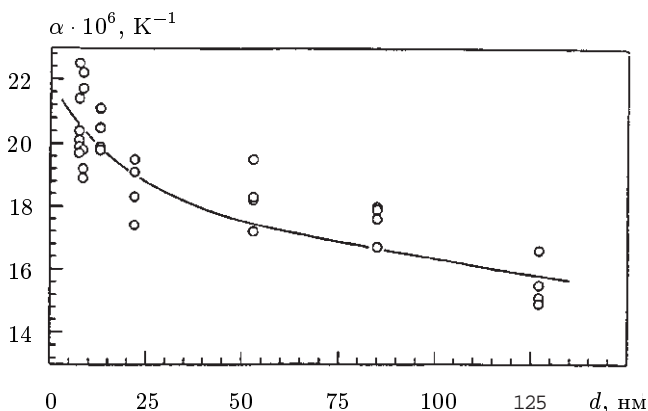


Рис. 5.11. Зависимость линейного коэффициента термического расширения α от размера зерен нанокристаллического сплава $\text{Ni}_{0.8}\text{P}_{0.2}$ [84].

показал, что с уменьшением d разность $(\alpha_{in} - \alpha_c)$ быстро уменьшается. При $d = 100$ нм $\alpha_{in}/\alpha_c = 12,7$, т.е. коэффициент термического расширения границ раздела на порядок больше, чем коэффициент термического расширения кристаллитов. Для нанокристалла с размером зерен несколько нанометров $\alpha_{in}/\alpha_c = 1,2$. По мнению [84] значительное уменьшение $(\alpha_{in} - \alpha_c)$, при уменьшении размера зерен, может быть следствием уплотнения границ раздела и/или сжатия решетки нанометровых кристаллитов. Последнее кажется более вероятным.

Повышенные теплоемкость и коэффициент термического расширения компактированных нанокристаллических материалов свидетельствуют о их термодинамической нестабильности. Действительно, как показано в [85] на примере пс-Pd, структурное состояние компактированного нанокристаллического материала непосредственно после получения является термодинамически неравновесным (см. раздел 4.1).

Проблема термодинамической стабильности компактированных нанокристаллических материалов рассмотрена в [86]. В этой

работе при температуре 613 К была измерена временная зависимость ЭДС высокочистого пс-Pd со средним размером зерен 11 и 18 нм. В качестве относительного электрода сравнения использовался крупнозернистый палладий с зернами ~ 20 мкм. Измерения показали, что при 613 К ЭДС нанокристаллических образцов отрицательна и в течение первых 4–5 минут быстро возрастает, а затем медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Вследствие большой площади границ зерен обменная электрохимическая реакция в пс-Pd протекает на границах зерен с большой скоростью; в этом случае ЭДС E наноматериала непосредственно связана с термодинамическими характеристиками границ зерен простым соотношением $\Delta G_{gb} = -|z|FE$, где z — валентность иона палладия; F — постоянная Фарадея; ΔG_{gb} — энергия Гиббса границ раздела. С учетом этого отрицательная ЭДС соответствует положительной энергии Гиббса нанокристаллического палладия по сравнению с крупнозернистым Pd; это означает, что пс-Pd термодинамически неустойчив при повышенных температурах. Согласно [86] быстрый рост ЭДС на первой стадии измерения обусловлен релаксацией границ зерен, а последующее медленное приближение ЭДС к 0 связано с ростом зерен. Аналогичное поведение, связанное с релаксацией границ раздела и ростом зерен, наблюдали при калориметрических измерениях нанокристаллической Pt [87]. Величина ЭДС после релаксации границ раздела составляла -36 , -7 и -4 мВ для пс-Pd с размером зерен 11, 18 и 20 нм соответственно. Таким образом, чем меньше размер зерна, тем ниже термодинамическая устойчивость наноматериала. Термодинамическая нестабильность наноматериала в первую очередь обусловлена неравновесностью границ зерен.

Изучение температурной зависимости электросопротивления компактных наноматериалов в основном используется для характеристики состояния межзеренных границ и определения температуры релаксации.

Удельное электросопротивление ρ пс-Cu ($d = 7$ нм) в области температур $0 < T < 275$ К в 7–20 раз выше, чем ρ обычной крупнозернистой меди [88]. При $T \geq 100$ К удельное сопротивление ρ обычной меди и пс-Cu линейно растет при увеличении температуры, однако для пс-Cu величина $\partial\rho/\partial T = 17 \cdot 10^{-9}$ ом·см/К больше, чем $\partial\rho/\partial T = 17 \cdot 10^{-9}$ ом·см/К обычной меди. Анализ экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ нанокристаллической и крупнозернистой меди показал, что коэффициент рассеяния электронов на границах зерен пс-Cu равен $r = 0,468$

при 100 К и 0,506 при 275 К, а для крупнозернистой меди $r = 0,24$, т.е. в 2 раза меньше. Эта разница является следствием разной ширины и структуры границ зерен в нанокристаллической и крупнозернистой меди. Температурная зависимость коэффициента r пс-Си обусловлена большим коэффициентом термического расширения границ зерен — согласно [81, 82] $\alpha_{gb} = 66 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. По мнению [88] повышенные ρ и температурный коэффициент $\partial\rho/\partial T$ пс-Си обусловлены, в основном, рассеянием электронов на границах зерен. Другой причиной повышенного электросопротивления пс-Си может быть малая средняя длина свободного пробега электрона λ : для пс-Си $\lambda \approx 4,7 \text{ нм}$, а для крупнозернистой меди $\lambda \approx 44 \text{ нм}$.

Изучение сопротивления нанокристаллических пленок Со толщиной от 2 до 50 нм показало, что величина ρ почти не зависит от температуры, уменьшается с ростом толщины пленки и больше, чем ρ массивного кобальта [89]. Согласно [89] большое удельное электросопротивление и близкий к нулю температурный коэффициент сопротивления нанокристаллических пленок Со являются следствием частичной локализации электронов, когда размеры зерен становятся меньше длины свободного пробега электрона. Локализация влияет на электропроводность сильнее, чем увеличение рассеяния носителей заряда на границах раздела, так как приводит к снижению концентрации носителей заряда. В результате уменьшение размера кристаллитов приводит к росту локализации и уменьшению концентрации носителей заряда и тем самым — к увеличению удельного электросопротивления.

Удельное электросопротивление субмикрокристаллических Си, Ni и Fe, полученных методом равноканального углового прессования, изучено в работах [90–92]. Средний размер зерен в СМК металлах составлял от 100 до 200 нм. При 80 К удельное сопротивление СМК-Си почти в 2 раза больше, чем ρ крупнозернистой меди. Повышенное электросопротивление СМК-Си обусловлено более высоким коэффициентом рассеяния r электронов на неравновесных границах зерен: для СМК-Си ($r = 0,29–0,32$ вместо $r = 0,24$ для равновесных границ в крупнозернистой меди). Согласно [93] повышение коэффициента r связано с искажениями трансляционной симметрии, вызванными дальнедействующими полями напряжений, и динамическим возбужденным состоянием атомов в зернограничной фазе. В результате отжига при 420–470 К происходит резкое падение ρ ; при дальнейшем повышении температуры отжига ρ медленно пони-

жается [90, 91]. Судя по результатам микроструктурных исследований, резкое снижение ρ в результате отжига при 420–470 К обусловлено релаксацией границ зерен и их переходом из напряженного неравновесного в равновесное состояние. Последующее медленное снижение ρ является следствием роста зерен.

По данным [92] при 250 К удельное электросопротивление ρ субмикроструктурных Cu, Ni и Fe на 15, 35 и 55 % выше, чем ρ соответствующих крупнозернистых металлов; температурные коэффициенты электросопротивления СМК и крупнозернистых Cu, Ni и Fe отличаются мало. В [92] измерены также температурные зависимости термо-ЭДС СМК Cu, Ni и Fe. По абсолютной величине термо-ЭДС СМК металлов меньше, чем крупнозернистых металлов; для Cu и Fe термо-ЭДС положительна, а для Ni — отрицательна. Наблюдаемые изменения транспортных свойств СМК металлов при повышении температуры от 20 до 270 К авторы [92] объяснили большим рассеянием электронов на границах зерен.

5.3. Магнитные свойства

Влияние нанокристаллического состояния на магнитные свойства парамагнетиков изучено в [36–39,94] на примере палладия. Обычный поликристаллический Pd с размером кристаллитов несколько микрометров обладает уникальной электронной структурой, весьма чувствительной к введению ферромагнитных примесей или к влиянию внешнего давления. Это дало основание авторам [94] предположить, что формирование в Pd субмикроструктурной структуры может повлиять на его электронную структуру и магнитную восприимчивость.

СМК-Pd был получен из крупнозернистого Pd интенсивной пластической деформацией путем кручения под квазигидростатическим давлением; при этом достигалась истинная логарифмическая степень деформации $e = 7,0$. Плотность СМК-Pd совпадала с плотностью исходного палладия и не менялась после отжига при температуре от 300 до 1200 К. Это свидетельствует об отсутствии пористости СМК-Pd. Размер зерен в СМК-Pd, определенный дифракционным и электронно-микроскопическим методами, составлял 120–150 нм.

Магнитная восприимчивость χ была измерена методом Фарадея с точностью $\pm 0,05 \cdot 10^{-6}$ эме/г в вакууме $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па (10^{-5} мм рт.ст.). Магнитная восприимчивость исходного и СМК-Pd не зависела от напряженности H магнитного поля, что указывало

на отсутствие в образцах ферромагнитных примесей. Результаты измерения температурной $\chi(T)$ и отжиговой $\chi(300, T)$ зависимостей магнитной восприимчивости исходного и СМК-Pd в интервале температур 300–1225 К показаны на рис. 5.12 (изме-

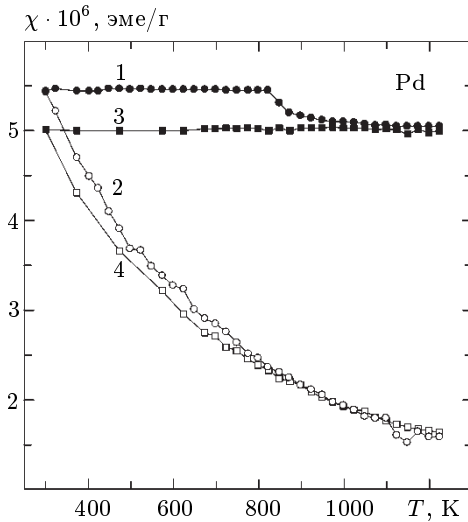


Рис. 5.12. Магнитная восприимчивость χ субмикроструктурного (СМК) и крупнозернистого палладия [38]: 1 и 2 — отжиговая $\chi(300, T)$ и температурная $\chi(T)$ зависимости восприимчивости СМК-Pd, соответственно; 3 и 4 — отжиговая $\chi(300, T)$ и температурная $\chi(T)$ зависимости восприимчивости исходного крупнозернистого Pd, соответственно. Отжиговые зависимости $\chi(300, T)$ восприимчивости (кривые 1 и 3) измерены при 300 К после отжига при температуре T и последующего охлаждения до 300 К.

рения χ , сделанные непосредственно при температуре отжига T после выдержки 1 час, относятся к температурной зависимости $\chi(T)$; измерения восприимчивости, выполненные при 300 К после отжига при температуре T и последующего охлаждения образцов, относятся к отжиговой зависимости $\chi(300, T)$).

При $T < 825$ К восприимчивость СМК-Pd $\chi(300, T)$ заметно превышает восприимчивость исходного палладия, которая не зависит от температуры отжига. В результате отжига при 825–1025 К восприимчивость СМК-Pd сначала резко, а затем медленно понижается до значений χ , соответствующих исходному палладию. На температурной зависимости $\chi(T)$ образца СМК-Pd (кривая 2, рис. 5.12) аналогичный резкий переход отсутству-

ет: при увеличении температуры восприимчивость СМК-Pd понижается и плавно переходит в зависимость $\chi(T)$ исходного Pd; начиная с $T = 725$ К температурные зависимости $\chi(T)$ СМК-Pd и исходного Pd практически совпадают.

Основной вклад в восприимчивость поликристаллического палладия Pd дает спиновый парамагнетизм электронов проводимости Паули χ_p [95]. При этом существует большое стонеровское усиление χ_p в 10–15 раз [96], отражающее многочастичные эффекты взаимодействия электронов. Другой важной особенностью палладия является наличие вблизи уровня Ферми высокого и узкого ($\sim 0,3$ эВ) пика [96], обуславливающего большую плотность электронных состояний на уровне Ферми ($\sim 2,3$ эВ $^{-1}$ атом $^{-1}$). Узкий пик плотности состояний определяет чувствительность свойств Pd к положению уровня Ферми.

В низкотемпературной области приблизительно до 50 К [97] магнитная восприимчивость Pd возрастает пропорционально квадрату температуры и описывается обычной для фермионов температурной зависимостью Паули:

$$\chi_p(T) = \chi_p(0)[1 + (1/6)\pi^2\nu_0k_B T^2], \quad (5.5)$$

где $\chi_p(0)$ — магнитная восприимчивость при 0 К с учетом стонеровского усиления; $\nu(0)$ — константа, зависящая от плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, а также ее первой и второй производных по энергии.

При повышении температуры восприимчивость Pd проходит через отчетливо выраженный максимум в области 50–100 К и затем быстро убывает [97, 98]. В [37–39, 94] была исследована высокотемпературная область ($T \geq 300$ К), в которой вклад (5.5) в восприимчивость непрерывно уменьшается и максимум на экспериментальной зависимости $\chi(T)$ не наблюдается.

Статистическая обработка температурных зависимостей измеренной в [37–39, 94] магнитной восприимчивости $\chi(T)$ исходного Pd и СМК-Pd показала, что при $T \geq 775$ К они удовлетворительно описываются зависимостью Кюри:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\rho} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T}, \quad (5.6)$$

где χ — магнитная восприимчивость единицы массы; C — константа Кюри; N_A — число Авогадро; μ_B — магнетон Бора; ρ — плотность вещества; p — эффективное число магнетонов Бора на атом. При $T \geq 775$ К константы Кюри C в пределах



ошибки измерения совпадают для исходного и СМК-Pd и равны 1945 ± 10 эме-К/г. Эффективный магнитный момент, вычисленный из константы Кюри C по формуле (5.6), составил $\mu_{\text{эфф}} = \rho\mu_B = 0,44\mu_B$. Наблюдаемый в широком температурном интервале 50–775 К постепенный и непрерывный переход восприимчивости от зависимости Паули к зависимости Кюри, связанный с термическим возбуждением электронов и размытием уровня Ферми, можно рассматривать как аналог перехода в распределении электронов от статистики Ферми-Дирака к классической статистике Максвелла-Больцмана. Восприимчивость больцмановских электронов не связана с плотностью состояний на уровне Ферми, а обусловлена только нескомпенсированностью локализованных магнитных моментов электронов. По этой причине при высокой температуре магнитная восприимчивость Pd не чувствительна к воздействиям, влияющим на плотность состояний. Это подтверждается наблюдавшимся в [37–39, 94] совпадением температурных зависимостей восприимчивости $\chi(T)$ исходного и СМК-Pd при $T > 775$ К.

Наиболее интересным результатом [37–39, 94] является наблюдаемое при 300 К значительное (на 8 %) различие восприимчивостей субмикроструктурного и исходного крупнозернистого палладия. Это различие сохраняется и после отжига СМК-Pd при $T < 825$ К. Согласно [37, 38] отмеченное различие χ не может быть связано с изменением объемного содержания границ зерен и их переходом из напряженного неравновесного состояния в равновесное, так как по электронно-микроскопическим данным и результатам измерения микротвердости (см. рис. 5.4) наиболее существенный рост зерен, снижение плотности дислокаций и релаксация границ зерен происходят после отжига при $T < 800$ К. В частности, объемная доля границ зерен в СМК-Pd в результате отжига в интервале температур 300–810 К меняется на порядок, а плотность решеточных дислокаций на три порядка, однако это не отражается на поведении восприимчивости, снижение которой начинается только при температуре отжига $T > 810$ К (кривая 1, рис. 5.12).

По мнению авторов [37–39] наиболее вероятным типом дефектов, влияющим на поведение восприимчивости, являются внутризеренные вакансионные комплексы. В [88] установлено, что в нанокристаллическом n-Pd ($d = 5\text{--}10$ нм) вакансии агрегируются в комплексы, которые менее подвижны, чем отдельные вакансии, и могут сохраняться до температур больше 400 К. Влияние внутризеренных вакансионных комплексов на магнит-

ную восприимчивость СМК-Pd может быть следствием изменения плотности электронных состояний на уровне Ферми. Как уже отмечалось, в Pd уровень Ферми находится на спаде очень узкого и высокого пика плотности состояний $N(E)$ [96]. Появление в решетке Pd c_v вакансий высвобождает $n_e c_v$ состояний в зоне проводимости ($n_e = 10$ — число электронов в зоне проводимости, приходящееся на один атом палладия). Если при введении c_v вакансий энергия уровня Ферми понижается на ΔE_v , то число освободившихся состояний можно представить как

$$\int_{E_F - \Delta E_v}^{E_F} N(E) dE = n_e c_v. \quad (5.7)$$

Используя численные данные [96] по $N(E_F)$, $N'(E_F)$ и $N''(E_F)$ и раскладывая $N(E)$ в ряд Тейлора до членов второго порядка, авторы [38] рассчитали, что при 0 К для увеличения восприимчивости и, следовательно, плотности состояний на уровне Ферми в 1,08 раза энергия Ферми должна уменьшиться на $\Delta E_v = 0,014$ эВ (в [37, 38] ошибочно указана $\Delta E_v = 0,14$ эВ). С учетом этого по формуле (5.7) нашли, что концентрация вакансий, обеспечивающая требуемое увеличение $N(E_F)$ и уменьшение энергии Ферми на $\Delta E_v = 0,014$ эВ, равна 0,003 вакансии на атом. Такая концентрация вакансий 0,3 ат. % вполне может быть достигнута с помощью интенсивной пластической деформации, поскольку из приведенного в [100] соотношения

$$c_v \approx [\exp(\epsilon) - 1] \times 10^{-4} \quad (5.8)$$

при $\epsilon = 7$ следует гораздо более высокая концентрация вакансий.

