

"М и технологии материалов"

-

. - -

2022

Введение. Основные понятия о наносостоянии вещества

Нanomатериалы и нанотехнология как междисциплинарные направления, сформировавшиеся в мировой науке и технике в последние 15 – 20 лет, изучают объекты, размер которых составляет примерно $0,1 \div 100$ нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) и способы их формирования; это так называемые малоразмерные объекты. Под наноматериалами или наноструктурными (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нановолокнистыми и т.д.) материалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых (кристаллиты, волокна, слои, поры) не превышают 100 нм, по крайней мере в одном направлении. В задачу материаловедческих исследований входит установление многообразных связей между свойствами и структурой материалов с выявлением оптимальных наноструктур, что осуществляется в тесной связи с технологией изготовления и последующей эксплуатацией наноструктурных материалов. Благодаря своим уникальным свойствам наноструктурные материалы занимают ведущее положение в современном материаловедении.

Термин «нанотехнология» впервые был использован японским ученым К. Танигучи в 1974 г. при обсуждении проблем обработки хрупких материалов. Принципиальное значение малоразмерных объектов было подчеркнуто нобелевским лауреатом Р.Фейнманом в 1959 г. Его лекция с аллегорическим названием «Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики» акцентировала внимание на важность работ в области сжатия информации, создания миниатюрных компьютеров, дизайна материалов и устройств методами молекулярной архитектуры с учетом особенностей биологических объектов. Большие надежды возлагались на химический синтез, причем отмечалось, что законы физики не запрещают конструирование материалов на атомно-молекулярном уровне.

Некоторые идеи Р. Фейнмана были развиты Э. Дрекслером (Массачусетский технологический институт, США). В 1986 г. выходит его книга «Машины созидания: пришествие эры нанотехнологии». Основываясь на биологических моделях, автор ввел представления о молекулярных робототехнических машинах. В противовес традиционному технологическому подходу «сверху – вниз» (типичный пример – измельчение) применительно к миниатюризации интегральных схем было обращено внимание на стратегию «снизу – вверх» (имеется в виду атомная и молекулярная сборка, о чем ранее упоминал Р.Фейнман).

В 1990 г. в компании IBM с помощью сканирующего туннельного микроскопа была сложена аббревиатура IBM из 35 ксеноновых атомов на грани никелевого монокристалла, что блестяще подтвердило реальность идей атомной архитектуры и продемонстрировало возможности нанотехнологии.

Параллельно развивались и концепции наноматериалов. Впервые они были сформулированы применительно к металлическим материалам Г. Глейтером (1981 г.); им же был введен термин «нанокристаллические» материалы, позже стали использоваться такие термины, как «наноструктурные», «нанокомпозитные» и т.д. Главная роль согласно этой концепции была отведена поверхностям раздела (границам зерен) как фактору, позволяющему существенно изменить свойства твердых тел путем модификации структуры и электронного строения, а также за счет

легирования химическими элементами независимо от размеров их атомов и типа химической связи. Г. Глейтером был также предложен метод получения наноматериалов, заключающийся в сочетании изготовления ультрадисперсных порошков путем испарения-конденсации с их последующей *in situ* вакуумной консолидацией при высоких давлениях, что обеспечивало получение дискообразных образцов диаметром до 10 – 20 мм и толщиной до 0,1 – 0,5 мм.

Метод Г. Глейтера был взят на вооружение во многих странах, и разнообразная информация о свойствах наноматериалов стала накапливаться лавинообразно. В нашей стране одна из первых работ в этом направлении была опубликована в 1983 г., т.е. практически одновременно с работами Г. Глейтера. Используя метод высоких давлений для консолидации ультрадисперсных порошков никеля при умеренных температурах научной группе под руководством В.Н. Лаповка и Л.И.Трусова удалось получить нанокристаллические образцы, твердость которых более чем в два раза превосходила твердость обычного поликристаллического никеля.

Следует отметить, что изучение малоразмерных объектов (порошков, коллоидов, катализаторов, цеолитов, пигментов, пленок, кластеров и др.) и квантовых размерных явлений началось задолго до «нанобума». Более того, археологические находки свидетельствуют о существовании рецептов приготовления коллоидных систем еще в античном мире. «Китайские чернила» (представляющие собой коллоидный раствор сажи в воде с добавками гуммиарабика; последние способствуют предотвращению агломерации дисперсных частиц сажи и их оседания, стабилизируя свойства чернил во времени.), например, появились более четырех тысяч лет назад в Древнем Египте, а возраст биологических нанообъектов может исчисляться с момента возникновения жизни на Земле.