При $T > 500$ К размытие уровня Ферми на величину $\sim k_B T$ становится сравнимым с шириной узкого пика на плотности состояний вблизи уровня Ферми, поэтому при высоких температурах влияние вакансий на магнитную восприимчивость Pd несущественно. Этим объясняется отсутствие скачка на температурной зависимости $\chi(T)$ СМК-Pd.

Таким образом, повышенная восприимчивость СМК-Pd связана с избыточной концентрацией вакансий, объединенных в комплексы. Возврат восприимчивости СМК-Pd к значениям χ , характерным для крупнозернистого палладия, обусловлен конденсацией вакансий и отжигом дислокационных сплетений при

$T > 825$ К. В определенном противоречии с выводами [37, 38] о влиянии вакансионных комплексов на магнитную восприимчивость СМК-Pd находятся результаты [101] по времени жизни позитронов в этом материале.

Согласно [101], в спектре времени жизни позитронов СМК-Pd наблюдаются два компонента, которым соответствуют времена жизни $\tau_1 \approx 167$ пс и $\tau_2 \approx 280\text{--}330$ пс. Первый компонент имеет большую интенсивность (около 95 %), а интенсивность второго составляет около 5 %. Величина времени жизни свидетельствует о захвате и аннигиляции позитронов в решеточных вакансиях, второй компонент с большим временем жизни τ_2 соответствует аннигиляции позитронов в вакансионных агломератах объемом 6–12 удаленных атомов. Согласно [101], вакансионные агломераты существуют в СМК-Pd лишь до температуры $T \leq 455$ К, а при более высоких температурах отжигаются. Таким образом, хотя работа [101] и подтвердила предположение [38] о наличии в СМК-Pd вакансионных комплексов, которые оказывают влияние на электронно-энергетический спектр палладия вблизи уровня Ферми, вопрос о температурной стабильности этих комплексов в настоящее время до конца не решен.

Большинство работ по изучению магнитных свойств компактных нанокристаллических материалов выполнено на ферромагнитных металлах и сплавах.

Намагниченность насыщения I_s , температура Кюри T_c и коэрцитивная сила H_c компактированного нанокристаллического никеля пс-Ni ($d = 10$ нм) и монокристалла Ni были изучены [102]. Магнитные измерения проводили в области температур от 5 до 680 К в поле напряженностью до 5,5 Тл. При $T < 300$ К намагниченность пс-Ni была меньше, чем I_s монокристалла. Измерение температурной зависимости намагниченности пс-Ni в поле 0,017 Тл показало, что при температуре 510–545 К намагниченность резко снижается на ~ 20 %. Авторы [102] предположили, что это снижение связано с переходом ферромагнетик-парамагнетик в веществе границ раздела и поэтому для зернограничной фазы пс-Ni температура Кюри $T_c = 545$ К. Дальнейший нагрев пс-Ni, сопровождающийся ростом зерен от 15 до 48 нм, приводил к уменьшению и полному исчезновению намагниченности при температуре Кюри 630 К, соответствующей T_c крупнозернистого никеля. При охлаждении от 650 до 450 К переход в ферромагнитное состояние происходил при 630 К и далее намагниченность плавно возрастала без каких-либо особен-

ностей; значения намагниченности при охлаждении были более высокими, чем при нагреве пс-Ni. Согласно [102] для $T = 0$ К намагниченность пс-Ni составляет $0,52\mu_B$ на атом в отличие от крупнозернистого никеля, для которого $I_s(0) = 0,6\mu_B/\text{атом}$. Коэрцитивная сила H_c пс-Ni в области температур 100–300 К не менялась и составляла ~ 10 Э. Самым необычным результатом [102] является понижение температуры Кюри пс-Ni, поэтому позднее [103] та же группа авторов вновь исследовала магнитные свойства пс-Ni, обратив внимание на примесь кислорода. Они обнаружили, что наблюдавшееся ранее необычное понижение намагниченности пс-Ni при 510–545 К является следствием наличия примесного кислорода, поэтому нет никаких оснований говорить об изменении температуры Кюри нанокристаллического никеля. Действительно, грубая оценка показывает, что каждый примесный атом кислорода снижает суммарный ферромагнетизм на величину, соответствующую вкладу от одного атома Ni [88].

О понижении T_c пс-Ni ($d = 70\text{--}100$ нм) на 30–40 К по сравнению с обычным крупнозернистым никелем сообщали авторы [78]. Этот результат был получен методом сканирующей калориметрии и измерением температурной зависимости намагниченности насыщения. Измерения зависимости $I_s(T)$ обнаружили, что при 300 К намагниченность пс-Ni ($d = 100$ нм) примерно на 10 % меньше, чем I_s крупнозернистого ($d \sim 1$ мкм) никеля. Компактные образцы пс-Ni были получены в [78] прессованием нанопорошка на воздухе и, конечно, содержали большое количество кислорода. Учитывая высокую чувствительность магнитных свойств никеля к примеси кислорода [104] и результаты [103], можно полагать, что наблюдавшиеся в [78] эффекты непосредственно не связаны с наносостоянием никеля, а являются следствием загрязнения нанокристаллического никеля кислородом.

Небольшое (~ 3 %) снижение намагниченности СМК-Ni, полученного методом кручения под квазигидростатическим давлением, отмечено в [105]. Размер зерен СМК-Ni предполагали равным 100–200 нм. Температурные зависимости восприимчивости $\chi(T)$ образцов СМК-Ni имели вид, характерный для ферромагнетиков. При первоначальном нагреве пластически деформированных образцов СМК-Ni снижение восприимчивости при подходе к температуре Кюри происходило плавно, а в хорошо отожженных образцах СМК-Ni при подходе к T_c наблюдался резкий спад χ — такой же, как для недеформированного никеля

в области перехода ферромагнетик-парамагнетик. Восприимчивость деформированного Ni в результате последовательных отжигов увеличивалась до значений χ , соответствующих исходному недеформированному никелю. Наблюдаемые аномалии магнитных свойств СМК-Ni авторы [105] объяснили тем, что часть наиболее мелких кристаллитов СМК-Ni находится в суперпарамагнитном состоянии. В этом случае СМК-Ni следует рассматривать как гетерогенный материал, восприимчивость которого является суперпозицией восприимчивостей ферромагнитной и суперпарамагнитной составляющих.

Предложенное в [105] объяснение выглядит достаточно сомнительным. Авторы [105] предположили, что границы зерен находятся в аморфном состоянии и образуют вокруг зерен Ni парамагнитную оболочку, изолирующую зерна друг от друга. Однако многочисленные экспериментальные результаты показывают, что границы раздела даже в материалах с гораздо меньшим размером зерен сохраняют кристаллическую структуру (см. раздел 4). Кроме того, аморфный Ni находится в парамагнитном состоянии только при $T > 530$ К и едва ли может быть хорошим магнитным изолятором при средней ширине границ 3 нм. Суперпарамагнитное поведение Ni может наблюдаться на частицах размером менее 10–15 нм [106] (см. также раздел 3.4). В СМК-Ni со средним размером зерен более 100 нм доля зерен с $d < 10$ нм пренебрежимо мала. В [103] показано, что после отжига нанокристаллического Ni, содержащего примесь кислорода, его намагниченность увеличивается. Сопоставление результатов [103] с данными [105] о характере изменения χ СМК-Ni после нескольких последовательных отжигов позволяет предположить, что наблюдавшиеся в [105] эффекты связаны с наличием в СМК-Ni примесного кислорода. Загрязнение никеля кислородом могло произойти во время пластической деформации, проводившейся на воздухе.

Изучение температурной зависимости коэрцитивной силы H_c сплавов Ni-Cu [107] показало, что интенсивная пластическая деформация не влияет на величину температуры Кюри Ni, тогда как коэрцитивная сила H_c субмикроструктурного сплава Ni-Cu и СМК-Ni в несколько раз больше, чем H_c исходного сплава и крупнозернистого никеля.

Исследования микроструктуры и магнитного гистерезиса субмикроструктурных Ni и Co [108,109] подтверждают, что коэрцитивная сила пластически деформированных ферромагнетиков в несколько раз выше, чем H_c исходных металлов. В [108]

показано, что отжиг СМК-Ni при $T \leq 470$ К приводит к уменьшению коэрцитивной силы при практически неизменном размере зерен. Отжиг при более высоких температурах сопровождается одновременным снижением H_c и увеличением размера зерен. Из этого следует, что повышенная коэрцитивная сила СМК металлов и сплавов в равной степени обусловлена напряженным неравновесным состоянием границ раздела, с одной стороны, и малым размером зерен, с другой стороны. Релаксация границ раздела в результате отжига или рост зерен снижают величину H_c .

В [110] для изучения структуры границ раздела в нс-Fe ($d = 10\text{--}15$ нм) были использованы методы магнитного последдействия (after-effect) и магнитного насыщения. Магнитное последствие представляет собой временную зависимость магнитной восприимчивости после размагничивания. Отжиг нс-Fe при $T = 350\text{--}500$ К приводил к необратимым изменениям спектра магнитного последствия; одновременно с этим наблюдалась временная зависимость магнитного последствия. Согласно [110] подобные изменения обусловлены переориентацией атомов, связанной с уменьшением свободных объемов в границах раздела. После отжига нс-Fe при 600 К магнитный момент, приходящийся на один атом железа при температуре 5 К, увеличился с 2, $0\mu_B$ до 2, $2\mu_B$, т.е. до величины, соответствующей обычно крупнозернистому α -Fe. Это означает, что в нс-Fe локальное распределение атомов в границах раздела несколько отличается от такового в крупнозернистом железе.

В последнее десятилетие особый интерес вызывают ферромагнитные аморфные сплавы (металлические стекла) на основе Fe с добавками Nb, Cu, Si, B, на основе Co или Fe-Co с добавками Si и B, сплавы систем Fe-M-C, Co-M-C, Ni-M-C (M-Zr, Hf, Nb, Ta). Путем кристаллизации таких аморфных материалов получают нанокристаллические сплавы с размером зерна 8–20 нм, обладающие уникальными магнитными свойствами. Изменения структуры и свойств этих и других металлических сплавов, связанные с переходом из аморфного в нанокристаллическое состояние, рассмотрены, в частности, в работе [111]. Кристаллизация аморфных сплавов осуществляется при малой подвижности атомов, что в большей степени благоприятствует образованию кристаллитов, чем их росту, т.е. способствует формированию нанокристаллической структуры. Наиболее известны нанокристаллические сплавы FeCuNbSiB ($\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$), называемые "finemet". Эти сплавы являются мягкими магнитными

материалами с очень низкой коэрцитивной силой, сравнимой с H_c аморфных сплавов на основе кобальта, и высоким магнитным насыщением, близким к таковому в аморфных сплавах на основе Fe [112,113].

Развитие наноструктуры в аморфном сплаве предполагает сочетание высокой скорости образования центров кристаллизации и малой скорости их роста. В сплавах FeCuNbSiB наличие Cu способствует увеличению числа центров кристаллизации и их равномерному распределению в объеме, Nb замедляет рост зерен, а Si способствует образованию ОЦК фазы α -Fe(Si). Отжиг аморфного сплава при 740–820 К вызывает выделение кристаллитов упорядоченного твердого раствора α -Fe(Si) размером 10–15 нм с содержанием Si до 13–19 ат.%; кристаллиты α -Fe(Si) разделены тонким слоем аморфной фазы (рис. 5.13) [113, 114]. Наличие меди снижает энергию активации кристаллизации и облегчает зарождение ОЦК фазы α -Fe(Si) [115]. Кристаллизация при более высокой температуре отжига ведет к образованию боридных фаз. Выделение тех или иных фаз зависит от соотношения между температурой и временем отжига: количество ОЦК фазы растет, а аморфной фазы — уменьшается при увеличении температуры и времени отжига. Наибольшими магнитной проницаемостью μ и магнитным насыщением обладают сплавы с высоким содержанием ОЦК фазы, получаемые отжигом при 780–820 К в течение 1 часа.

В обычных ферромагнитных сплавах рост зерен приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Согласно [113] для нанокристаллических сплавов систем Fe-Cu-M-Si-B (M-Nb, Ta, W, Mo, Zr, V) коэрцитивная сила пропорциональна квадрату размера зерна, т.е. $H_c \sim d^2$. Сплав Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ со средним размером зерен ~ 10 нм имеет очень низкую коэрцитивную силу $H_c \approx 0,5$ А/м. Высокая чувствительность магнитной проницаемости, коэрцитивной силы, намагниченности насыщения, магнитострикции и других магнитных характеристик этих сплавов к их микроструктуре явилась причиной активных исследований условий кристаллизации аморфных сплавов [114–125]. В [24, 126] показано, что предварительная деформация (~ 6 %) прокаткой ленты аморфного сплава Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ с последующим часовым отжигом при 813–820 К дополнительно уменьшает зерна от 8–10 до 4–6 нм. Низкотемпературный отжиг сплава при 723 К в течение 1 часа и последующий кратковременный отжиг при 923 К в течение 10 с привел к получению нанокристаллической структуры с размером зерен 4–5 нм. Фазовый состав сплавов,

полученных этими способами, был тот же, как после обычной кристаллизации при 810–820 К.

В настоящее время известны и другие магнитомягкие нанокристаллические сплавы, получаемые кристаллизацией аморфных сплавов. Сплавы Fe-M-C, Fe-M-B, Fe-M-N и Fe-M-O (M — Zr, Hf, Nb, Ta, Ti) (рис. 5.13) при среднем размере зерен 10 нм имеют проницаемость $\mu = 4000\text{--}5000$ и малую ($< 10^{-6}$) величину магнитострикции [113, 127–129].

Исследование нанокристаллических сплавов Fe-M-B (M-Zr, Hf, Nb) [130] показало, что их магнитные свойства можно значи-

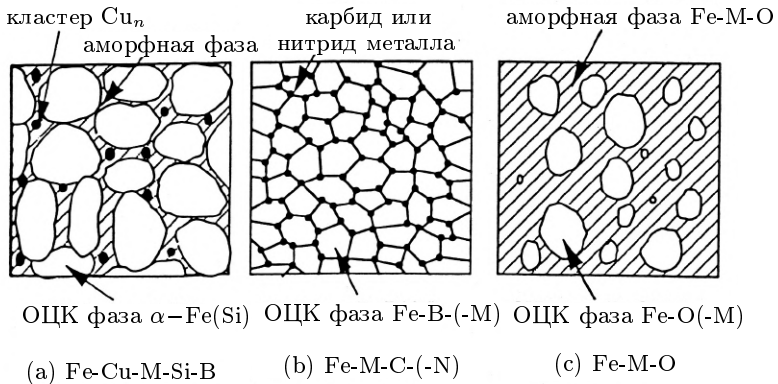


Рис. 5.13. Схематическая микроструктура типичных нанокристаллических мягких магнитных сплавов, получаемых кристаллизацией аморфного состояния [113].

тельно улучшить, если увеличить скорость нагрева до температуры, при которой проводится кристаллизационный отжиг. Так, магнитная проницаемость μ сплава $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_7\text{B}_3$, отожженного для кристаллизации при 923 К в течение 1 часа, составляла 2400 и 29000 при скорости нагрева 0,008 и 3,3 К/с, соответственно; коэрцитивная сила сплава при тех же скоростях нагрева была равна 20 и 5 А/м, соответственно. Высокая скорость нагрева позволяла получать более узкое распределение зерен выделяющейся тонкодисперсной ОЦК фазы по размеру и уменьшить средний размер зерна: при скорости нагрева 0,042 К/с средний размер зерна ОЦК фазы был 19,8 нм, а при скорости нагрева 3,3 К/с — 13,3 нм. Коэрцитивная сила H_c нанокристаллических сплавов $\text{Fe}_{78\text{--}93}\text{M}_{5\text{--}11}\text{B}_{2\text{--}11}$ (M-Zr, Hf, Nb) в области размера зерен $d < 35$ нм пропорциональна $d^{5/2}$ и быстро растет с увеличением размера зерна; при $35 < d < 100$ нм коэрцитивная

сила $H_c \approx 1200\text{--}1300$ А/м и не зависит от размера зерна. Введение в сплавы Fe-M-B небольших легирующих добавок позволяло добиться дополнительного улучшения магнитных свойств [130]. Например, магнитная проницаемость сплава $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$, отожженного при 923 К в течение 1 часа со скоростью нагрева 3,3 К/с, составляла ~ 34000 ; введение в этот сплав небольшого количества галлия Ga и кристаллизация в таких же условиях позволили получить нанокристаллический сплав $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_9\text{Ga}_1$ с магнитной проницаемостью 38000 при частоте 1 кГц.

Мягкие магнитные сплавы систем Fe-Cu-Nb-Si-B и Fe-M-B (где M-Zr, Hf, Nb или Ta), получаемые быстрой закалкой в виде ленты, неустойчивы при высокой температуре. Между тем в ряде случаев, например, для использования в записывающих магнитных головках, требуются тонкопленочные мягкие магнитные материалы, имеющие термическую стабильность, достаточную, чтобы сохранить свои свойства в процессе высокотемпературного соединения с подложкой. Этим требованиям отвечают наноструктурные композитные материалы систем Fe-M-C, Co-M-C и Ni-M-C (M-переходный металл IV или V группы) [111, 128, 131]. Пленки аморфных сплавов наносят распылением и затем кристаллизуют при порядка 700 К. В результате получают нанокристаллическую металлическую матрицу с зернами Fe размером примерно 10 нм, в которой (главным образом, в тройных стыках зерен) распределены наночастицы карбида MC размером $d \sim 1\text{--}4$ нм [132]. Наиболее изученной является система Fe-Ta-C, сплавы которой имеют высокую термическую стабильность и могут сохранять нанокристаллическую структуру до температуры 1000 К. Для сравнения можно напомнить, что в нанокристаллическом Ni, не содержащем карбида, рост зерен начинается уже при ~ 350 К [133]. Повышенная термическая стабильность наноструктуры обусловлена сцеплением границ зерен $\alpha\text{-Fe}$ с наночастицами карбида тантала TaC. При кристаллизации сплавов Fe-Ta-C сначала образуются кристаллиты $\alpha\text{-Fe}$, в процессе роста которых тантал Ta и углерод C выделяются из них в аморфную фазу и образуют (при эквиатомном соотношении) дисперсные наноразмерные выделения стехиометрического карбида TaC. В случае, если имеется избыток тантала или углерода, могут образовываться другие соединения. Согласно [134] наилучшие мягкие магнитные свойства имеет сплав $\text{Fe}_{81,4}\text{Ta}_{8,3}\text{C}_{10,3}$.