Научные исследования нанообъектов начинаются в XIX в., когда М. Фарадей (1856–1857 гг.) получает и исследует свойства коллоидных растворов высокодисперсного золота и тонких пленок на его основе. Отмеченное М. Фарадеем изменение цвета в зависимости от размера частиц – едва ли не первый пример исследования размерных эффектов в нанообъектах. Широкий интерес, который проявляется к ним в последнее время, обусловлен, по крайней мере, тремя обстоятельствами.

Во-первых, методы нанотехнологии позволяют получить принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превосходящими их современный уровень, что весьма важно для интенсивного развития многих областей техники, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды, обороны и т.д.

Во-вторых, наноматериалы и нанотехнология оказались весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, медицины, технологии, наук о Земле, компьютерной техники, экономики, социологии и др. Наконец, в-третьих, решение проблем нанотехнологии выявило много пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях, что опять-таки способствовало концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

Во многих странах (США, Объединенная Европа, Япония, Китай и др.) приняты национальные программы, предусматривающие интенсивное развитие нанотехнологических исследований и разработок. Большое внимание уделяется и подготовке кадров.

Далее перечислены лишь некоторые из приоритетных направлений нанотехнологии, разрабатывающих новые перспективные методы, материалы и устройства:

- молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов;
- нанопроцессоры с низким уровнем энергопотребления и существенно более высокой производительностью;
- небольшие по размеру запоминающие устройства с огромным (мультитерабитным) объемом памяти;
- новые лекарственные препараты и методы их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и их адресной доставки);
- новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.

По оценкам, оборот мирового рынка продукции нанотехнологии в 2002 г. составлял около 300 млрд долл. США. По прогнозам через 10 – 15 лет ежегодный рынок продукции нанотехнологии составит около 1 трлн долл. США, включая 340 млрд долл. в сфере новых материалов, которые не могут быть получены традиционными методами; 300 млрд долл. в области полупроводниковой промышленности; 180 млрд долл. в области фармацевтики; 100 млрд долл. для катализаторов в нефтехимической промышленности; 100 млрд долл. в области охраны окружающей среды и сохранения энергетических ресурсов; 70 млрд долл. в области транспорта.

За прошедшие более двадцати лет идеи нанотехнологии и само содержание понятия «наноматериалы» получили дальнейшее развитие.

Среди наноматериалов можно выделить несколько основных разновидностей: консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры (нанотрутки), катализаторы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры.

Это разделение весьма условно, поскольку существуют, например, гибридные металлополимерные или биополимерные нанокомпозиты. Причем в класс наноматериалов входят как новые (например, нанотрубчатые материалы всего лишь около 20 лет), так и довольно старые объекты (например, катализаторы и нанопористые материалы).

К *консолидированным* наноматериалам относят компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

Нанозерна (нанокристаллиты) этих материалов находятся не в изолированном (т.е. в виде отдельных образований) или слабосвязанном (например, наночастицы с защитными полимерными оболочками) виде, а в консолидированном состоянии. Прочность межзеренных прослоек в консолидированных наноматериалах довольно высока.

Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы могут быть как в изолированном, так и частично в консолидированном состоянии, образуя также гибридные (смешанные) материалы.

Фуллерены и тубулярные наноструктуры стали предметом многочисленных исследований, начиная с 1985 г., когда была идентифицирована новая аллотропная форма углерода – кластеры C_{60} и C_{70} , названные фуллеренами (работы нобелевских лауреатов Н. Крото, Р. Керлу и Р. Смолли), и особенно с 1991 г., когда японский

ученый С. Ишима обнаружил углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита.

Нанопористые материалы характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм. *Катализаторы* – также один из примеров давно исследуемых и широко применяемых нанообъектов. Наконец, *супрамолекулярные* структуры – это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

Таким образом, перечисленные виды наноматериалов весьма отличаются как по технологии изготовления, так и по функциональным признакам, их объединяет только характерный малый размер частиц, зерен, трубок, пор, определяющий структуру и свойства. Минимальный размер структурных элементов составляет $(0,1 \div 1,0) \times 10^{-9}$ нм, т.е. по существу отвечает размерам отдельных атомов и молекул, максимальный размер – 100 нм – установлен условно.