Кристаллизация аморфных сплавов позволяет получать не только магнитомягкие, но и магнито жесткие нанокристаллические материалы с высокой коэрцитивной силой. В [126] показано,

что отжиг в течение 1 часа при 823 К аморфных мягких магнитных ($H_c \leq 40$ А/м) сплавов $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$, $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_7\text{Si}_x\text{B}_{15-x}$ ($x = 3$ или 5) привел к увеличению H_c в 125–700 раз. Кристаллизация при 873 К в течение 1 часа или быстрая кристаллизация в течение 10 с при 923 К аморфного мягкого магнитного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ с $H_c < 1$ А/м позволяют получить нанокристаллические сплавы с размером зерен 50–200 нм и $H_c = 3200$ А/м или же со средним размером зерен 15–50 нм, $H_c = 8800$ А/м и повышенной остаточной намагниченностью, соответственно [22, 135]. Возрастание коэрцитивной силы связано с выделением тонкодисперсных кристаллических фаз, из которых наиболее высококоэрцитивной является кубическая фаза $\alpha\text{-Co}$. Высококоэрцитивное состояние сплава, полученного быстрой кристаллизацией, термически стабильно и сохраняется неизменным после отжига при 673 К. Согласно [22, 135] повышение коэрцитивной силы быстро закристаллизованного сплава по сравнению с медленно закристаллизованным сплавом является следствием выделения анизотропных однодоменных частиц ОЦК $\alpha\text{-Fe}$ с большой намагниченностью насыщения, с одной стороны, и уменьшения размера зерен $\alpha\text{-Co}$, с другой стороны. Увеличение остаточной намагниченности нанокристаллического сплава может быть вызвано обменным взаимодействием между намагниченностью зерен, размер которых меньше ширины междоменной границы.

Глава 6

Наноструктура неупорядоченных систем

Исследования стекол и аморфных металлических сплавов, выполненные после 1985 года, показывают, что для неупорядоченных материалов характерна своеобразная наноструктура. Подтверждением нанонеоднородной структуры аморфных металлических сплавов служат, в частности, результаты дифракционных и электронно-микроскопических исследований [1–11], рассмотренные в предшествующих разделах. Аналогичные выводы о нанонеоднородном строении стекол и аморфных веществ были независимо сделаны на основе исследований низкоэнергетических колебательных спектров и свойств, определяемых спектральным распределением упругих колебаний. Кратко рассмотрим результаты этих исследований.

Колебательные спектры таких неупорядоченных систем как стекла и аморфные тела существенно отличаются от спектров обычных кристаллов. Плотность колебательных состояний кристаллов в низкоэнергетической области хорошо описывается дебаевским законом (3.20). В отличие от кристаллов в спектрах стекол и аморфных веществ при энергиях меньше 1 К наблюдается постоянная плотность колебательных состояний, а в области энергий 2–10 мэВ (> 15 К) имеется избыточная (по сравнению с дебаевской) плотность колебательных состояний. Эта избыточная плотность состояний наблюдается во всех стеклах и проявляется в низкоэнергетических спектрах неупругого рассеяния нейтронов, низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света (КРС), в спектрах инфракрасного поглощения, в низкотемпературной теплоемкости и теплопроводности. Согласно модельным представлениям [12–16] колебательные возбуждения, ответственные за избыточную плотность состояний в неупорядоченных телах, локализованы в области, содержащей от нескольких десятков до сотни атомов и имеющей размер от одного до нескольких нанометров. Таким образом, низкоэнер-

гетические особенности фононных спектров неупорядоченных материалов свидетельствуют о наличии в структуре аморфных веществ и стекол характерного пространственного масштаба порядка нескольких нанометров, т.е. о наноструктурном строении указанных материалов.

Действительно, сопоставление анализа колебательных спектров наночастиц и экспериментальных результатов по фононным спектрам и низкотемпературной теплоемкости наночастиц и наноматериалов (см. раздел 3.3) с наблюдаемыми особенностями низкоэнергетических спектров неупорядоченных тел обнаруживает в обоих случаях более высокую, чем в кристаллах, плотность колебательных состояний в области энергий меньше 15 мэВ и, как следствие, более высокую теплоемкость нанокристаллических и неупорядоченных материалов по сравнению с кристаллами. Различие колебательных спектров нанокристаллических и стеклообразных материалов в области низких частот состоит в том, что в стеклах избыточная плотность колебательных состояний выглядит как пик (рис. 6.1), а в нанокристаллических материалах с размером частиц ~ 10 нм — как наплыв (см., например, плотность фононных состояний $g(\omega)$ для p-Ni рис. 3.12).

Низкоэнергетические квазилокальные возбуждения в стеклообразных материалах и их кристаллических аналогах As_2S_3 , SiO_2 и $Mg_{70}Zn_{30}$ были изучены методами неупругого некогерентного рассеяния нейтронов и комбинационного рассеяния света [16]. Неупругое рассеяние нейтронов дает прямую информацию о плотности колебательных состояний (рис. 6.1). Избыточная плотность колебательных состояний $\Delta g(\omega) = g(\omega) - g_D(\omega)$, где $g_D(\omega)$ — дебаевская плотность колебательных состояний, найденная по экспериментальным скоростям звука, для всех трех неупорядоченных материалов представляет собой пик, который в максимуме превышает $g_D(\omega)$ при этой энергии в 2–6 раз. Одинаковая спектральная форма приведенной избыточной плотности состояний $\Delta g' = \Delta g(\omega)/\Delta g(\omega_{max})$ как функции от E/E_{max} в стеклах разного химического состава, с разным характером ближнего порядка и разным типом химической связи (плоскостная структура в As_2S_3 , ковалентные связи в SiO_2 , плотная упаковка в металлических стеклах $Mg_{70}Zn_{30}$) указывает на универсальный характер особенностей структуры аморфных материалов, ответственных за появление низкочастотных аномалий колебательных спектров.

В спектрах КРС стекол в низкочастотной области наблю-

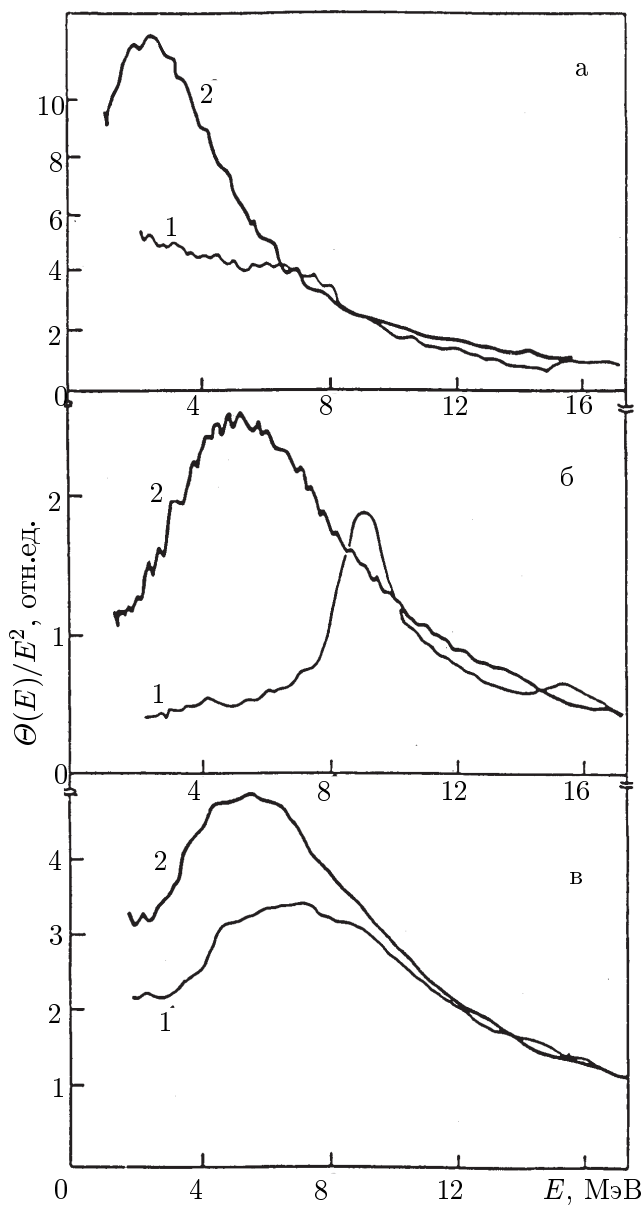


Рис. 6.1. Плотность колебательных состояний в кристаллическом (1) и стеклообразном (2) материалах [16]: а — As_2S_3 ; б — SiO_2 ; в — $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$.

дается широкий пик, отсутствующий в спектрах КРС соответствующих кристаллов. Анализ спектров показал, что низкочастотный пик связан с рассеянием света первого порядка на колебательных возбуждениях, подчиняющихся статистике Бозе [16]. Характерная частота максимума бозонного пика лежит в области акустических колебаний и составляет в разных материалах $1/3$ – $1/7$ от дебаевской частоты ω_D ; это означает, что характерная длина локализации колебательных возбуждений, рассеяние на которых дает бозонный пик, составляет несколько межатомных расстояний. Бозонный пик является отражением избыточной плотности колебательных состояний в спектре КРС. В приведенных координатах спектральная форма бозонного пика для самых различных стекол, полученных охлаждением расплава, оказывается одинаковой [17].

Наиболее оптимальной функцией, описывающей экспериментальные спектры избыточной плотности колебательных состояний и бозонный пик в стеклах и содержащей наименьшее число подгоночных параметров, является логарифмически нормальная функция

$$\Delta g'(\omega) = \exp \left[-\frac{\ln^2(\omega/\omega_{max})}{2\sigma^2} \right]. \quad (6.1)$$

В приведенных координатах функция (6.1) определяется только одним безразмерным параметром — дисперсией распределения σ , которая для всех низкомолекулярных стекол равна одному и тому же числу $0,48 \pm 0,05$ [18]. Таким образом, в физике стекол появляется новый универсальный параметр — дисперсия распределения σ , связанная с характеристиками наноструктуры. Заметим, что аналогичной логарифмически нормальной функцией (1.1) описывается и распределение по размерам нанокристаллических частиц, получаемых испарением и конденсацией.

Все это дало основание авторам [16] связать избыточную плотность колебательных состояний в стеклах с наличием в них характерной длины — радиуса, имеющего нанометровый масштаб. Предполагается, что низкоэнергетические колебательные возбуждения, ответственные за избыточную плотность состояний, локализованы на нанонеоднородностях структуры. Это подтверждают, в частности, результаты исследования методом низкочастотного КРС стекол, в матрице которых были выращены кластеры другого химического состава размером несколько нанометров [19, 20]. В [19] изучали фотохромные стекла с матрицей SiO_2 - V_2O_5 , в которой содержались кластеры галоидного



серебра. Размер кластеров зависел от продолжительности отжига образцов и менялся в пределах $\sim 4\text{--}8$ нм. В спектрах КРС исходного стекла наблюдался бозонный пик, характерный для спектров всех стеклообразных материалов (рис. 6.2). Отжиг образцов приводил к изменению спектра только в области низких частот, где возникал новый пик: а именно, после отжига, при наличии в матрице стекла кластеров в количестве не менее 2 %,

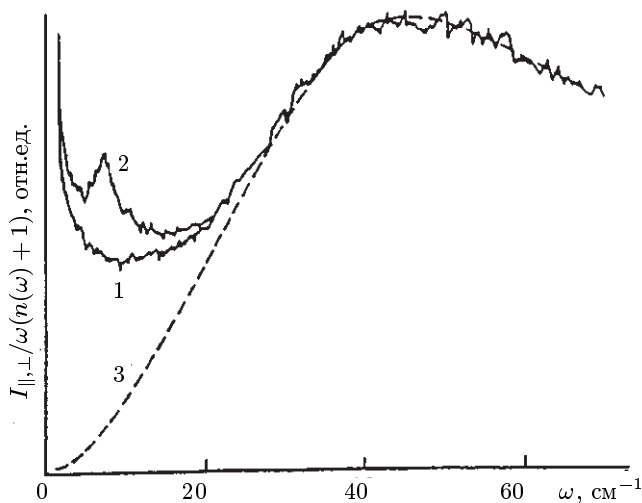


Рис. 6.2. Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в фотохромных стеклах с матрицей $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, содержащей галоидное серебро [16]: 1 — исходный образец; 2 — отожженный образец с кластерами галоидного серебра; 3 — расчетный спектр вклада акустических колебательных возбуждений.

в спектре неупруго рассеянного света появлялась дополнительная полоса (рис. 6.2).

Различие спектров отожженного и исходного образцов соответствует спектру поверхностных колебательных мод кластеров, причем в экспериментальном спектре КРС видны только основные моды с частотой

$$\omega^T = 0, 8v_t/d, \quad (6.2)$$

где v_t — поперечная скорость звука, d — диаметр сферического кластера, ω^T — частота основной торсионной моды. В [20],

где изучали стекла $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ с кластерами MgCr_2O_3 - MgAl_2O_3 , в аналогичном спектре проявлялись лишь сферические колебательные моды с частотой

$$\omega^S = 0,8v_\ell/d, \quad (6.3)$$

где v_ℓ — продольная скорость звука. Разница между первым и вторым случаями связана с различным соотношением в них упругих констант кластера и матрицы: в фотохромных стеклах матрица, более жесткая, чем кластер, подавляет сферические колебания.

Выполненный в [21] анализ показал, что низкотемпературная теплопроводность стекол с кластерами имеет плато, характерное положение которого коррелирует с размером кластеров. Согласно [21] в области плато выполняется критерий Иоффе-Регеля для локализации фононов, т.е. $\lambda \sim l$, где l — длина свободного пробега, которая при сильном рассеянии определяется размером неоднородности структуры, а λ — длина волны фонона. Сопоставляя эти данные с результатами измерений теплопроводности в стеклах с кластерами, где локализация проявляется на масштабе, равном корреляционной длине структуры, авторы [21] нашли, что длина корреляции для стекол равна 1–3 нм.

Прямой расчет избыточной низкоэнергетической плотности колебательных состояний в среде с флуктуирующими упругими константами, выполненный [22] в рамках теории возмущений по малым флуктуациям, показал, что флуктуации упругих констант с радиусом корреляции $R_c \sim 1$ –2 нм приводят к появлению в низкочастотной ($\omega \sim v/R_c$) области избыточной плотности состояний. Можно показать, что любая разумная функция корреляции упругих констант, убывающая с расстоянием, приводит к перемещению части высокочастотных колебательных мод в низкочастотную часть спектра, тем самым образуя избыточную плотность колебательных состояний. Как уже было отмечено, спектр избыточной плотности колебательных состояний хорошо аппроксимируется логарифмически нормальной функцией (6.1) со значением дисперсии логарифма частоты $\sigma = 0,48$. Если избыточная плотность состояний обусловлена колебательными возбуждениями, локализованными на нанометровых неоднородностях структуры, то частота квазилокальных колебаний ω связана с размером неоднородности d соотношением $\omega = Kv/d$, где K — константа порядка единицы. Это означает, что распределение нанонеоднородностей по размеру может быть также описа-

но логарифмически нормальной функцией, аналогичной (6.1), с той же величиной дисперсии σ :

$$F(d) = \exp \left[-\frac{\ln^2(d/d_0)}{4\sigma^2} \right]. \quad (6.4)$$

В (6.4) d_0 — наиболее вероятный размер нанонеоднородности.

Связанные с наличием нанонеоднородностей низкоэнергетические особенности колебательных спектров стекол могут существенно влиять на свойства стекол не только при низких, но и при высоких температурах вплоть до температуры затвердевания стекла. К таким свойствам относятся те, для которых влияние низкоэнергетической плотности колебательных состояний усилено по сравнению с областью спектра вблизи дебаевской частоты. Например, вклад низкоэнергетических фононов в величину среднеквадратичных тепловых колебаний атомов усилен пропорционально обратному квадрату частоты колебаний. В результате, как показано в [23], наличие в стеклах избыточной плотности колебательных состояний, составляющей примерно 10 %, увеличивает амплитуду тепловых колебаний атомов на 30–40 % по сравнению с кристаллическим материалом, имеющим ту же температуру.

Предлагаемая [16] универсальная форма спектра низкоэнергетических колебаний стеклообразных и аморфных веществ означает, что в их структуре имеются неоднородности нанометрового размера. В том хаосе и беспорядке, с которым обычно связывают структуру аморфных материалов и стекол, имеется универсальный пространственный масштаб, присущий стеклам различной природы (диэлектрическим, полупроводниковым, металлическим). Наличие в неупорядоченных материалах нанобластей может, по мнению [16], иметь для теории стеклообразного и жидкого состояния такую же важную роль, как наличие элементарной ячейки для теории строения кристаллов.