Иногда высказывается мнение, что верхний предел (максимальный размер элементов) нанокристаллического состояния должен быть связан с каким-либо характерным физическим параметром – длиной свободного пробега носителя, диаметром петли Франка-Рида для скольжения дислокаций, размером домена или доменной стенки и, наконец, длиной волны электрона де Бройля. Однако диапазон изменения этих характерных физических параметров, определяющих электрические, магнитные, деформационные и другие свойства применительно к разнообразным твердотельным объектам, весьма широк и установить какой-либо единый верхний предел не представляется возможным.

Особо следует сказать о некоторых терминологических особенностях. Большое распространение получили такие термины с приставкой «нано», как «нанотехнология», «наноэлектроника», «нанохимия». В американской литературе понятие «нанотехнология» принято определять как умение целенаправленно создавать и использовать материалы, устройства и системы, структурные элементы которых имеют размер приблизительно $1 \div 100$ нм. Наука о малоразмерных объектах (*nanoscience*) – это совокупность знаний о свойствах веществ и явлений в нанометровом масштабе.

Наночастицы (нанопорошки) – это малоразмерные твердые вещества, геометрический размер которых изменяется от десятых долей до 100 нм. Понятия «наночастицы» и «нанопорошки» во многом перекрываются, но, конечно, следует иметь в виду возможный изолированный характер первых и обязательно совокупный вид последних (порошок – это совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых частиц небольших размеров (от 0,001 до 10^3 мкм)). Считается, что наночастицы с уменьшением размера переходят в кластеры, содержащие от 10 до нескольких тысяч атомов (по разным данным, примерно до $2000 \div 10000$). Полагают также, что для кластеров, в отличие от кристаллических частиц, характерна потеря трансляционной симметрии. К наночастицам сейчас относят и полупроводниковые квантовые точки и полимерные дендримеры – класс полимерных соединений, молекулы которых имеют большое число разветвлений.

Глава 1. Свойства наноматериалов

1.1. Размерные эффекты в наноматериалах

Выявлением взаимосвязи свойств материалов с характерными размерами их структурных элементов различные науки (физика, химия, материаловедение, биология) занимаются давно. Зависимость давления насыщенного пара жидкости от кривизны капли была предложена У. Томсоном (Кельвиным) еще в 1871 г. В начале XX в. появляется еще одна теоретическая работа в области размерных эффектов, выполненная Д. Томсоном. Экспериментально наблюдаемые высокие значения электросопротивления тонких пленок, превышающие электросопротивление крупнокристаллических металлических образцов, связывались с ограничением длины свободного пробега электронов размером образца. Предложенная Д. Томсоном формула имеет вид

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{2}k \left[\ln(k^{-1}) + \frac{3}{2} \right],$$

где ρ_0 – удельное электросопротивление компактного крупнокристаллического металла; ρ – удельное электросопротивление изучаемого образца (пленки); $k = \delta/l$ ($k < 1$); l – длина свободного пробега электронов; δ – толщина пленки.

Впоследствии это выражение неоднократно уточнялось (например, учитывался коэффициент отражения электронов от поверхности раздела и т.д.), но первоначальная идея влияния длины свободного пробега оставалась практически неизменной.

Основные особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах могут быть сформулированы следующим образом:

- с уменьшением размера зерна значительно возрастает роль поверхностей раздела;
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических материалов; разнообразие поверхностей раздела в нанокompозитах, объединяющих неорганические и органические компоненты или органические и биологические компоненты и т.д., также весьма значительно;
- размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса и т.д.);
- размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, когда размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля.

Отмеченные обстоятельства оказывают влияние на возможный немонотонный ход зависимостей свойство-размер зерна в нанометровом интервале в связи с возможным наличием особых точек на этих зависимостях. К настоящему времени накоплена обширная информация о свойствах наноматериалов, однако не всегда эти

данные сопровождаются подробной структурной аттестацией, что затрудняет сравнение результатов и их интерпретацию и не позволяет в полной мере выявить роль размерных эффектов.

Трудность изучения размерных эффектов в наноматериалах обусловлена многообразным влиянием различных факторов на свойства последних. Помимо размера кристаллитов значительное влияние оказывают состав и распределение основных компонентов и примесей, пористость, содержание дефектов и наличие остаточных напряжений, присутствие неравновесных и , аморфных фаз и др. Следует также различать размерные эффекты на поверхностях раздела и в объеме нанокристаллитов. Выяснение природы размерных эффектов – одна из важнейших проблем материаловедения наноструктурных объектов

1.2. Период решётки

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и периодов кристаллической решётки. Основной вопрос состоит в том, уменьшаются или увеличиваются периоды решётки при уменьшении размера частиц и при каком размере наночастиц это изменение становится заметным. Имеющиеся по этому вопросу экспериментальные данные достаточно противоречивы.