Заключение

Исследования последнего десятилетия существенно расширили представления об эффектах, связанных с размерами зерен (кристаллитов) твердого тела. Длительное время основное внимание было сосредоточено на изучении малых частиц — нанокластеров, свойства которых являются промежуточными между свойствами изолированных атомов и поликристаллического твердого тела. Создание методов получения компактных материалов с необычайно тонкозернистой структурой, в которой зерна имеют нанометровые размеры, позволило перейти к изучению структуры и свойств твердого тела в нанокристаллическом состоянии. В настоящее время основными методами получения компактных нанокристаллических материалов являются [1, 2]: компактирование изолированных нанокластеров, полученных испарением и конденсацией, осаждением из растворов или разложением прекурсоров; кристаллизация аморфных сплавов; интенсивная пластическая деформация [3–17]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, ни один из них не является универсальным, так как наилучшим образом применим для вполне определенного круга объектов. Исследования структуры и свойств наноматериалов развиваются очень интенсивно — в 1993 году в Мехико прошла первая международная конференция по наноструктурным материалам, а в 1995–1999 гг. в мире состоялось уже более 50 международных конференций по этим материалам. С 1992 года появилось несколько новых международных научных журналов, посвященных исключительно нанокристаллическому состоянию.

Анализ накопленных экспериментальных результатов показывает, что в нанокристаллическом твердом теле важную роль играет не только размер зерна (как в изолированных наночастицах), но и структура и состояние границ раздела (границ зерен). Действительно, состояние межзеренных границ в компактных наноматериалах, полученных разными методами, имеет заметные различия. Например, в наноматериалах, полученных интенсивной деформацией, границы зерен отличаются высокой плотностью дислокаций, а в наноматериалах, полученных кристаллизацией, границы зерен могут быть квазиаморфными или иметь сильно искаженное кристаллическое строение. Все эти особенности нужно учитывать при интерпретации свойств компактных наноматериалов. Особенно отчетливо влияние границ раздела на структуру и свойства проявляется в наноматери-

алах, полученных компактированием или интенсивной пластической деформацией. В этих наноматериалах непосредственно после их получения границы раздела находятся в неравновесном напряженном состоянии с избыточной энергией. Релаксация неравновесных границ раздела в нанокристаллических металлах и сплавах происходит самопроизвольно даже при комнатной температуре и, как правило, сопровождается некоторым ростом зерен [13, 18]. Керамические (оксидные) наноматериалы более стабильны, чем металлические: их структура и размер зерен могут оставаться почти неизменными даже после отжига при 600–800 К [19].

Свойства нанокристаллических металлов и сплавов, особенно полученных компактированием нанокластеров, очень чувствительны к примеси кислорода. Чрезвычайно большая площадь границ раздела обуславливает высокую химическую активность нанокристаллических металлов. Значительная часть необычных результатов, полученных в период до 1992 года, после последующей тщательной проверки оказалась следствием загрязнения нанокристаллических металлов примесным кислородом, а в случае Pd — также водородом.

Для теоретического осмысления экспериментальных результатов, полученных на изолированных наночастицах и компактных нанокристаллических материалах, большое значение имеет разделение поверхностных (связанных с границами раздела) и объемных (связанных с размером частиц) эффектов. В настоящее время эта задача далека от полного разрешения. В целом уровень теоретического понимания и объяснения строения и свойств изолированных наночастиц заметно выше по сравнению с компактными нанокристаллическими материалами. Это связано с тем, что дисперсные системы и нанокластеры изучаются уже с начала XX века, а компактные наноматериалы стали объектом изучения только после 1982 года. Нет сомнения, что активно ведущиеся исследования компактных нанокристаллических материалов позволят в ближайшие 10–15 лет ликвидировать отмеченное отставание.

Анализируя состояние материаловедческих исследований, академик Н.П. Лякишев выделил четыре стадии "жизни" конструкционных материалов — зарождение идеи, интенсивные исследования, рост производства и снижение производства [20]. По его мнению, компактные нанокристаллические материалы находятся на стадии интенсивных исследований. Можно ожидать, что в ближайшие годы интенсивность изучения нанокристаллических

материалов будет возрастать. Наиболее актуальными направлениями их исследования будут, по-видимому, детальное изучение микроструктуры; разделение эффектов, обусловленных размерами частиц и границами раздела; определение условий стабилизации наноструктуры, обеспечивающих сохранение достигнутых свойств; создание моделей нанокристаллического состояния, позволяющих дать его адекватное теоретическое описание.

* * *

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

Список литературы

К введению

1. *Gleiter H.* // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1, No 1. P. 1.
2. *Birringner R., Gleiter H.* // In: Encyclopedia of Material Science and Engineering. Suppl. Vol. 1 / Ed. R.W.Cahn. Oxford: Pergamon Press, 1988. P.339.
3. *Siegel R.W.* // Ann. Rev. Mater. Sci. 1991. V.21. P. 559.
4. *Siegel R.W.* // Nanostruct. Mater. 1993. V.3, No 1-6. P.1.
5. *Schaefer H.E.* // In: Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure / Ed. M.A.Nastasi. Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. P.81.
6. *Siegel R.W.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1994. V.55, No 10. P. 1097.
7. *Морохов И. Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
8. *Морохов И.Д., Петинков В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф.* //УФН. 1981. Т. 133, № 4. С. 653.
9. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
10. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
11. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
12. *Лариков Л.Н.* //Металлофизика. 1992. Т. 14, № 7. С.3.
13. *Лариков Л.Н.* //Металлофизика и новейшие технологии. 1995. Т.17, № 1. С.3; 1995. Т.17,№9. С.56.
14. *Андреевский Р.А.* // Успехи химии. 1994. Т.63, № 5. С.431.
15. *Гусев А.И.* // УФН. 1998. Т.168, № 1. С.55.
16. *Che M., Bennet C.O.* //Advances in Catalysis. 1989. V.36. P.55.
17. *Ponec V.* // Advances in Catalysis. 1983. V.32. P.149.
18. *Karpinski Z.* // Advances in Catalysis. 1990. V.37. P.45.
19. *Наймак О.Б.* // ФММ. 1997. Т.84, № 4. С.5.
20. *Kröner E.* // In: Lecture Notes in Physics. Eds. E. Kröner, K. Kinchassner. Heidelberg: Springer, 1986. P.281-296.
21. *Кадич А., Эделен Д.* Калибровочная теория дислокаций и дисклиниаций. М.: Мир, 1987. 168 с.

К главе 1

1. *Kohlschütter V., Ehlers C.* // Ztschr. Electrochem. 1912. Bd. 18, No 16. S.373.
2. *Kohlschütter V., Noll N.* // Ztschr. Electrochem. 1912. Bd. 18, No 18. S.419.
3. *Harris L., Jeffries D., Siegel B.M.* // J. Appl. Phys. 1948. V.19, No 8. P.791.

4. Ген М.Я., Зискин М.С., Петров Ю.И. // ДАН СССР. 1959. Т.127, №3. С.366.
5. Ген М.Я., Величенкова Е.А., Еремина И.В., Зискин М.С. // ФТТ. 1964. Т.6, № 6. С. 1622 .
6. Ген М.Я., Еремина И.В., Федорова Е.А. // ФММ. 1966. Т.22, № 5. С.721.
7. Тихомиров В., Лидов А.//ЖРФХО. 1833. Т.15. С.421.
8. Bredig G.// Ztschr. Electrochem. 1898. Bd.4, No 22. S.514.
9. Сведберг С. Образование коллоидов. Ленинград: НХТИ, 1927.
10. Gen M.J., Zelmanoff J.L., Schalnikoff A.J. // Kolloid-Ztschr. 1933. Bd.63, No 3. S.263.
11. Ген М.Я., Петров Ю.И. // Успехи химии. 1969. Т.38, № 12. С.2249.
12. Смирнов Б.М.// УФН. 1992. Т.162, № 1. С.119.
13. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисциплинации в кристаллах. Ленинград: Наука, 1986.
14. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
15. Mühlbuch J., Recknagel E, Sattler K.// Surface Sci. 1981. V.106, No 1. P. 188.
16. Петров Ю.И. // Оптика и спектроскопия. 1969. Т.27, № 4. С.665.
17. Kimoto K., Nishida I.// J. Phys. Soc. Japan. 1977. V.42, No 6. P.2071.
18. Gunther B., Kampmann A. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1, No 1. P.27.
19. Hahn H., Averback R.S.//J. Appl. Phys. 1990. V.67, No 2. P.1113.
20. Skandan G., Hahn H., Parker J.C. // Scripta Metal. Mater. 1991. V.25, No 10. P.2389.
21. Iwama S., Hayakawa K., Arizumi T.// J. Cryst. Growth. 1982. V.56, No 2. P.265; 1984. V.66, No 1.P.189.
22. El-Shall M.S., Slack W., Vann W. et al. //J. Phys. Chem. 1994. V.98, No 12. P.3067.
23. El-Shall M.S., Gravier D., Pemisz U., Baraton M.I. //Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.297.
24. Kear B.H., Strutt P.R. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.227.
25. Троицкий В.И., Гуров В.С., Берестенко В.И. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13, № 3. С.267.
26. Миллер Т.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 4. С.557; 595.
27. Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Зятевич Д.П. // Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева. 1979.Т.24, №3. С.228.
28. Миллер Т.Н., Грабис Я.П. // В кн.: Методы получения, свойства и области применения нитридов. Рига:Зинатне, 1980. С.5.
29. Миллер Т.Н. // В кн.: Нитриды—методы получения, свойства и области применения. В 2-х т. Рига: Зинатне, 1984. Т.I. С.8.

30. *Chorley R.W., Lednor P.W.* // *Advanced Mater.* 1991. V.3, No 10. P.474.
31. *Uyeda R.* // *Progr. Mater. Sci.* 1991. V.35, No 1. P.1.
32. *Петрунин В.Ф., Позонин В.А., Трусов Л.И. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т.17, № 1.С.59.
33. *Петрунин В.Ф., Андреев Ю.Г., Миллер Т.Н., Грабис Я.П.* // Порошковая металлургия. № 9. С.90.
34. *Петрунин В.Ф., Андреев Ю.Г., Троицкий В.Н., Гребцова О.М.* // *Поверхность.* 1982. № 11.С.143.
35. *Блинков И.В., Иванов А.В., Орехов И.Е.* // *Физика и химия обработки материалов.* 1992. №2. С.73.
36. *Kijima K., Nogushi H., Konishi M.* // *J. Mater. Sci.* 1989. V.24, No 8. P.2929.
37. *Thevenot F.* // In: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* / Ed. R.Freer. Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1990. P.87.
38. *Гусев А.И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
39. *Алексеев Н.В., Самохин А.В., Куркин Е.Н. и др.* // *Физика и химия обработки материалов.* 1997. №3. С.33.
40. *Хэггерти Дж., Кеннон У.* // В кн.: *Индукцируемые лазером химические процессы.* М.: Мир,1984. С.183.
41. *Casey L.D., Haggerty J.S.* // *J. Mater. Sci.* 1987. V.22, No 2. P.737.
42. *Bauer R.A., Becht J.G.M., Kruis F.E. et al.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1991. V.74, No 11. P.2759.
43. *Suzuki M., Maniette Y., Nakata Y., Okutani T.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. V.76, No 5. P.1195.
44. *Карлов Н.В., Кириченко М.А., Лукьянчук Б.С.* // *Успехи химии.* 1993. Т.62, № 3. С.223.
45. *Rohlfing E.A., Cox D.M., Kaldor A.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V.81, No 7. P.3320.
46. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* // *Nature.* 1985. V.318, No 6042. P.162.
47. *Curl R.F., Smalley R.E.* // *Science.* 1988. V.242, No 4881. P.1017.
48. *Kroto H.W., Allaf A.W., Balm S.P.* // *Chem. Rev.* 1991. V.91, No 6. P.1213.
49. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // *УФН.* 1995. Т.165, № 9. С.977.
50. *Fullerenes. Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters* / Eds. G.S.Hammond, V.J.Kuck. / *ACS Symposium Series.* V.481. Washington: Amer. Chem. Soc. Publ., 1992.
51. *Guo B.C., Kerns K.P., Castleman A.W.* // *Science.* 1992. V.255, No 5050. P. 1411.
52. *Lin Z., Hall M.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V.115, No 24. P.11165.
53. *Guo B.C., Wei S., Purnell J. et al.* // *Science.* 1992. V.256, No 5056. P.515.
54. *Wei S., Guo B.C., Purnell J. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V.96. No 11. P.4166.

55. *Pilgrim J.S., Duncan M.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V.115, No 8. P.4395.
56. *Guo B.C., Castleman A.W.* // Adv. Met. Semicond. Clusters. 1994. V.2. P.137.
57. *Castleman A.W.* // Proc. - Electrochem. Soc. 1994. V.92-94. P.346.
58. *Methfessel M., van Schilfgaarde M., Scheffler S.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V.70, No 1. P.29; 1993. V.71, No 1. P.209.
59. *Reddy B.V., Khanna S.N., Jena P.* // Science. 1992. V.258, No 5088, P. 1640.
60. *Софронов А.А., Макурин Ю.Н., Рыжков М.В., Ивановский А.Л.* // ЖСХ. 1999. Т.25, № 8. С.597.
61. *Khanna S.N., Reddy B.V.* // Comput. Mater. Sci. 1994. V.2, No 3-4. P.638.
62. *Weaver J.H., Martins J.L, Komeda T. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V.66, No 13. P. 1741.
63. *Saito S., Oshiyama A.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V.66, No 20. P.2637.
64. *Guo B.C., Kerns K.P., Castleman A.W.* // J. Amer. Chem.Soc. 1993. V.115, No 16. P.7415.
65. *Pilgrim J.S., Duncan M.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V.115, No 15. P.6958.
66. *Wei S., Guo B.C., Deng H.T. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V.116, No 10. P.4475.
67. *Wei S., Guo B.C., Purnell J. et al.* // Science. 1992. V.256, No 5058. P.818.
68. *Rosetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1984. V.80, No 9. P.44.64.
69. *Herron N., Calabrese J.C, Forneth W.E., Wang Y.* // Science. 1993. V.259, No 5100. P. 1426.
70. *Kuczynski J., Thomas J.K.* // J. Phys. Chem. 1983. V.87, No 26. P.5498.
71. *Wang Y., Suna A.J, Mchugh J. et al.* // J. Chem. Phys. 1990. V.92, 11. P.6927.
72. *Herron N., Wang Y., Eddy M. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V.111, No 2. P.530.
73. *Wang Y., Herron N.* // J. Phys. Chem. 1987. V.91, No 1. P.257; 1988. V.92, No 18. P.4988.
74. *Богомолов В.Н.* // УФН. 1978. Т. 124, №2. С. 171.
75. *Schmid G.* Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.15.
76. *Bleier A., Cannon R.* // In: Better Ceramics Through Chemistry / Eds. C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich. Pittsburg, 1986. P.71.
77. *Franz G., Schwier G.* // In: Raw Materials for New Technologies / Ed. M.Kursten. Stuttgart: Nagele and Obermuller, 1990. P.1.
78. *Чернов В.М., Литвин В.И., Миронюк И.Ф., Цырина В.В.* // Неорган. материалы. 1993. Т.29, №7. С.1019.
79. *Hatakeyama F., Kanzaki Sh.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V.73, No 7. P.2107.

80. *McCandlish L.E., Kear B.H., Kirn B.K.* // Nanostruct. Mater. 1992. V.1. No 1. P.119.
81. *Wu L., Lin J., Kirn B.K. et al.* // In: Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar / Eds. H.Bildstem and R.Eck. Reutte: Metallwerk Plansee, 1993. V.3. P.667.
82. *Fang Z., Eason J.W.* // In: Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar / Eds. H.Bildstem and R.Eck. Reutte: Metallwerk Plansee, 1993. V.3. P.625.
83. *Seegopaul P., McCandlish L.E., Shinneman F.M.* // Intern. J. Refr. Met. and Hard Mater. 1997. V.15, No 1-3. P.133.
84. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
85. *Андреевский Р.А.* // Успехи химии. 1994. Т.63, № 5. С.431.
86. *Gonsalves K.E., Kembaiyan K.T.* // Solid State Ionics. 1989. V.32/33, No 2. P.661.
87. *Wade T., Park J., Garza E.G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V.114, No 24. P.9457.
88. *Mirabelli M.G., Lynch A.T., Sheddon L.G.* // Solid State Ionics. 1989. V.32/33, No 2. P.655.
89. *Rice G.W., Woodin R.L.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1988. V.71, No 1. P.181.
90. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1988.
91. Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г.Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991.
92. Mechanical Alloying / Ed. P.H.Shingu. Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1992.
93. *Yavari A.R., Desre P.J., Benameur T.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V.68, No 14. P.2235.
94. *Fecht H.-J.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.33.
95. *Bologh J., Vujaso L., Faigel G. et al.* // Nanostruct. Mater. 1993. V.2, No 1. P.11.
96. *Попович А.А., Василенко В.Н.* // В кн.: Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г.Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 168.
97. *Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н.* // Неорган. материалы. 1992. Т.28, № 12. С.1871.
98. *Давыдкин В.Ю., Трусов Л.И., Бутягин П.Ю. и др.* // В кн.: Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г.Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 183.
99. *Atsumi N., Yoshioka K., Yamasaki T., Ogino Y.* // Funfai oyobi Funfatsu Yakin (J. Japan. Soc. Powd. and Powd. Metall.). 1993. V.40, No 3. P.261.
100. *Teresiak A., Kubsch H.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.671.
101. *Oleszak D., Matyja H.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. No 1-4. P.423.