Анализируя изменение периода решётки наночастиц, следует учитывать возможность перехода от менее плотных ОЦК и гексагональной структур к более плотной ГЦК структуре при уменьшении размера частиц. Так, по электронографическим данным, при уменьшении диаметра D частиц Gd, Tb, Dy, Er, Eu, Yb от 8 до 5 нм сохранялись гексагональная плотноупакованная структура и параметры решётки, характерные для массивных металлов; при дальнейшем уменьшении размера частиц наблюдалось заметное уменьшение 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 решётки. Действительно, в наночастицах редкоземельных металлов рентгеновским методом обнаружен структурный переход от ГПУ к ГЦК решётке. Таким образом, для достоверного выявления размерного эффекта на периоде решётки наночастиц необходимо учитывать также возможность структурных превращений. Наиболее надёжно установить влияние размера наночастиц на период решётки можно путем исследования веществ с ГЦК решёткой, для которых вероятность структурного перехода очень мала.

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

Методом электронографии с использованием картин муара показано, что изменение диаметра частиц Al от 20 до 6 нм приводит к уменьшению периода решётки на 1,5% (рис.1.1), хотя ранее для частиц Al диаметром ≥ 3 нм сокращения периода не было найдено. Снижение периода решётки от 0,405 нм для массивного образца Al до 0,402 нм для наночастицы Al диаметром 40 нм обнаружено методом нейтронографии.

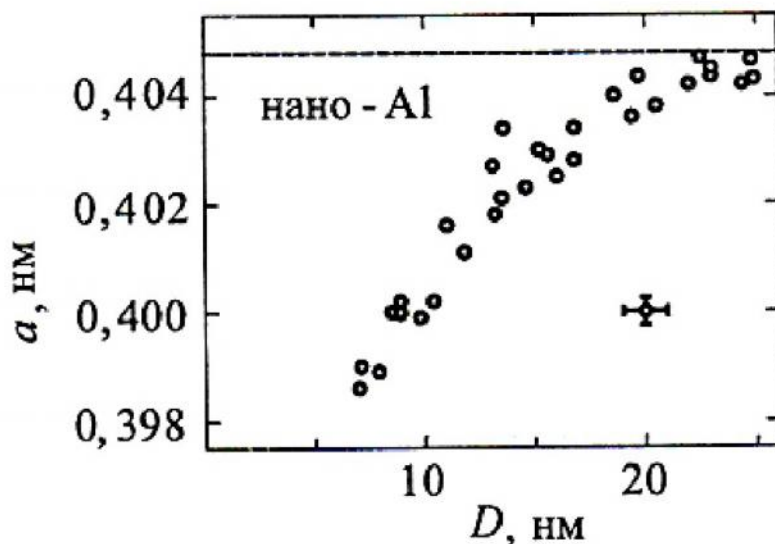


Рис.1.1. Зависимость периода решётки a от диаметра D наночастиц алюминия Al

Отсутствие размерной зависимости параметра решётки отмечено для частиц Pb и Bi с $D \geq 5$ и $D \geq 8$ нм соответственно, для частиц Au диаметром 6 – 23 нм, для кластеров Cu с $D \geq 5$ нм. Однако уменьшение размера кластеров меди до 0,7 нм привело к сокращению параметра решётки на 2% по сравнению с массивным металлом. Что касается золота, то методом электронной дифракции обнаружили небольшое ($\sim 0,3\%$) уменьшение параметра решётки наночастиц Au диаметром 2,5 - 14 нм.

Сжатие параметра решётки на $\sim 0,1\%$ было установлено при изучении наночастиц Ag и Au диаметром от 40 до 10 нм (рис.1.2).

Влияние размера наночастиц на параметр решётки отмечено не только для металлов, но и для соединений. Уменьшение периода решётки субмикрористаллических нитридов титана, циркония и ниобия в зависимости от размера частиц описано в работах. Порошки нитридов были получены плазмохимическим методом. Для субмикрористаллического порошка нитрида титана приведена зависимость периода решётки a от размера 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⁻¹). Вместе с тем следует отметить, что установленная зависимость периода решётки от дисперсности частиц нитрида титана не учитывает того, что порошки разной дисперсности имели различный состав: чем мельче был порошок, тем меньше было в нем содержание азота. К сожалению, авторы не попытались разделить влияние состава нитрида титана и размера его частиц на период решётки.