102. *Xueming M.A., Gang J.I.* // J. Alloys and Comp. 1996. V.245. P.L30.
103. *El-Eskandarany M.S., Omori M., Kamiyama T., Konno T.J., Sumiyama K., Hirai T., Suzuki K.* // Sci. Reports of Res. Inst. Tohoku Univ. (Sendai, Japan). 1997. V.43. No 2. P. 181.
104. *De Carui P.S., Jamieson J.C.* // Science. 1961. V.133, No 3467. P.1821.
105. *Trueb L.F.* // J. Appl. Phys. 1971. V.42, No 2. P.503.
106. *Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И.* // Хим. физика. 1986. Т.5, № 1. С.111.
107. *Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И.* // Физ. горения и взрыва. 1987. Т.23, № 4. С.74.
108. *Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямкин А.И., Петров Е.А.* // Физ. горения и взрыва. 1984. Т.20, №5. С.100.
109. *Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П. и др.* // ДАН СССР. 1988. Т.302, № 3. С.611.
110. *Мальков И.Ю., Титов В.М.* // Физ. горения и взрыва. 1993. Т.29, № 4. С. 131.
111. *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Буль А.Я. и др.* // ФТТ. 1997. Т.39, № 6. С.1125.
112. *Kuznetsov V.L., Aleksandrov M.X, Zagoruiko I.V. et al* // Carbon. 1991. V.29, No 4-5. P.665.
113. *Yoshikawa M., Mori Y., Obata H. et al* // Appl. Phys. Lett. 1995. V.67, No 5. P.694.
114. *Gamatik M.* // Phys. Rev. B. 1996. V.54, No 3. P.2150.
115. *Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Ставер А.М.* // Физ. горения и взрыва. 1990. Т.26, № 4. С.93.
116. *Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М.* // Физ. горения и взрыва. 1993. Т.29, №6. С.111.
117. *Мартынюк М.М.* // ЖТФ. Т.13, № 7. С.1262.
118. *Котов Ю.А., Яворский Н.А.* // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С.24.
119. *Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В.* Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990. 289 с.
120. *Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В.* // В кн.: Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы / труды второй межрегиональной конференции (Красноярск, 5–7 октября 1999 г.). Красноярск: КГТУ, 1999. С.31-33.
121. *Ильин А.П.* // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 3. С.94.
122. *Ильин А.П.* // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 4. С.93.
123. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Т.Я.Косолаповой.* М.: Металлургия, 1986. 928 с.
124. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.

125. Ремпель А.А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: Наука, 1992. 232 с.
126. Ремпель А.А. // УФН. 1996. Т.166, № 1. С.33.
127. Gusev A.I., Rempel A.A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. V.135, No 1. P.15.
128. Athanassiadis T., Lorenzelli N., de Novion C.H. // Ann. Chim. France. 1987. V.12, No 2. P.129.
129. Ремпель А.А., Гусев А.И. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т.69, № 6. С.436.
130. Lipatnikov V.N., Lengauer W., Ettmayer P., Keil E., Groboth G., Kny E. J. // Alloys and Comp. 1997. V.261, No 1. P. 192.
131. Lipatnikov V.N., Gusev A.I., Ettmayer P., Lengauer W. // J. of Phys.: Condens. Matter. 1999. V.11. No1. P.163.
132. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 200 с.
133. Гусев А.И. // УФН. 1998. Т.168, № 1. С.55.
134. Ремпель А.А., Макарова О.В., Назарова С.З., Гусев А.И. // В кн.: Ультратрадиционные порошки, наноструктуры, материалы / труды второй межрегиональной конференции (Красноярск, 5–7 октября 1999 г.). Красноярск: КГТУ, 1999. С. 168-174.
135. Ремпель А.А., Гусев А.И., Макарова О.В., Назарова С.З. // Перспективные материалы. 1999. №6. С.9.
136. Wurschum R., Schaefer H.-E. // In: Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications / Eds. A.S. Edelstein and R.C. Cammarata. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1996. P.277-321.
137. Ремпель А.А., Фостер М., Шэфер Г.-Э. // Докл. Акад. наук. 1992. Т.326, № 1. С.92.
138. Rempel A.A., Zueva L.V., Lipatnikov V.N., Schaefer H.-E. // Phys. Stat. Sol. (a). 1998. V.169, No 2. P.R9-R10.
139. Rempel A.A., Gusev A.I., Mulyukov R.R., Amirkhanov N.M. // Nanostruct. Mater. 1996, V.7, No 6. P.667.
140. Ремпель А.А., Гусев А.И., Назарова С.З. Мулюков Р.Р. // Доклады Акад. наук. 1996. Т.347, № 6. С.750.
141. Caudron R., Castaing J., Costa P. // Solid State Commun. 1970. V.8, No 8. P.621.
142. Борухович А.С., Волкова Н.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т.7, № 9. С. 1529.
143. Ramqvist L. // Jemkontors Annaler. 1968. V.152, No 9. P.467.

К главе 2

1. Гусев А.И. // УФН.1998. Т. 168, № 1. С.55.
2. Gleiter H. // In: Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures / Eds. N.Hansen et al. Roskilde: Rise Nat. Laboratory, 1981. P. 15.
3. Gleiter H., Marquardt P. // Ztschr. Metallkunde. 1984. V.75, No 4 S.263.

4. *Birringer R., Herr U., Gleiter H.* // Trans. Japan. Inst. Met. Suppl. 1986. V.27. P.43.
5. *Siegel R.W., Hahn H.* // In: Current Trends in Physics of Materials / Eds. M.Yussouff. Singapore: World Sci. Publ. Co, 1987. P.403.
6. *Gleiter H.* // Progr.Mater.Sci. 1989. V.33, No 4. P.233.
7. *Siegel R.W.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1994. V.55, No 10. P. 1097.
8. *Андриевский Р.А.* Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991.
9. *Matthews M.D., Pechenik A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V.74, No 7. P. 1547.
10. *Chen D.-J., Maya M.J.*//Nanostruct. Mater. 1992. V.2, No 3. P.469;
11. *Andrieuski R.A., Kalinnikov G.V., Potafeev A.F. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.353.
12. *Rabe T., Wasche R.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.357.
13. *Иванов В.В., Яворский Н.А., Котов Ю.А. и др.* // ДАН СССР. 1984. Т.275, № 4. С.873.
14. *Иванов В.В., Паранин С.Н., Гаврилин Е.А. и др.* // СФХТ. 1992. Т.5, № 6. С.1112.
15. *Ivanov V.V., Kotov Yu.A., Samatov O.M. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.287.
16. *Иванов В.В., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А.* // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 3. С.67.
17. *Андриевский Р.А., Вихрев А.Н., Иванов В.В. и др.* // ФММ. 1996. Т.81, № 1. С. 137.
18. *НоеHer H.J., Hahn H., Averback R.S.*// Defect and Diffusion Forum. 1991. V.75, No 1. P.99.
19. *Okada S., Tany F., Tanimoto H. et al.* // J. Alloys and Contr. 1994. V.211/212. P.494.
20. *Быковский Ю.А., Козленков В.П., Красильников Ю.Б., Николаев И.Н.*// Поверхность. 1992. № 12. С.69.
21. *Дудко Д.А., Алешин ВТ., Барг А.Е. и др.* //ДАН СССР. 1985. Т.285, № 1. С. 106.
22. *Барг А.Е., Дубовицкая В.Н., Дудко Д.А., Ларионов Л.Н.* // Металлофизика. 1987. Т.9, № 4. С118.
23. *Андриевский Р.А.* // Успехи химии. 1997. Т.66, № 1. С.57.
24. *Van Swygenhoven H., Boni P., Paschoud F. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.739.
25. *Hotchandani S., Kamat P.V.* // J. Phys. Chem". 1992. V.96, No 16. P.6834.
26. *Bedjia I., Hotchandani S., Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. 1993. V.97. No 42. P.11064; 1994.V.98, No 15.P.4133.
27. *O'Regan B., Gratzel M., Fitzmaurice D.*// Chem. Phys. Letters. 1991. V.183. No 1. P.89.
28. *Yoshiki H.K., Fujishima A.*// Electrochem. Soc. 1995. V.142. No 2. P.428.

29. *Kavan L., Stoto T., Gratzel M. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V.97, No 37. P.9493.
30. *Yamada K., Chow T.Y., Horihata T., Nagata M.* // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V.100, No 1-3. P.316.
31. *Андреевский Р.А.* // Успехи химии. 1994. Т.63, № 5. С.431.
32. *Lu K., Wang J.T., Wei W.D.* // Scripta Metal. Mater. 1991. V.25, No 3. P.619.
33. *Cheng T.* *Nanostruct. Mater.* //1992. V.2, No 1. P. 19.
34. *Hoffmann H.* // Thin Solid Films. 1979. V.58. P.223.
35. *Yoshizawa Y Oguma S., Yamauchi K.* // J. Appl. Phys. 1988. V.64, No 10, part 2. P.6044.
36. *Носкова Н.И., Вильданова Н.Ф., Потапов А.П., Глазер А.А.* // ФММ. 1992. Т.73, № 2. С.102.
37. *Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Глазер А.А. и др.* // ФММ. 1993. Т.76, № 5. С.171.
38. *Inoue A., Kimura H.M., Sasamori K., Masumoto T.* // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1994. V.35. P.85.
39. *Inoue A.*//Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.53.
40. *Смирнова Н.А., Левит В.И., Пылюгин В.П. и др.* // ФММ. 1986. Т.62, № 3. С.566.
41. *Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Кузнецов Р.Н. и др.* // ДАН СССР. 1988. Т.301, № 4. С.864.
42. *Valiev R.Z Krasilnikov N.A., Tsenev N.K.* // Mater. Sci. and Engineering. 1991. V.A137. P.35.
43. *Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р.* // ФММ. 1992. Т.73, № 4. С.70.
44. *Сегал В.М.* Автореф. дис. д-ра техн. наук. Минск: Физико-техн. инс-т АН БССР, 1974.
45. *Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский Ф.Е., Копылов В.И.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 1. С.115.
46. *Копылов В.И., Резников В.И.* Механика пластического деформирования металлов простым сдвигом. Деп. в ВИНТИ, № 4599-В89. М., 1989. 42 с.
47. *Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И., Павлик Д.А., Малышев В.Ф.* Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.
48. *Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R.* // Mater. Sci. and Engineering. 1993. V.A168. P.141.
49. *Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З., Копылов В.И., Мулюков Р.Р.* // Металлы. 1992. № 5. С.96.
50. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Назарова С.З., Мулюков Р.Р.* //ДАН. 1996. Т.347, № 6. С.750.
51. *Cziraki A., Geracs I., Toth-Kadar E., Bakonyi I.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. No 5-8. P.547.
52. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Мулюков Р.Р., Амирханов Н.М.* // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18, № 7. С. 14.
53. *Rempel A.A., Gusev A.I.* // Phys. stat. sol.(b). 1996. V.196, No 1. P.251.

54. *Rempel A.A., Gusev A.I., Mulyukov R.R., Amirkhanov N.M.* // Nanostruct. Mater. 1996. V.7, No 6. P.667.
55. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Назарова С.З., Мулюков Р.Р.* // ДАН. 1995. Т.345, № 3. С.330.
56. *Валиев Р.З., Мулюков Р.Р., Овчинников В.В. и др.* // Металлофизика. 1990. Т.12, № 5. С. 124.
57. *Valiev R.Z., Mulyukov R.R., Ovchinnikov V.V.* // Phil. Mag. Letters. 1990. V.62, No 4. P.253.
58. *Valiev R.Z., Mulyukov R.R., Ovchinnikov V.V., Shabashov V.A.* // Scripta Metal. Mater. 1991.V.25, No 12.P.2717.
59. *Валиев Р.З., Мулюков Р.Р., Мулюков Х.Я. и др.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15, № 1. С.78.
60. *Valiev R.Z., Vishnyakov Ya.D., Mulyukov R.R., Fainstein G.S.* // Phys. stat. sol. (a). 1990. V.117, No 2.P.549.
61. *Mulyukov Kh.Ya., Korznikova G.F., Abdulov R.Z., Valiev R.Z.* // J. Magn. and Magn. Mater. 1990.V.89, No 1.P.207.
62. *Mulyukov Kh.Ya., Korznikova G.F., Valiev R.Z.* // Phys. stat. sol. (a). 1991. V.125, No 2. P.609.
63. *Abdulov R.Z., Valiev R.Z., Krasilnikov N.A.* // Mater. Sci. Letters. 1990. V.9, No 12. P. 1445.
64. *Галеев Р.М., Валиахметов О.Р., Салищев Г.А.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 4. С. 97.
65. *Валиахметов О.Р., Галеев Р.М., Салищев Г.А.* // ФММ. 1990. Т.70, № 10. С.204.
66. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Мулюков Р.Р.* // В кн: Химия твердого тела и новые материалы. В 2-х т. Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 1996. Т.1. С.244.
67. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Мулюков Р.Р.* // В кн.: Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры / Под ред. В.Е.Редькина. Красноярск: КГТУ, 1996. С. 131.

К главе 3

1. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
2. *Морохов И.Д., Петиню В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф.* // УФН. 1981. Т.133, № 4. С.653.
3. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
4. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
5. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
6. *Ген М.Я., Петров Ю.И.* // Успехи химии. 1969. Т.38, № 12. С.2249.
7. *Богомолов В.Н.* // УФН. 1978. Т.124, № 2. С.171.
8. *Непийко С.А.* Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка, 1985.

9. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
10. *Perenboom J., Wyder P., Meier F.* // Phys. Rep. 1981. V.78, No 2. P.173.
11. *Halperin W.* // Rev. Modern Phys. 1986. V.58, No 3. P.533.
12. *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1992. Т.162, № 9. С.47.
13. *Гладких Н.Т., Хоткевич В.Н.* // УФЖ. 1971. Т.16, № 9. С.1429.
14. *Hori A.* // Chem. and Eng. Rev. 1975. V.7, No 6. P.28.
15. *Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петинов В.И., Чижов П.Е.* // ФНТ. 1975. Т.1, № 11. С.1407.
16. *Морозов Ю.Г., Костыгов А.Н., Петров А.Е. и др.* // ФТТ. 1976. Т.18, № 5. С.1394.
17. *Fujime S.* // Japan. J. Appl. Phys. 1966. V.5, No 11. P.1029.
18. *Hoare M.R., Pal P.* // J. Cryst. Growth. 1972. V.17, No 1. P.77.
19. *Hoare M.R., Pal P.* // Adv. Phys. 1971. V.20, No 84. P.161; 1975. V.24, No 5. P.645.
20. *Hoare M.R., Pal P.* // Nature - Phys. Sci. 1972. V.236, No 64. P.35.
21. *Hoare M.R., McInnes J.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1976. V.61, Precipitation. P.12.
22. *Tolbert S.H., Alivisatos A.P.* // Science. 1994. V.265, No 5170. P.373.
23. *Haase M., Alivisatos A.P.* // J. Phys. Chem. 1992. V.96, No 16. P.6756.
24. *Alivisatos A.P.* // J. Phys. Chem. 1996. V.100, No 32. P.13226.
25. *Pawlow P.* // Ztschr. phys. Chem. 1909. Bd.65, No 1. S.I; 1910. Bd.68, No 3. S.316.
26. *Hanszen K.-J.* // Ztschr. Phys. 1960. Bd.157, No 5. S.523.
27. *Wronski C.R.M.* // Brit. J. Appl. Phys. 1967. V.18, No 12. P.1731.
28. *Coombes C.J.* // J. Phys. F: Metal. Phys. 1972. V.2, No 3. P.441.
29. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. N.-Y. – Amsterdam: Benjamin Inc.Publ., 1964.
30. *Patterson B.M., Unruh K.M., Shah S.I.* // Nanostruct. Mater. 1992. V.1, No 1. P.65.
31. *Gladkikh N.T., Niedermayer R., Spiegel K.* // Phys. stat. sol. 1966. V.15, No 1. P.181.
32. *Бойко Б.Т., Пугачев А.Т., Братыхин В.М.* // ФТТ. 1968. Т.10, № 12. С.3567.
33. *Blackman M., Sambles J.R.* // Nature. 1970. V.226, No 5249. P.938.
34. *Buffat P., Borel J.* // Phys. Rev. A. 1976. V.13, No 6. P.2287.
35. *Sambles J.R.* // Proc. Roy. Soc. London A. 1971. V.324, No 1558. P.339.
36. *Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П.* // ФММ. 1981. Т.51, № 6. С.1238.
37. *Skripov V.P., Koverda V.P., Skokov V.N.* // Phys. stat. sol.(a). 1981. V.66, No 1. P.109.

38. Скоков В.Н., Коверда В.П., Скрипов В.П. // ФТТ. 1982. Т.24, № 3. С.562.
39. Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. // Кристаллография. 1982. Т.27, № 2. С.358.
40. Castro T., Reifengerger R., Choi E., Andres R.P. // Phys. Rev. B. 1990. V.42, No 13. P.8548.
41. Богомолов В.Н., Задорожний А.И., Капанадзе А.А. и др. // ФТТ. 1976. Т.18, № 10. С.3050.
42. Goldstein A.N., Echer C.M., Alivisatos A.P. // Science. 1992. V.256, No 5062. P.1425.
43. Kai H.Y. // PhD Thesis. Netherlands, Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993.
44. Ercolessi F., Andreoni V., Tosatti E. // Phys. Rev. Lett. 1991. V.66, No 7. P.911.
45. Frenken J.W.M., van der Veen J. // Phys. Rev. Lett. 1985. V.54, No 2. P.134.
46. Frenken J.W.M., Maree P.M., van der Veen J. // Phys. Rev. B. 1986. V.34, No 11. P.7506.
47. Zhu D.-M., Dash J. // Phys. Rev. Lett. 1986. V.57, No 23. P.2959.
48. Krim J., Coulomb J., Bouzidi J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V.58, No 6. P.583.
49. McRae E., Malic R. // Phys. Rev. Lett. 1987. V.58, No 14. P.1437.
50. Zhu D.-M., Dash J. // Phys. Rev. Lett. 1988. V.60, No 5. P.432.
51. Berry R., Jellinek J., Natanson G. // Phys. Rev. A. 1984. V.30, No 3. P.919.
52. Berry R., Wales D. // Phys. Rev. Lett. 1989. V.63, No 11. P. 1156.
53. Iijima S., Ichihashi T. // Phys. Rev. Lett. 1986. V.56, No 6. P.616.
54. Bovin J., Wallenberg R., Smith D. // Nature. 1985. V.317, No 6032. P.47.
55. Vergand F. // Phil. Mag. 1975. V.31, No 3. P.537.
56. Wasserman H.J., Vermaak J.S. // Surface Sci. 1970. V.22, No 1. P. 164; 1972. V.32, No 1. P.168.
57. Nepijko S.A., Pippel E., Woltersdorf J. // Phys. stat. sol.(a). 1980. V.61, No 2. P.469.
58. Woltersdorf J., Nepijko S.A., Pippel E. // Surface Sci. 1981. V.106, No 1. P.64.
59. Deutscher G., Gershenson M., Grunbaum E., Imry Y. // J. Vac. Sci. and Technol. 1973. V.10, No 5. P.697.
60. Yokozeki A., Stein G. // J. Appl. Phys. 1978. V.49, No 4. P.2224.
61. Harada J., Yao S., Ichimiya A. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V.48, No 5. P.1625.
62. Harada J., Ohshima K. // Surface Sci. 1981. V.106, No 1. P.51.
63. Montano P., Shenoy G., Alp E. et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. V.56, No 19. P.2076.
64. Solliard C., Buffat P. // J. de Physique – Colloque C2. 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-167.
65. Gamarnik M.Ya. // Phys. stat. sol. (b). 1989. V.156, No 1. P.K1.