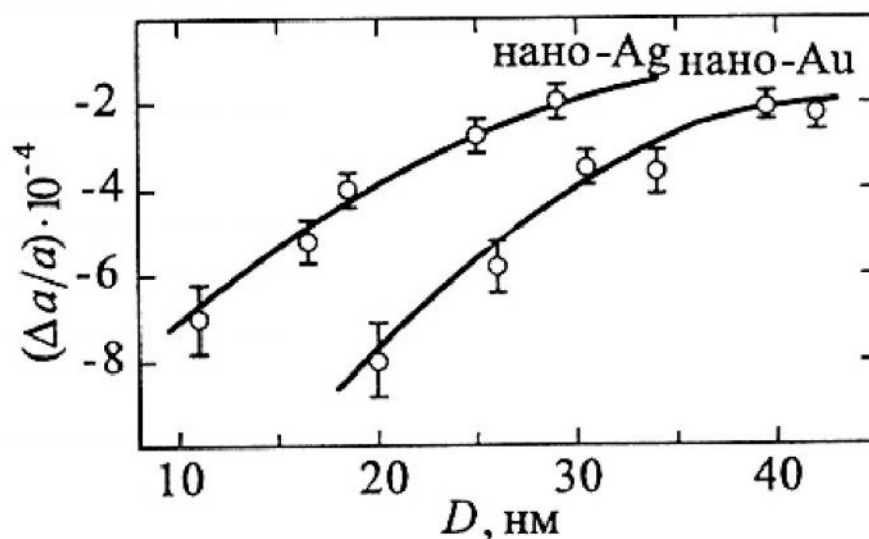


Рис.1.2. Относительное изменение периода решётки $\Delta a/a$ в зависимости от диаметра D наночастиц золота Au и серебра Ag

Уменьшение периода решётки кубического нитрида циркония, объясняемое уменьшением размера частиц порошка, происходило при одновременном значительном изменении состава нитрида. Для нитрида ниобия с размером частиц ~ 40 нм также было обнаружено значительное уменьшение периода решётки – от 0,4395 нм для массивного образца до 0,4382 нм для порошка.

Получаемые плазмохимическим способом субмикроструктурные нитриды содержат, как правило, большое (до 7 ат.%) количество примесного кислорода. Внедрение кислорода в карбиды и нитриды заметно снижает период их решётки. Период решётки кубических нитридов переходных металлов IV и V групп заметно уменьшается при уменьшении содержания азота. С учётом этого выводы о сокращении периода решётки кубических нитридов при уменьшении размера частиц нельзя считать надёжными.

В некоторых случаях наблюдается не уменьшение, а увеличение параметра решётки наночастиц. Уменьшение размера частиц Si от 10 до 3 нм сопровождается ростом параметра решётки на 1,1%. Было обнаружено увеличение периода решётки оксида CeO_2 при уменьшении размера частиц от 25 до 5 нм (рис.1.3). Возможно, что увеличение периода решётки оксида церия обусловлено адсорбцией воды, как это наблюдалось для MgO .

Таким образом, экспериментальные данные по размерному эффекту параметра решётки наночастиц неоднозначны. В первую очередь эта неоднозначность может быть связана 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.

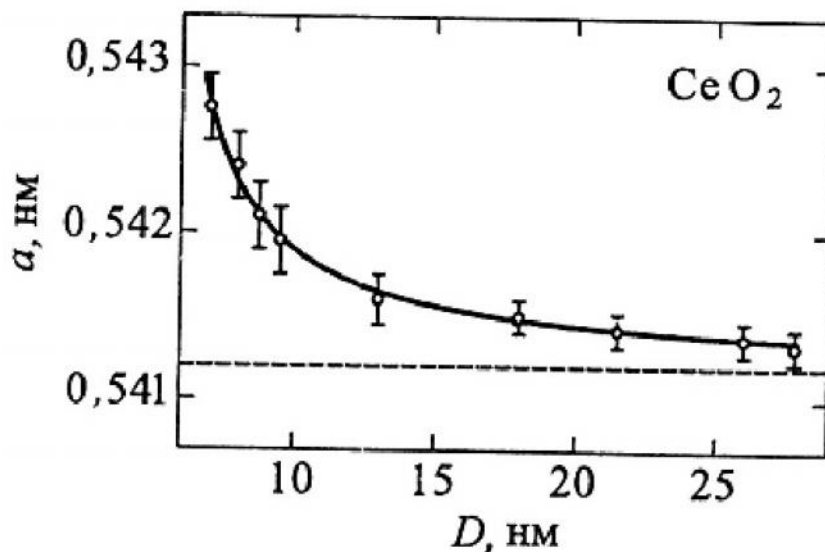


Рис.1.3. Зависимость периода решётки a от диаметра D наночастиц CeO_2

Наиболее надежные эксперименты не обнаруживают уменьшения периода решётки 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 междоузельным расстояниям в металлических димерах (кластерах из двух атомов металла) – для димеров эти расстояния меньше, чем для соответствующих массивных металлов. Так, междоузельные расстояния для кластеров Cu_2 , Ni_2 , Fe_2 равны 0,222, 0,2305 и 0,187 нм, а для этих металлов в массивном состоянии – 0,256, 0,249 и 0,248 нм.