66. Гамарник М.Я., Сидорин Ю.Ю. // Поверхность. 1990. № 4. С.124.
67. Петрунин В.Ф., Погонин В.А., Трусов Л.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1981. Т.17, № 1. С.59.
68. Петрунин В.Ф., Андреев Ю.Г., Миллер Т.Н., Грабис Я.П. // Порошковая металлургия. 1987. № 9. С.90.
69. Петрунин В.Ф., Андреев Ю.Г., Троицкий В.Н., Гребцова О.М. // Поверхность. 1982. № 11. С.143.
70. Петрунин В.Ф., Андреев Ю.Г., Миллер Т.Н. и др. // Порошковая металлургия. 1984. № 8. С.12.
71. Алямовский С.И., Зайнуллин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп. М.: Наука, 1981.
72. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286с.
73. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
74. Moroz E., Bogdanov S., Ushakov V. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1978. V.9, No 1. P.109.
75. Гамарник М.Я. // ДАН УССР. 1982. № 4. С.4.
76. Veprek S., Iqbal Z., Oswald H.R. et al. // Solid State Commun. 1981. V.39, No 3. P.509.
77. Гамарник М.Я. // ФТТ. 1988. Т.30, № 5. С.1399.
78. Cimino A., Porba P., Valigi M. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V.409, No 1. P.152.
79. Arai G., Hamilton J.F., Stohr J., Thompson A. // Phys. Rev. Lett. 1979. V.43, No 2. P.165.
80. Montano P.A., Shenoy O.K. // Solid State Commun. 1980. V.35, No 1. P.53.
81. Лидоренко Н.С., Чижев С.П., Гладких Н.Т. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 6. С.91.
82. Лидоренко Н.С., Чижев С.П., Гладких Н.Т., и др. // ДАН СССР. 1981. Т.258, № 4. С.858.
83. Чижев С.П., Лидоренко Н.С., Гладких Н.Т., и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 1. С.80.
84. Лидоренко Н.С., Чижев С.П., Гладких Н.Т. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 1. С.82.
85. Чижев С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 3. С.165.
86. Горчаков В.И., Нагаев Э.Л., Чижев С.П. // ФТТ. 1988. Т.30, № 4. С.1068.
87. Горчаков В.И., Григорьева Л.К., Нагаев Э.Л., Чижев С.П. // ЖЭТФ. 1987. Т.93, № 6. С.2090.
88. Горчаков В.И., Нагаев Э.Л. // Поверхность. 1988. № 11. С.28.
89. Löffler J., Weissmüller J., Gleiter H. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.567.
90. Нестеренко Б.А., Горбачев Б.И., Зраценский В.А. и др. // ФТТ. 1974. Т.16, № 12. С.3513.

91. *Rieder K.H., Horl E.M.* // Phys. Rev. Lett. 1968. V.20, No 5. P.209.
92. *Rieder K.H.* // Surface Sci. 1971. V.26, No 2. P.637.
93. *Rieder K.H., Drexler W.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V.34, No 3. P.148.
94. *Bolt R.H.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1939. V. 10, No 3. P.228.
95. *Maa D.-Y.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1939. V.10, No 3. P.235.
96. *Montrol E.W.* // J. Chem. Phys. 1950. V.I 8, No 2. P. 183.
97. *Maradudin A.A., Wallis R.F.* // Phys. Rev. 1966. V.148, No 2. P.945.
98. *Iosilevskii Ya.A.* // Phys. stat. sol. (b). 1971. V.46, No 1. P.125; 1972. V.53, No 2. P.405; 1973. V.60, No 1. P.39.
99. *Burt M.G.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973. V.6, No 5. P.855.
100. *Baltes H.P.* // J. de Physique - Colloque C2. 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-151.
101. *Baltes H., Steinie B., Pabst M.* // Phys. Rev. A. 1976. V.13, No 5. P.1866.
102. *Baltes H.P., Hilf E.R.* // Solid State Commun. 1973. V.12, No 5. P.369.
103. *Nonnenmacher Th.F.* // Phys. Lett. 1975. V.51A, No 4. P.213.
104. *Lautenschlager R.* // Solid State Commun. 1975. V.16, No 12. P.1331.
105. *Kubo R.* // J. Phys. Soc. Japan. 1962. V.17, No 6. P.975.
106. *Kubo R.* // J. de Physique - Colloque C2. 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-69.
107. *Chu H.T.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1988. V.49, No 10. P.1191.
108. *Couchman G, Karasz F.* // Phys. Lett. 1977. V.62, No 1. P.59.
109. *Goll G., Lohneyen H.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.559.
110. *Novotny V., Meincke P.P.M., Watson J.H.P.* // Phys. Rev. Lett. 1972. V.28, No 14. P.901.
111. *Novotny V., Meincke P.P.M.* // Phys. Rev. B. 1973. V.8, No 9. P.4186.
112. *Comsa G.H., Heitkamp D., Rade H.S.* // Solid State Commun. 1976. V.20, No 9. P.877; V.24. No 8. P.547.
113. *Chen Y.Y., Yao Y.D., Jen S.U. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. No 5-8. P.605.
114. *Chen Y.Y., Yao Y.D., Lin B.T. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. No 5-8. P.597.
115. *Yao Y.D., Chen Y.Y., Hsu C.M. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.933.
116. *Trampenau J., Bauszus K., Petry W., Herr U.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.551.
117. *Fujita T., Ohshima K., Kuroishi T.* // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V.40, No 1. P.90.
118. *Ohshima K., Fujita T., Kuroishi T.* // J. de Physique - Colloque C2. 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-163.

119. *Kashiwase Y., Nishida I., Kainuma I., Kimoto K.* // J. de Physique - Colloque C2. 1977. V.38, Suppl. No7. P.C2-157.
120. *Buffat P.* // Solid State Commun. 1977. V.23, No 8. P.547.
121. *Петров Ю.И.* // ФММ. 1965. Т. 19, № 6. С.667.
122. *Viegers M.P.A., Trooster J.M.* // Phys. Rev. B. 1977. V.15, No 1. P.72.
123. *Eynatten G. von, Bömmel H.E.* // Appl. Phys. 1977. V.14, No 4. P.415.
124. *Петров Ю.И., Котельников В.А.* // ФТТ. 1971. Т.13, № 2. С.313.
125. *Горьков Л.П., Элиашберг Г.М.* //ЖЭТФ. 1965. Т.48, № 5. С.1407.
126. *Kawabata A.* // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V.29, No 4. P.902.
127. *Monof R., Narbel C, Borel J.* //Nuovo Cimento B. 1974. V.19, No 2. P.253.
128. *Marzke R.F., Glaunsinger W.S., Bayard M.* // Solid State Commun. 1976. V.18, No 8. P.1025.
129. *Borel J., Millet J.* // J. de Physique - Colloque C2. 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-115.
130. *Задорожний А.И., Панина Л.К., Сакаш В.Ф. и др.* // ФТТ. 1980. Т.22, № 11. С.2934.
131. *Vogotolov V.N., Zadorozhney A.I., Panina L.K.* // Physica B. 1981. V.107, No 1. P.89.
132. *Богомолов В.Н., Задорожний А.И., Панина Л.К. Петрановский Ц.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т.31, №6. С.371.
133. *Harrison M.R., Edwards P.P., Klinowski J. et al.* // J. Solid State Chem. 1984. V.54, No 3. P.330.
134. *Blazey K.W., Müller K.A., Blatter F., Schumacher E.* // Europhys. Lett. 1987. V.4, No 7. P.857.
135. *Blatter F., Blazey K.W.* // Ztschr. Phys. D. 1991. Bd.18, No 4. S.427.
136. *Kimura K., Bendow S.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V.58, No 13. P.1359.
137. *Eberhardt W., Fayet P., Cox D.M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V.64, No 7. P.780.
138. *First P.N, Stroschio J.A., Dragoset R.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V.63, No 13. P.1416.
139. *Rademann R., Kaiser B., Even U., Hensel F.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V.59, No 20. P.2319.
140. *Kriesmann C.J., Callen H.B.* // Phys. Rev. 1954. V.94, No 4. P.837.
141. *Van Dam J.E., Andersen O.K.* // Solid State Commun. 1974. V.14, No 7. P.645.
142. *Kawabata A., Kubo R.* // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V.21, No 9. P.1765.
143. *Smithard M.* // Solid State Commun. 1974. V.14, No 5. P.411.
144. *Gordon D.* // Phys. Rev. B. 1976. V.13, No 9. P.3788.

145. *Rappaz M., Chatelain A., Boatner L.A.* // J. de Physique - Colloque C2. 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-105.
146. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971.
147. *Кондорский Е.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т.42, № 8. С.1638.
148. *Tasaki A., Tomiyama S., Iida S., Uyeda R.* // Japan. J. Appl. Phys. 1965. V.4, No 7. P.707.
149. *Петров Ю.И., Федоров Ю.И.* // ЖТФ. 1967. Т.37, № 4. С.726.
150. *Ермаков А.Е., Иванов О.А, Шур Я.С. и др.* // ФММ. 1972. Т.33, № 3. С.558.
151. *Шабанова И.Н., Ермаков А.Е., Трапезников В.А., Шур Я.С.* // ФММ. 1974. Т.38, № 2. С.314.
152. *Corner W.D., Mundell P.A.* // J. Magn. and Magn. Mater. 1980. V.20, No 1. P.148.
153. *Петров А.Е., Петинов В.И, Платэ И.В. и др.* // ФТТ. 1971. Т.13, № 6. С.1573.
154. *Петров А.Е., Петинов В.И., Шевченко В.В.* // ФТТ. 1972. Т.14, № 10. С.3031.
155. *Петров А.Е., Костыгов А.Н, Петинов В.И.* // ФТТ. 1973. Т.15, № 10. С.2927.
156. *Валеев Р.З., Мулюков Р.Р., Мулюков Х.Я. и др.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т.15, № 1. С.78.
157. *Королев А.В., Дерягин А.Н., Завалишин В.А., Кузнецов Р.И.* // ФММ. 1989. Т.68, № 4. С.672.
158. *Valiev R.Z., Vishnyakov Ya.D., Mulyukov R.R., Fainstein G.S.* // Phys. stat. sol. (a). 1990. V.117, No 2. P.549.
159. *Daroczi L., Beke D.I., Posgay G., Kis-Varga M.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.981.
160. *Szabo S., Brovko I., Kis-Varga M. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.973.
161. *Hong-Ming Lin., Hsu C.M., Yao Y.D. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.977.
162. *Gangopadhyay S., Hadjipanayis G.C., Dale O. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V.45, No 17. P.9778.
163. *Gangopadhyay S., Hadjipanayis G.C., Shah S.I. et al.* // J. Appl. Phys. 1991. V.70, No 10, part 2. P.5888.
164. *Gangopadhyay S., Hadjipanayis G.C., Dale O. et al.* // Nanostruct. Mater. 1992. V.1, No 1. P.77.
165. *Matsuo S., Nishida I.* // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V.49, No 3. P.1005.
166. *Muench G.J., Arais S., Matijevic E.* // J. Appl. Phys. 1981. V.52, No 3. P.2493.
167. *Hellenthal W.* // Ztschr. Phys. 1962. Bd.170, No 3. S.303; Ztschr. angew. Phys. 1962. Bd.14. No 4. S.194.
168. *Binder K., Rauch H., Wildpaner V.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1970. V.31, No 2. P.391.
169. *Knappwost A., Burkard E.* // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1964. Bd.68, No 2. S.163.

170. *Lee E.L., Bolduc P.E., Violet C.E.* // Phys. Rev. Lett. 1964. V.13, No 26. P.800.
171. *Luborski F.E., Lawrence P.E.* // J. Appl. Phys. - Suppl. 1961. V.32, No 3. P.231S.
172. *Knappwost A., Illenberger A.* // Naturwissenschaften. 1958. Bd.45, No 10. S.238.
173. *Söffge E., Hörsten W. von.* // Ztschr. Phys. B. 1981. Bd.42, No 1. S.47.
174. *Bean C.P., Livingston J.D.* // J. Appl. Phys. - Suppl. 1959. V.30, No 4. P.120S.
175. *Hahn A.* // Ann. Phys. 1963. Bd.11, No 7-8. S.277.
176. *Müller R.* // Ztschr. angew. Phys. 1970. Bd.30, No 1. S.56.
177. *Knappwost A., Illenberger A., Nunez L.J.* // Ztschr. phys. Chem. (BRD). 1960. Bd.23, No 3-4. S.145.
178. *Henning W. von, Vogt E.* // Ztschr. Naturforsch. A. 1957. Bd.12a, No 9. S.754.
179. *Berkowitz A.E., Flanders P.J.* // J. Appl. Phys. - Suppl. 1959. V.30, No 4. P.111S.
180. *Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C.* // J. Appl. Phys. 1994. V.76, No 10. P.6316.
181. *Yang C.Y., Johnson K.H., Salahub D.R. et al.* // Phys. Rev. B. 1981. V.24, No 10. P.5673.
182. *Li Zhiqiang, Gu B.* // Phys. Rev. B. 1993. V.47, No 20. P.13611.
183. *Bucher J.P., Douglass D.C., Bloomfield L.A.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V.66, No 23. P.3052.
184. *Vollath D., Szabo D.V., Taylor R.D. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.941.
185. *Tronc E., Prene P., Jolivet J.P. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.945.
186. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Назарова С.З., Мулюков Р.Р.* // ДАН. 1996. Т.347, № 6. С.750.
187. *Garber M., Henry W.G., Hove H.G.* // Canadian J. Phys. 1960. V.38, No 12. P.1595.
188. *Rempel A.A., Gusev A.I.* // Phys. stat. sol. (b). 1996. V.196, No 1. P.251.
189. *Tammann G., Oelsen W.* // Ztschr. anorg. Chemie. 1930. Bd.186. S.257.
190. *Bitter F., Kaufmann A.R., Starr C., Pan S.T.* // Phys. Rev. 1941. V.60, No 2. P.134.
191. *Rempel A.A., Nazarova S.Z.* // J. of Metastable and Nanocrystalline Mater. 1999. Vol.1. P.217.
192. *Rempel A.A., Nazarova S.Z., Gusev A.I.* // В сб.: Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С.265-278.
193. *Rempel A.A., Nazarova S.Z., Gusev A.I.* // J. Nanoparticle Research. 1999. V.1, No 4. P.485-490.
194. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.

195. *Hughes A.E., Jain S.C.* // *Adv. Phys.* 1979. V.28, No 6. P.717.
196. *Granqvist C., Hunderi O.* // *J. de Physique - Colloque C2.* 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-143.
197. *Granqvist C., Hunderi O.* // *Phys. Rev. B.* 1977. V.16, No 8. P.3513.
198. *Abe H., Charle K.-P., Tesche B., Schuize W.* // *Chem. Phys.* 1982. V.68, No 1-2. P.137.
199. *Marton J.P., Schlesinger M.* // *J. Appl. Phys.* 1969. V.40, No 11. P.4529.
200. *Rasigni G., Palmari J.P., Rasigni M.* // *Phys. Rev. B.* 1975. V.12, No 4. P.I 121.
201. *Rasigni M., Rasigni G., Palmari J.P.* // *Phil. Mag.* 1975. V.31, No 6. P.1307.
202. *Rasigni G., Petrakian J.P., Rasigni M., Palmari J.P.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1976. V.C9, No 12. P.L325.
203. *Rasigni M., Rasigni G.* // *J. Opt. Soc. Amer.* 1977. V.67, No 4. P.510.
204. *Genzel L., Martin T.P., Kreibig U.* // *Ztschr. Phys.B.* 1975. Bd.21, No 3. S.339.
205. *Ruppin P., Yatom H.* // *Phys. stat. sol. (b).* 1976. V.74, No 2. P.647.
206. *Kreibig U.* // *J. Phys. F: Metal Physics.* 1974. V.4, No 7. P.999.
207. *Kreibig U.* // *J. de Physique - Colloque C2.* 1977. V.38, Suppl. No 7. P.C2-97.
208. *Schuize W., Abe H.* // *Faraday Symp. Chem. Soc.* 1980. V.14. P.87.
209. *Abe H., Schuize W., Tesche B.* // *Chem. Phys.* 1980. V.47, No 1. P.95.
210. *Слэтер Дж.* Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.: Мир, 1969.
211. *Mie G.* // *Ann. Phys.* 1908. Bd.25, No 3. S.377.
212. *Wood D.M., Ashcroft N.W.* // *Phys. Rev. B.* 1982. V.25, No 10. P.6255.
213. *Lushnikov A.A., Simonov A.J.* // *Ztschr. Phys.* 1974. Bd.270, No 1. S.17.
214. *Smithard M.A., Dupree R.* // *Phys. stat. sol. (a).* 1972. V.11, No 2. P.703.
215. *Smithard M.A.* // *Solid State Commun.* 1973. V.13, No 2. P.153.
216. *Ganiere J.D., Rechsteiner R., Smithard M.A.* // *Solid State Commun.* 1975. V.16, No 1. P.113.
217. *Doremus R.H.* // *J. Chem. Phys.* 1964. V.40, No 8. P.2389.
218. *Doremus R.H.* // *J.Chem.Phys.* 1965. V.42, No 1. P.414.
219. *Kreibig U., Fregstein C. von.* // *Ztschr. Phys.* 1969. Bd.224, No 4. S.307.
220. *Anno E., Hoshino R.* // *J. Phys. Soc. Japan.* 1982. V.51, No 4. P.I 185.
221. *Ascarelli P., Cini M.* // *Solid State Commun.* 1976. V.18, No 3. P.385.