Многие полагают, что уменьшение параметров решётки наночастиц является следствием избыточного давления Лапласа $\Delta p = 2\sigma/r$, создаваемого поверхностным натяжением σ . Согласно теории упругости относительное изменение объёма $\Delta V/V$ частицы пропорционально Δp , т.е. $\Delta V/V = -\chi_T(2\sigma/r)$, где χ_T – 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.

Уменьшение периода решётки 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 с обратными знаками, поэтому в общем случае повышение давления должно влиять на концентрацию вакансий так же, как уменьшение температуры, т.е. должно приводить к уменьшению, а не к росту числа вакансий. В свою очередь, уменьшение концентрации вакансий не может

приводить к уменьшению периода решётки. Физический смысл давления Лапласа проанализирован Горчаковым и коллегами, согласно чему оно не может вызывать однородного сжатия физических тел. Действительно, давление Лапласа стремится изменить форму тела таким образом, чтобы обеспечить минимум его поверхностной энергии E_s . В случае жидкой капли принято считать, что E_s пропорциональна площади поверхности S , т.е. $E_s = \sigma S$, где поверхностное натяжение σ считается постоянным. Площадь поверхности капли можно уменьшить двумя способами: сделать её сферической без уменьшения объёма или сжать её, в результате чего уменьшится площадь поверхности даже сферической капли. Однако феноменологическое соотношение $E_s = \sigma S$ верно лишь в единственном случае, если изменение площади поверхности производится при неизменном объёме. Это означает, что поверхностное натяжение σ определяет равновесную форму поверхности малых частиц, но не приводит к их сжатию.

Согласно авторам давление Лапласа — чисто математическое понятие, позволяющее формально представить химический потенциал атомов в теле конечных размеров при истинном давлении p как химический потенциал в теле бесконечно больших размеров при давлении $p + \Delta p$, т.е. при давлении, 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 пропорционально произведению площади поверхности на линейный размер частицы, т.е. $N_1 \sim n_1 D S = 2n_1 r S$. 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 $\mu_1(S, p, T) \equiv \mu_1(D, p, T) = \mu_1(\infty, p, T) + 2\sigma/n_1 r$, где $\mu_1(\infty, p, T)$ — химический потенциал образца бесконечного размера. Отсюда, раскладывая μ_1 в ряд и ограничиваясь членами разложения первого порядка, 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 учёте зависимости химического потенциала малой частицы от S вводить давление Лапласа вообще не требуется.

В целом выполненный анализ показал, что в рамках феноменологического подхода давление Лапласа не вызывает сжатия тел и, следовательно, не может быть причиной уменьшения параметров решётки наночастиц.

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решётки малых частиц по сравнению с массивным веществом является нескомпенсированность 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 объёме, 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 объёму частицы порядка D^{-1} (D – размер частицы). Согласно некоторым работам 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. Осцилляции Фриделя вызываются любыми дефектами, нарушающими трансляционную симметрию кристалла; в данном случае таким двумерным дефектом является поверхность. Фриделевские осцилляции передаются решётке через электрон-фононное взаимодействие и приводят к изменению межплоскостных расстояний. В модели свободных электронов амплитуда фриделевских осцилляции убывает по мере удаления от поверхности. Необходимо заметить, что в зависимости от параметров решётки и размера кристалла поверхностная релаксация может не только уменьшать, но и увеличивать его объём.

Хорошим экспериментальным подтверждением поверхностной релаксации в наночастицах являются результаты работ, где изучали параметр решётки отдельных частиц Al, выращенных эпитаксиально на подложке из монокристаллического MgO. Сжатие решётки удалось разделить на сжатие объёма решётки при уменьшении размера наночастиц Al и на поверхностную релаксацию – уменьшение периода решётки при переходе от центра частицы к поверхности.

По мнению авторов другой работы основной причиной изменения межатомных расстояний и параметров решётки 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.

Теоретический анализ изменения периода кристаллической решётки нановещества в зависимости от размера наночастиц выполнили авторы еще одной работы. Они предложили рассматривать наноматериал как двухкомпонентную систему, образованную конечными кристаллитами и бесконечной матрицей границ зёрен, содержащей сильно разупорядоченное вещество. Согласно результатам электронно-позитронной аннигиляции, границы зёрен содержат два типа свободных объёмов, а именно отдельные вакансии и вакансионные кластеры. Поэтому плотность вещества в границах зёрен заметно меньше плотности совершенных кристаллитов, не содержащих дефектов. Избыточный объём границ зёрен определяется как $\Delta V = (V - V_0)/V_0$, где V и V_0 – молярные объёмы границ зёрен и совершенных кристаллитов, соответственно. Дефекты, существующие в границах зёрен, создают поле напряжений. Под действием напряжений атомы нанокристаллитов отклоняются от их нормального положения в узлах решётки и это приводит к искажению решётки. Если \bar{a} – средний параметр решётки искаженного кристаллита, а a_0 – параметр решётки совершенного кристаллита, то величина \bar{a}/a_0 характеризует отклонение параметра решётки нанокристаллита от его стандартного значения. Величина \bar{a}/a_0 непосредственно определяется такими параметрами наноструктуры как избыточный объём границ зёрен ΔV , средняя ширина границ зёрен ξ и средний размер зёрен D :

$$\frac{\bar{a}}{a_0} = \frac{1}{2D} \frac{\xi(\xi + 1r_0)}{\xi + r_0} (\sqrt{1 + \Delta V} - 1) \quad (1.1)$$

здесь r_0 – расстояние между ближайшими соседними атомами в совершенной решётке.

В общем случае избыточный объём границ зёрен ΔV является функцией размера зёрен D . Избыточный объём почти линейно увеличивается с ростом размера зёрен. Исходя из данных приняли, что $\Delta V \sim D$. В этом случае из формулы (1.1) следует, что уменьшение размера зерна в нанокристаллическом веществе должно приводить к увеличению периода решётки. Отмечено, что расширение кристаллической решётки существует в основном вблизи границ зёрен, в тонком слое толщиной около $(\sqrt[3]{2} - 1)\xi/2$. Таким образом, уменьшение размера зёрен в наноматериале должно сопровождаться ростом периода решётки. Однако такой вывод следует из предположения, что избыточный объём границ зёрен увеличивается с ростом размера зёрен, основанного на данных единственной работы. Но это предположение совсем не обязательно. Известно, что уменьшение размера зёрен сопровождается ростом относительного числа атомов, находящихся в границах зёрен, поэтому можно полагать, что уменьшение размера зёрен будет приводить к увеличению избыточного объёма границ зёрен, т.е. $\Delta V \sim D^{-1}$. Легко видеть, что и в этом случае уменьшение размера зерна должно приводить к росту параметра решётки. Если же $\Delta V \sim D^{-2}$ или $\Delta V \sim D^{-3}$, то параметр решётки может оставаться постоянным или уменьшаться при уменьшении размера наночастиц. Таким образом, теоретический анализ не дает однозначного ответа на вопрос, как должен меняться параметр кристаллической решётки нановещества в зависимости от размера наночастиц. По-видимому, возможно как увеличение, так и уменьшение параметра решётки при уменьшении размера наночастиц.

1.3. Оптические свойства

Рассеяние и поглощение света наночастицами по сравнению с макроскопическим твёрдым телом имеет ряд особенностей. Экспериментально эти особенности наиболее отчетливо проявляются при изучении большого числа частиц. Так, коллоидные растворы и гранулированные плёнки 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 плёнки золота и высказал предположение о дисперсном строении последней.

При поглощении света тонкозернистыми плёнками металлов в видимой части спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов (в металлах оптическое поглощение электронами проводимости происходит в широком диапазоне длин волн λ). Например, гранулированные плёнки из частиц Au диаметром 4 нм имеют явно выраженный максимум поглощения в области $\lambda = 560 \div 600$ нм. Спектры поглощения наночастиц Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K также имеют максимумы в оптическом диапазоне.

Еще одной особенностью гранулированных плёнок является уменьшение их поглощения при переходе из видимой в инфракрасную область спектра в отличие от

сплошных металлических плёнок, у которых поглощение излучения растёт с увеличением длины волны.

Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц, размер которых заметно меньше длины волны и не превышает $10 \div 15$ нм.

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.