222. *Cini M.* // J. Opt. Soc. Amer. 1981. V.71, No 4. P.386.
223. *Эфрос А.Л., Эфрос Ал.Л.* // ФТП. 1982. Т. 16, № 7. С. 1209.
224. *Екимов А.И., Онущенко А.А.* // ФТП. Т.16, № 7. С.1215.
225. *Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1984. V.80, No 9. P.4403.
226. *Ekimov A.I., Efros Al.L., Onushchenko A.A.* // Solid State Commun. 1985. V.56, No 11. P.921.
227. *Itoh T., Iwabuchi Y., Kataoka M.* // Phys. stat. sol. (b). 1988. V.145, No 2. P.567.
228. *Екимов А.И., Онущенко А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т.40. № 8. С.337.
229. *Rosetti R., Hull R., Gibson J.M., Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1985. V.83, No 3. P.1406.
230. *Brus L.E.* // J. Phys. Chem. 1986. V.90, No 12. P.2555.
231. *Henglein A.* // J. Chim. Phys.- Chim. Biol. 1987. V.84, No 9. P. 1043.
232. *Henglein A.* // Prog. Colloid. Polym. Sci. 1987. V.73, P.1.
233. *Spanhel L., Anderson M.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V.112, No 6. P.2278.
234. *Swayambunathan V., Hayes D., Schmidt K.H. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V.112, No 10. P.3831.
235. *Nosaka Y., Ohta N., Miyama H.* // J. Phys. Chem. 1990. V.94, No 9. P.3752.
236. *Hayes D., Meisel D., Mistic O.I.* // Colloids Surf. 1991. V.55. P.121.
237. *Krishna M.V.Rama, Friesner R.A.,* // Phys. Rev. Lett. 1991. V.67, No 5. P.629.
238. *Weller H.* // Advanced Mater. 1993. V.5, No 2. P.88.
239. *Mittleman D.M., Schoenlein R.W., Shiang J.J. et al.* // Phys. Rev. B. 1994. V.49, No 20. P.14435.
240. *Kayanuma Y.* // Phys. Rev. B. 1988. V.38, No 14. P.9797.
241. *Raih T., Mistic O.I., Nozik A.J.* // J. Phys. Chem. 1993. V.97, No 42. P.11999.
242. *Mo Ch., Zhang L., Xie C., Wang T.* // J. Appl. Phys. 1993. V.73, No 10, part 1. P.5185.
243. *Hotchandani S., Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. 1992. V.96, No 16. P.6834.
244. *Becker W.G., Bard A.J.* // J. Phys. Chem. 1983. V.87, No 24. P.4888.
245. *Youn H.C., Baral S., Fendler J.H.* // J. Phys. Chem. 1988. V.92, No 22. P.6320.
246. *Kamat P.V., Dimitrijevic N.M., Fessenden R.W.* // J. Phys. Chem. 1987. V.91, No 2. P.396.
247. *Gopidas K.R., Kamat P.V.* // Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1993. V.105, No 6. P.505.
248. *Raih T., Mistic O.I., Lawless D., Serpone N.* // J. Phys. Chem. 1992. V.96, No 11. P.4633.
249. *Nosaka Y., Tanaka K., Fujii N.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V.47, No 10. P.1773.

250. *Dimitrijevic N.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans.1. 1987. V.83, No 4. P.1193.
251. *Gopidas K.R., Kamat P.V.* // Mater. Lett. 1990. V.9, No 10. P.372.
252. *Chestnoy N., Harris T.D., Hull R., Brus L.E.* // J. Phys. Chem. 1986. V.90, No 15. P.3393.

К главе 4

1. *Гусев А.И.* // УФН. 1998. Т.168, № 1. С.55.
2. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 200 с.
3. *Gleiter H.* // In: Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures / Eds. N.Hansen et al. Roskilde: Riso Nat. Laboratory, 1981. P.15.
4. *Gleiter H., Marquardt P.* // Ztschr. Metallkunde. 1984. V.75, No 4. S.263.
5. *Bimniger R., Herr U., Gleiter H.* // Trans.Japan.Inst.Met. Suppl. 1986. V.27. P.43.
6. *Siegel R.W., Hahn H.* // In: Current Trends in Physics of Materials / Eds. M.Yussouff. Singapore: World Sci. Publ. Co, 1987. P.403.
7. *Gleiter H.* // Progr.Mater.Sci. 1989. V.33, No 4. P.233.
8. *Matthews M.D., Pechenik A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V.74, No 7. P.1547.
9. *Chen D.-J., Maya M.J.* // Nanostruct. Mater. 1992. V.2, No 3. P.469.
10. *Иванов В.В., Яворский Н.А., Котов Ю.А. и др.* // ДАН СССР. 1984. Т.275, № 4. С.873.
11. *Иванов В.В., Паранин С.Н., Гаврилин Е.А. и др.* // СФХТ. 1992. Т.5, № 6. С.1112.
12. *Ivanov V.V., Kotov YU.A., Samatov O.M. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.287.
13. *Иванов В.В., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А.* // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 3. С.67.
14. *Gleiter H.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.3.
15. *Gleiter H.* // Nanostruct. Mater. 1992. V.1, No 1. P.1.
16. *Gleiter H.* // In: Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure / Ed. M.A. Nastasi. Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. P.3.
17. *Wunderlich W., Ishida Y., Maurer R.* // Scripta Metall. Mater. 1990. V.24, No 2. P.403.
18. *Thomas G.J., Siegel R.W., Eastmen J.A.* // Scripta Metall. Mater. 1990. V.24, No 1. P.201.
19. *Mütschele T., Kirchheim R.* // Scripta Met. 1987. V.21, No 2. P.135.

20. Schaefer H.-E., Kisker H., Kronmuller H., Wurschum R. // Nanostruct. Mater. 1992. V.1, No 6. P.523.
21. Bimniger R., Gleiter H. // In: Encyclopedia of Material Science and Engineering. Suppl. Vol.1 / Ed. R.W.Cahn. Oxford: Pergamon Press, 1988. P.339.
22. Zhu X., Bimniger R., Herr U., Gleiter H. // Phys. Rev. B. 1987. V.35, No 17. P.9085.
23. Fitzsimmons M., Eastmen J.A., Muller-Stach M., Wallner G. // Phys. Rev. B. 1991. V.44, No 6. P.2452.
24. Eastmen J.A., Fitzsimmons M., Muller-Stach M. et al. // Nanostruct. Mater. 1992. V.1. No 1. P.47.
25. Löffler J., Weissmüller J., Gleiter H. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. No 5-8. P.567.
26. Weissmüller J., Löffler J., Kleber M. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. No 1-4. P.105.
27. Haubold T., Birringer R., Lengeler B., Gleiter H. // Phys. Lett. A. 1989. V.135. No 8-9. P.461.
28. Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.115.
29. Бабанов Ю.А., Благунина Л.А., Головицкова И.В. и др. // ФММ. 1997. Т.83, № 4. С.167.
30. Schlorke N., Weissmuller J., Dickenscheid W., Gleiter H. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.593.
31. Babanov Yu.A., Golovshchikova I.V., Boscherini F., Mobilio S. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.601.
32. Schaefer H.-E. // In: Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure / Ed. M.A. Nastasi. Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. P.81.
33. Jorra E., Franz H., Peisi J. et al. // Phil. Mag. B. 1989. V.60, No 2. P.159.
34. Sanders P., Weertman J., Barker J., Siegel R. // Scripta Met. 1993. V.29, No 1. P.91.
35. Würschum R., Greiner W., Schaefer H.-E. // Nanostruct. Mater. 1993. V.2, No 1. P.55.
36. Лаповок В.Н., Новиков В.И., Свирида С.В. и др. // ФТТ. 1983. Т.25, № 6. С.1846.
37. Schaefer H.-E., Wurschum R., Bimniger R., Gleiter H. // Phys. Rev. B. 1988. V.38, No 14. P.9545.
38. Schaefer H.-E., Eckert W., Stritzke O. et al. // In: Positron Annihilation / Eds. L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, and D.Segers. Singapore: World Scientific Publ.Comp., 1989. P.79.
39. Wurschum R., Scheytt M., Schaefer H.-E. // Phys. stat. sol. (a). 1987. V.102, No 1. P.119.
40. Schaefer H.-E. // Phys.stat.sol.(a). 1987. V.102, No 1. P.47.
41. Schaefer H.-E., Wurschum R., Gessmann T. et al. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.869.

42. *Würschum R., Greiner W., Soyez G., Schaefer H.-E.* // Mater. Sci. Forum. 1992. V.105-110. P.1337.
43. *Würschum R., Greiner W., Valiev R.Z. et al.* // Scripta Metall. Mater. 1991. V.25, No 11. P.2451.
44. *Puska M.J., Nieminen R.M.* // J. Phys. F: Metal Phys. 1983. V.13, No 2. P.333.
45. *Diubek G., Brümmer O., Meyendorf et al.* // J. Phys. F: Metal Phys. 1979. V.9, No 10. P.1961.
46. *Alekseeva O.K., Onishchuk V.A., Shantarovich V.P. et al.* // Phys. stat. sol.(b). 1979. V.95, No 2. P.K135.
47. *Würschum R., Bauer W., Maier K. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V.1. Suppl.A. P.SA33.
48. *Puska M.J., Corbell C.* // Phys. Rev. B. 1988. V.38, No 14. P.9874.
49. *Schaefer H.-E., Forster M.* // Mater.Sci. and Engineering. 1989. V.A109. P.161.
50. *Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р.* // ФММ. 1992. Т.73, № 4. С.70.
51. *Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R.* // Mater. Sci. and Engineering. 1993. V.A168. P.141.
52. *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z.* // Acta Metall. Mater. 1993. V.41, No 4. P.1033.
53. *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z.* // Nanostruct. Mater. 1994. V.4, No 1. P.94.
54. *Gertsman V.Yu., Birringer R., Valiev R.Z., Gleiter H.* // Scripta Metall.Mater. 1993. V.30, No 2. P.229.
55. *Valiev R.Z.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.73.
56. *Valiev R.Z., Krasnikov N.A., Tsenev N.K.* // Mater.Sci. and Engineering. 1991. V.A137. P.35.
57. *Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З., Копылов В.И., Мулюков Р.Р.* // Металлы. 1992. № 5. С.96.
58. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Мулюков Р.Р., Амирханов Н.М.* // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18, № 7. С.14.
59. *Rempel A.A., Gusev A.I.* // Phys. stat. sol.(b). 1996. V.196, No 1. P.251.
60. *Rempel A.A., Gusev A.I., Mulyukov R.R., Amirkhanov N.M.* // Nanostruct. Mater. 1996. V.7, No 6. P.667.
61. *Валиев Р.З., Мулюков Р.Р., Овчинников В.В. и др.* // Металлофизика. 1990. Т.12, № 5. С.124.
62. *Korznikov A., Dimitrov O., Korzmkova G.* // Ann. Chim. France. 1996. V.21, No 6-7. P.443-460.
63. *Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.775.
64. *Gutkin M.Yu., Ovid'ko L.A., Mikaelyan K.N.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.779.
65. *Гуткин М.Ю., Микаелян К.Н., Обидько И.А.* // ФТТ. 1995. Т.37, № 2. С.552.
66. *Rybin V.V., Zisman A.A., Zolotarevsky N.Yu.* // Acta Metal. Mater. 1993. V.41, No 9. P.2211.

67. *Musalimov R.Sh., Valiev R.Z.* // Scripta Metall. Mater. 1992. V.27, No 12. P.1685.
68. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
69. *Bologh J., Bujaso L., Faigel G. et al.* // Nanostruct. Mater. 1993. V.2, No 1. P.11.
70. *Eastmen J.A., Fitzsimmons M., Thompson L.J.* // Phil. Mag. B. 1992. V.66, No 5. P.667.
71. *Qin X.Y., Wu X.J., Cheng L.F.* // Nanostruct. Mater. 1993. V.2. No 1. P.99.
72. *Sui M.L., Lu K.* // Mater. Sci. and Engineering. 1994. V.A179-A180. P.541.
73. *Lu K., Sui M.* // J. Mater. Sci. and Technol. 1993. V.9, No 6. P.419.
74. *Zhang H.Y., Lu K., Hu Z.Q.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1-4. P.489.
75. *Hellstem E., Fecht H.J., Fu Z., Johnson W.L.* // J. Appl. Phys. 1989. V.65, No 1. P.305.
76. *Neiman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W.* // J. Mater. Res. 1991. V.6, No 5. P.1012.
77. *Александров И.В., Валиев Р.З.* // ФММ. Т.77, № 6. С.77.
78. *Alexandrov I.V., Valiev R.Z.* // Phil. Mag. B. 1996. V.73, No 6. P. 861.
79. *Alexandrov I.V., Valiev R.Z.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5-8. P.763.
80. *Zhang K., Alexandrov I.V., Valiev R.Z., Lu K.* // J. Appl. Phys. 1996. V.80, No 10. P.5617.
81. *Valiev R.Z., Alexandrov I.V., Chiou W.A. et al.* // Mater. Sci. Forum. 1997. V.235-238. P.497.

К главе 5

1. *Гусев А.И.* // УФН. 1998. Т.168. № 1. С.55.
2. *Hall E.O.* // Proc. Phys. Soc. London. 1951. V.B64. part 9 (381B). P.747.
3. *Petch N.J.* // J. Iron Steel Inst. 1953. V.174, No 1. P.25.
4. *Tabor D.* The Hardness of Metals. London: Oxford University Press, 1951.
5. *Coble R.L.* // J. Appl. Phys, 1963. V.34, No 6, P.1679.
6. *Chokshi A.H., Rosen A., Karch J., Gleiter H.* // Scripta Metall. 1989. V.23, No 10. P.1679.
7. *Lu K., Wei W.D., Wang J.T.* // Scripta Metall.Mater. 1990. V.24, No 12. P.2319.
8. *Christman T., Jain M.* // Scripta Metall.Mater. 1991. V.25, No 4. P.767.
9. *Chang H., Holier H.J., Altstetter C.J., Averbach R.S.* // Scripta Metall.Mater. 1991. V.25, No 5. P.1161.

10. *Kim K., Okazaki K.* // Mater. Sci. Forum. 1992. V.88–90. P.553.
11. *Neiman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W.* // J. Mater. Res. 1991. V.6, No 5. P.1012.
12. *Jang J.S.C., Koch C.C.* // Scripta Metall. Mater. 1990. V.24, No 8. P. 1599; 1990. V.24, No 10. P.2023.
13. *Ganapathi S.K., Aindow M., Fraser H.L., Rigney D.A.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1991. V.206. P.597.
14. *Hughes D., Smith S.D., Pande C.S. et al.* // Scripta Metall. 1986. V.20, No 1. P.93.
15. *Fougere G.E., Weertman J.R., Siegel R.W.* // Nanostruct. Mater. 1993. V.3, No 3. P.379.
16. *Siegel R.W., Fougere G.E.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.205.
17. *Froes F.H.* // J. Mater. Res. 1992. V.7, No 8. P.2114.
18. *Hahn H., Padmanabhan K.A.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.191.
19. *Сеал В.М.* Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Минск: Физико-техн. инс-т АН БССР, 1974.
20. *Valiev R.Z., Chmelik R., Bordeaux F. et al.* // Scripta Metall. Mater. 1992. V.27, No 7. P.855.
21. *Kwarciak J., Pajak L., Leiatico J.* // Ztschr. Metallkunde. 1988. Bd.79, No 11. S.712.
22. *Noskova N.I., Ponomareva E.G., Lukshina V.A., Potapov A.P.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.969.
23. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* // J. Appl. Phys. 1988. V.64, No 10, part 2. P.6044.
24. *Носкова Н.И., Пономарева Е.Г.* // ФММ. 1996. Т.82, № 5. С.163.
25. *Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Мьшляев М.М.* // ФММ. 1997. Т.83, № 5. С.73.
26. *Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Кузнецов В.Н. и др.* // ФММ. 1994. Т.77, № 5. С.89.
27. *Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Перетурина И.А., Кузнецов В.Н.* // ФММ. 1996. Т.81, № 1, С.163.
28. *Inoue A., Kimura H.M., Sasamori K., Masumoto T.* // Nanostruct. Mater. 1996. V.7, No 3. P.363.
29. *Ray R.* // J. Mater. Sci. 1981. V.16, No 5. P.1924.
30. *Das S.K., Okazaki K., Adam C.M.* // In: High Temperature Alloys – Theory and Design / Ed. J.O. Stiegler. Warrendale: TMS, 1985. P.451.
31. *Amberg L., Larsson E., Savage S. et al.* // Mater. Sci. and Engineering. 1991. V.A133. P.288.
32. *Inoue A., Shibata T., Masumoto T.* // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1992. V.33, No 5. P.491.
33. *Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З., Копылов В.И., Мулюков Р.Р.* // Металлы. 1992. № 5. С.96.
34. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Назарова С.З., Мулюков Р.Р.* // ДАН. 1996. Т.347, № 6. С.750.
35. *Rempel A.A., Nazarova S.Z., Gusev A.I.* // J. Nanoparticle Research. 1999. V.I, No 4. P.485–490.

36. *Rempel A.A., Nazarova S.Z., Gusev A.I.* // В сб.: Структура и свойства нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С.265–278.
37. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Мулюков Р.Р., Амирханов Н.М.* // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т.18, № 7. С.14.
38. *Rempel A.A., Gusev A.I.* // Phys. stat. sol. (b). 1996. V.196, No 1. P.251.
39. *Rempel A.A., Gusev A.I., Mulyukov R.R., Amirkhanov N.M.* // Nanostruct. Mater. 1996. V.7, No 6. P.667.
40. *Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.115.
41. *Kizuka T., Nakagami Y., Ohata T. et al.* // Phil. Mag.A. 1994. V.69, No 3. P.551.
42. *He L., Ma E.* // Nanostruct. Mater. 1996. V.7, No 3. P.327.
43. *Haubold T., Gertsman V.* // Nanostruct. Mater. 1992. V.1, No 4. P.303.
44. *Holtz R.L., Provenzano V.* // Nanostruct. Mater. 1994. V.4, No 3. P.241.
45. *Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З., Кобелев Н.П. и др.* // ФТТ. 1992. Т.34, № 12. С.3155.
46. *Kom D., Morsch A., Bimnger R. et al.* // J. de Physique - Colloque C5. 1988. V.49, Suppl. No 5. P.C5-769.
47. *Lu K., Wang J.T., Wei W.D.* // Scripta Metal. Mater. 1991. V.25, No 3. P.619.
48. *Inoue A., Kimura H.M., Sasamori K., Masumoto T.* // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1994. V.35. P.85.
49. *Лебедев А.Б., Буренков Ю.А., Копылов В.И. и др.* // ФТТ. 1996. Т.38, № 6. С.1775.
50. *Lebedev A.B., Pulnev S.A., Kopylov V.I. et al.* // Scripta Mater. 1996. V.35, No 9. P.1077.
51. *Valiev R.Z., Krasilnikov N.A., Tsenev N.K.* // Mater.Sci. and Engineering. 1991. V.A137. P.35.
52. *Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Перетурина И.А.* // ФММ. 1996. Т.82, № 6. С.116.
53. *Mulyukov R.R., Akhmadeev N.A., Mikhailov S.B., Valiev R.Z.* // Mater. Sci. and Engineering. 1993. V.A171. P.143,
54. *Akhmadeev N.A., Kobleev N.P., Mulyukov R.R. et al.* // Acta Metall. Mater. 1993. V.41. No 4. P.1041.
55. *Мулюков Р.Р., Ахмадеев Н.А., Валиев Р.З. и др.* // Металлофизика. 1993. Т.15, № 1. С.50.
56. *Mulyukov R.R., Schaefer H.-E., Weller M., Salimonenko D.A.* // Mater. Sci. Forum. 1994. V.170–172. P.159.
57. *Mulyukov R.R., Weller M., Valiev R.Z. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.577.
58. *Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р.* // ФММ. 1992. Т.73, № 4. С.70.
59. *Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R.* // Mater. Sci. and Engineering. 1993. V.A168. P.141.

60. *Hellstem E., Fecht H.J, Fu Z, Johnson W.L.* // J. Appl. Phys. 1989. V.65, No 1. P.305.
61. *Mulyukov R.R., Mikhailov S.B., Zaripova R.G., Salimonenko D.A.* // Mater. Res. Bull. 1996. V.31, No 6. P.639.
62. *Mulyukov R.R., Mikhailov S.B., Zaripova R.G., Salimonenko D.A.* // Mater. Sci. Forum. 1996. V.225–227. P.787.
63. *Wakai F.* // In: Ceramics Today — Tomorrow's Ceramics (Mater. Sci. Monogr. 1991. V.66A, part A) / Ed. P. Vmcenzini. Amsterdam: Elsevier Sci.Publ., 1991. P.61.
64. *Pearson C.E.* // J. Inst. Metals, 1934. V.54, No 1. P.111.
65. *Wakai F., Sakagushi S., Matsuno Y.* // Advanced Ceram. Mater. 1986. V.1, No 3. P.259.
66. *Wakai F., Kodama S., Sakagushi S. et al.* // Nature. 1990. V.344, No 6265. P.421.
67. *Sherby O.D., Ruano O.A.* // In: Superplastic Forming of Structural Alloys / Eds. N.E.Paton and C.H.Hamilton. N-Y: The Metall. Soc. of AIME, 1982. P.241.
68. *Wang J.-G., Raj R.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. V.67, No 6. P.385.
69. *Karch J., Birringer R., Gleiter H.* // Nature. 1987. V.330, No 6148. P.556.
70. *Наймарк О.Б.* // ФММ. 1997. Т.84, № 4. С.5.
71. *Rupp J., Birringer R.* // Phys. Rev.B. 1987. V.36, No 15. P.7888.
72. *Tschope A., Birringer R.* // Phil. Mag.B. 1993. V.68, No 2. P.223.
73. *Mutschele T., Kirchheim R.* // Scripta Met, 1987. V.21, No 2. P.135.
74. *Stuhr U., Wipf H., Udovic T.J. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.555.
75. *Eastmen J.A., Thompson L.J., Kestel B.J.* // Phys. Rev. B. 1993. V.48, No 1. P.84.
76. *Novomy V., Meincke P.P.M., Watson J.H.P.* //Phys. Rev. Lett. 1972. V.28, No 14. P.901,
77. *Trampenau J., Bauszus K., Petry W., Herr U.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.551.
78. *Валиев П.З., Мулюков П.Р., Мулюков Х.Я. и др.* //Письма в ЖТФ. 1989. Т.15, № 1. С.78.
79. *Wang J., Wolf D., Phillpot S.R., Gleiter H.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.747.
80. *Pirc R., Holz A.* //Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.755.
81. *Bimnger R., Gleiter H.* // In: Encyclopedia of Material Science and Engineering. Suppl. Vol.1 /Ed. R.W.Cahn. Oxford: Pergamon Press. 1988. P.339.
82. *Zhu X., PhD Thesis.* Germany, Saarbrücken: University of Saarbrücken. 1986.
83. *Klam H.J, Hahn H., Gleiter H.* // Acta Metall. 1987. V.35, No 8. P.2101.
84. *Sui M.L., Lu K.* //Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.651.

85. *Weissmuller J., Loffler J., Kleber M.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P. 105.
86. *Gärtner F., Bormann R., Bimnger R., Tschöpe A.* // Scripta Mater. 1996. V.35, No 7. P.805.
87. *Tschöpe A., Bimnger R., Gleiter H.* // J. Appl. Phys. 1992. V.71, No 9. P.5391.
88. *Kai H.Y.* // PhD Thesis. Netherlands, Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993.
89. *Фролов Г.И., Жигалов В.С., Польский А.И., Поздняков В.Г.* // ФТТ. 1996. Т.38, № 4. С.1208.
90. *Исламгалиев Р.К., Ахмадеев Н.А., Мулюков Р.Р., Валиев Р.З.* // Металлофизика. 1990. Т.12, № 2. С.317.
91. *Islamgaliev R.K., Akhmadeev N.A., Mulyukov R.R., Valiev R.Z.* // Phys. stat. sol.(a). 1990. V.118, No 1. P.K27.
92. *Pekala K., Pekala M.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.819.
93. *Мулюков Р.Р.* Автореф, дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.; МГТУ-МИСИС, 1997.
94. *Ремпель А.А., Гусев А.И., Назарова С.З., Мулюков Р.Р.* // ДАН. 1995. Т.345, № 3. С.330.
95. *Liu K.L., Macdonald A.H., Daams J.M. et al.* // J. Magn. and Magn Mater. 1979. V.12, No 1. P.43.
96. *Mueller F.M., Freeman A.J., Dimmock J.O., Furdyna A.M.* // Phys. Rev.B. 1970. V.1, No 12. P.4617.
97. *Kriessman C.J., Callen H.B.* // Phys. Rev. 1954. V.94, No 4. P.837.
98. *Weiss W.D., Kohlhaas R.* // Ztschr. Angew. Phys. 1967. Bd.23, No 3. S.175.
99. *Schaefer H.-E., Eckert W., Stritzke O. et al.* // In: Positron Annihilation / Eds. L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, and D.Segers. Singapore: World Scientific Publ.Comp., 1989. P.79.
100. Физическое металловедение / Под ред. Р.Кана. М.: Мир, 1968.
101. *Wurschum R., Kubler A., Cruss S. Et al.* // Annales de Chimie. Sci. des Mater. 1996. V.21, No 9. P.824.
102. *Schaefer H.-E., Kisker H., Kronmuller H., Wurschum R.* // Nanostruct. Mater. 1992. V.1, No 6. P.523.
103. *Kisker H., Gessmann T., Wurschum R. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.925.
104. *Kronmüller H.* // Phys. stat. sol.(b). 1987. V.144. No 1. P.385.
105. *Королев А.В., Дерягин А.И., Завалишин В.А., Кузнецов Р.И.* // ФММ. 1989. Т.68. № 4. С.672.
106. *Hahn A.* // Ann. Phys. 1963. Bd.11, No 7–8. S.277.
107. *Королев А.В., Герасимов Е.Г., Тейтель Е.И. и др.* // ФММ. 1990. Т.70. № 11. С.98.
108. *Mulyukov Kh.Ya., Korznikova G.F., Abdulov R.Z., Valiev R.Z.* // J. Magn. and Magn. Mater. 1990. V.89, No 1. P.207.
109. *Mulyukov Kh.Ya., Korznikova G.F., Valiev R.Z.* // Phys. stat. sol. (a). 1991. V.125, No 2. P.609.

110. *Hirscher M., Reisser R., Wurschum R. et al.* // J. Magn. and Magn. Mater. 1995. V.146, No 1. P.117.
111. *Greer A.L.* // In: Nanostructured Materials: Science and Technology /Abstracts of NATO-ASI Conference, August 10–20, 1997, St-Petersburg, Russia. St-Petersburg: NATO-ASI, 1997. P.23.
112. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* // J.Appl.Phys. 1988. V.64, No 10, part 2. P.6044.
113. *Yamauchi K., Yoshizawa Y.* //Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.247.
114. *Жалин Б.В., Кекало И.Б., Скаков Ю.А., Шелехов Е.В.* // ФММ. 1995. Т.79, № 5. С.94.
115. *Wang N., Zhu F., Haasen P.* // Phil. Mag. Lett. 1991. V.64, No 3. P.157.
116. *Носкова Н.И., Сериков В.В., Глазер А.А. и др.* // ФММ. 1992. Т.74, № 7. С.80.
117. *Глазер А.А., Лукишина В.А., Потапов А.П., Носкова Н.И.* // ФММ. 1992. Т.74, № 8. С.96.
118. *Hono K., Hiraga K., Wang Q. et al.* // Acta Metall. Mater. 1992. V.40, No 9. P.2137.
119. *Соснин В.В., Жигалина О.М., Миронов А.М. и др.* // ФММ. 1994. Т.78, № 2. С.140.
120. *Baricco M., Antonione C., ASha P. et al.* // Mater. Sci. and Engineering. 1994. V.A179–A180. P.572.
121. *Clavaguera N., Pradell T., Zhu Jie, Clavaguera-Mora M.T.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.453.
122. *Conde C.F., Conde A.* //Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.457.
123. *Surinach S., Otero A., Baro M.D. et al.* //Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.461.
124. *Graf T., Hampel G., Korus J. et al.* //Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.469.
125. *Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Глазер А.А. и др.* // ФММ. 1993. Т.76, № 5. С.171.
126. *Носкова Н.И., Вильданова Н.Ф., Потапов А.П., Глазер А.А.* // ФММ. 1992. Т.73, № 2. С.102.
127. *Inoue A.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.53.
128. *Hasegawa N., Saito M.* // J. Magn. Soc, Japan. 1990. V.14, No 2. P.313.
129. *Taneko N., Shimada Y., Fukamichi K., Miyakawa C.* // Japan. J. Appl. Phys. 1991. V.30, No 2A. P.L195.
130. *Makino A., Inoue A., Masumoto T.* //Nano struct. Mater. 1995. V.6. No 5–8. P.985.
131. *Hasegawa N., Saito M.* // J. Japan. Inst. Met. 1990. V.54, No 11. P. 1270.
132. *Hasegawa N., Kataoka N., Hiraga K., Fujimori H.* // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1992. V.33, No 6. P.632.
133. *Mehta S.C., Smith D.A., Erb U.* // Mater. Sci. and Engineering. 1995. V.A204. P.227.

134. Hasegawa N., Makino A., Kataoka N. et al. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1995. V.36. No 8.P.952.
135. Глазев А.А., Носкова Н.И., Лукшина В.А. и др. // ФММ. 1993. Т.76, № 2. С.171.

К главе 6

1. Inoue A., Kimura H.M., Sasatori K., Masumoto T. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1994. V.35. P.85.
2. Inoue A. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.53.
3. Kwarciak J., Pajak L., Leiatko J. // Ztschr. Metallkunde. 1988. Bd.79, No 11. S.712.
4. Noskova N.I., Ponomareva E.G., Lukshina V.A., Potapov A.P. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 5–8. P.969.
5. Носкова Н.И., Пономарева Е.Г. // ФММ. 1996. Т.82, № 5. С.163.
6. Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Мышляев М.М. // ФММ. 1997. Т.83, № 5. С.73.
7. Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Кузнецов В.Н. и др. // ФММ. 1994. Т.77, № 5. С.89.
8. Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Перетурина И.А., Кузнецов В.Н. // ФММ. 1996. Т.81, № 1.С.163.
9. Inoue A., Kimura H.M., Sasatori K., Masumoto T. // Nanostruct. Mater. 1996, V.7, No 3. P.363.
10. Yatauchi K., Yoshizawa Y. // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.247.
11. Жалин Б.В., Кекало И.Б., Скаков Ю.А., Шелехов Е.В. // ФММ. 1995. Т.79, № 5. С.94.
12. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Parshin P.P. et al. // Europhys. Lett. 1990. V.11, No 1. P.43.
13. Клинггер М.И. // УФН. 1987. Т.152, № 4. С.623.
14. Buchenau U., Galperin Yu.M., Gurevich V.L., Shober H.R. // Phys. Rev. B. 1991. V.43, No 6. P.5039.
15. Graebner J.E., Golding D. // Phys. Rev. B. 1986. V.34, No 8, part 2. P.5788.
16. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. // УФН. 1993. Т.163, № 5. С.119.
17. Malinovsky V.K., Sokolov A.P. // Solid State Commun. 1986. V.57, No 9. P.757.
18. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. // Phys. Lett. 1991. V.A153, No 1. P.63.
19. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P., Dodonov V.G. // Solid State Commun. 1988. V.67, No 7. P.725.
20. Duval E., Boukenter A., Champagnon B. // Phys. Rev. Lett. 1986. V.56, No 19. P.2052.
21. Clare C.Yu., Freeman J.J. // Phys. Rev. B. 1987. V.36, No 14. P.7620.

22. *Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P.* // J. Non-Cryst. Solids. 1989. V.114, No 1. P.61.

23. *Malinovsky V.K., Novikov V.N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V.4, No 10. P.L139.

Литература к заключению

1. *Гусев А.И.* // УФН. 1998. Т.168, № 1. С.55.

2. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 200 с.

3. *Gleiter H.* // Nanostruct. Mater. 1992. V.1, No 1. P.1.

4. *Birringner R., Gleiter H.* // In: Encyclopedia of Material Science and Engineering. Suppl. Vol.1 / Ed. R.W.Cahn. Oxford: Pergamon Press, 1988. P.339.

5. *Siegel R.W.* // Ann. Rev. Mater. Sci. 1991. V.21. P. 559.

6. *Siegel R.W.* // Nanostruct. Mater. 1993. V.3, No 1–6. P.1.

7. *Schaefer H.-E.* // In: Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure / Ed. M.A.Nastasi. Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1993. P.81.

8. *Kear B.H., Strutt P.R.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.227.

9. *Gleiter H.* // Progr. Mater. Sci. 1989. V.33, No 4. P.233.

10. *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* // J. Appl. Phys. 1988. V.64, No 10, part 2. P.6044.

11. *Inoue A.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.53.

12. *Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Кузнецов Р.Н. и др.* // ДАН СССР. 1988. Т.301, № 4. С.864.

13. *Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р.* // ФММ. 1992. Т.73, № 4. С.70.

14. *Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И., Павлик Д.А., Малышев В.Ф.* Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.

15. *Gleiter H.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.3.

16. *Valiev R.Z.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.73.

17. *Yamauchi K., Yoshizawa Y.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.247.

18. *Weissmuller J., Loftier J., Kleber M.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.105.

19. *Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K.* // Nanostruct. Mater. 1995. V.6, No 1–4. P.115.

20. *Лякишев Н.П.* // Вестник РАН. 1997. Т.67, № 5. С.403.



Гусев Александр Иванович профессор, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией тугоплавких соединений Института химии твердого тела Уральского отделения РАН Область научных интересов: термодинамика фазовых превращений беспорядок-порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях, структура и свойства нанокристаллических материалов, физическое материаловедение



Ремпель Андрей Андреевич доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории тугоплавких соединений Института химии твердого тела Уральского отделения РАН Область научных интересов: теория фазовых переходов и эффекты упорядочения в сильно нестехиометрических соединениях, дефекты в твердом теле, нанокристаллические материалы

Научное издание

ГУСЕВ Александр Иванович
РЕМПЕЛЬ Андрей Андреевич

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

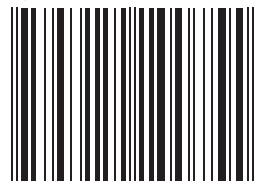
Редактор *М.Б. Козинцова*
Оригинал-макет *Е.Ю. Попова*

ЛР № 071930 от 06.07.99.
Подписано в печать 28.09.00.
Формат 60×90^{1/16}.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 14. Уч. изд. л. 14.
Тираж 400 экз. Заказ №

Издательская фирма
«Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117864 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано с готовых диапозитивов в Московской типографии № 6
Министерства РФ по делам печати, телерадиовещания
и средств массовых коммуникаций
109088 Москва Ж-88, Южнопортовая ул., 24

ISBN 5-9221-0075-0



9 785922 110075 5