Минимальное число частиц, необходимое для экспериментального исследования оптических свойств, составляет не менее 10^{10} . Получить $10^{10} \div 10^{13}$ частиц одного размера и формы невозможно, поэтому в реальном эксперименте для ансамбля частиц эти осцилляции сглаживаются. Тем не менее даже усредненное по ансамблю значение ε отличается от значения диэлектрической проницаемости массивного вещества. Мнимая часть диэлектрической проницаемости обратно пропорциональна радиусу r частицы:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{\infty,2}(\omega) + \frac{A(\omega)}{r}, \quad (1.2)$$

где $\varepsilon_{\infty,2}(\omega)$ – мнимая часть диэлектрической проницаемости макроскопического кристалла; $A(\omega)$ – некоторая функция частоты. Экспериментальные результаты, полученные на частицах золота с $r = 0,9 \div 3,0$ 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.

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

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau^{-1} + \frac{v_F}{r}, \quad (1.3)$$

где $\tau = \lambda_\infty/v_F$ – время релаксации в массивном металле; v_F – скорость электрона на уровне Ферми. В пренебрежении межзонными переходами и при учёте движения только свободных электронов

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_1^2 + 1/\tau_{ef}}, \quad (1.4)$$

где $\omega_p = 4\pi Ne^2/m^*$ – плазменная частота; N , e , m^* – концентрация, заряд и эффективная масса свободных электронов. В теории Ми максимум поглощения света достигается при условии $\varepsilon_m = -\varepsilon_1(\omega_1)$; с учётом этого для очень малых частиц с $\tau_{ef}^{-1} \sim v_F/r$ из (1.4) следует выражение для резонансной частоты

$$\omega_1 = \left(\frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m} - \frac{v_F^2}{r^2} \right)^{1/2}. \quad (1.5)$$

Согласно (1.5) 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. С другой стороны, квантовомеханические расчеты предсказывают повышение частоты резонансного пика, т.е. голубое (синее) смещение полосы поглощения при уменьшении размера наночастиц.

Экспериментальные результаты по смещению частоты резонансного поглощения в зависимости от размера наночастиц также противоречивы. В ряде работ при уменьшении размера частиц Ag от 10 до 1 нм наблюдали сильное красное смещение пика поглощения, тогда как в других наблюдали, что положение пика поглощения частиц Ag и Au диаметром 2,5 - 10,0 нм не зависит от размера частиц. Еще в ряде работ установлено голубое (синее) смещение пика поглощения наночастиц Ag при уменьшении их размера до 1 - 2 нм работам.

Показано, что в зависимости от степени размытия электронного облака по поверхности частицы может наблюдаться как голубое (синее), так и красное смещение; для перехода от одного эффекта к другому достаточно незначительного изменения размера области диффузного размытия электронов. 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 на оптических и люминесцентных свойствах полупроводниковых веществ, так как оптическое поглощение – один из основных методов изучения зонной структуры полупроводников.

В полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика, поэтому при описании электронных свойств макроскопический полупроводниковый 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 решётки полупроводника. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами экситона, влияет на его свойства.

Таким образом, специфические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тем, что размер наночастиц сравним как с размерами молекул, так и с боровским радиусом экситонов в макроскопическом кристалле $r_{ex} \sim n^2 \eta^2 \varepsilon / \mu_{ex} e^2$; $\mu_{ex} = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – приведенная масса экситона; m_e и 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 (синее) смещение экситонной полосы поглощения полупроводниковых наночастиц при уменьшении их размеров. В наиболее изученном полупроводнике CdS голубое (синее) смещение полосы поглощения наблюдается для наночастиц с $D \leq 10 \div 12$ нм.

В макроскопическом кристалле энергия экситона E состоит из ширины запрещенной зоны E_g (разности энергий между зоной проводимости и валентной зоной), уменьшенной на энергию связи электрона и дырки (эффективную энергию Ридберга $E_{Ry} = \mu_{ex} e^4 / 2n^2 \eta^2$), и кинетической энергии центра тяжести экситона. Для полупроводниковой наночастицы радиуса r последнее слагаемое равно $n^2 \pi^2 \eta^2 / 2\mu_{ex} r^2$, т.е. обратно пропорционально квадрату радиуса. Более строгий анализ влияния размеров наночастицы на энергию экситона и учёт кулоновского взаимодействия электрона и дырки дают следующее выражение:

$$E = E_g - 0,248 E_{Ry} + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu_{ex} r^2} - \frac{1,78 e^2}{\epsilon r}, \quad (1.6)$$

Сумма первого и третьего слагаемых в (1.6) представляет собой эффективную ширину запрещенной зоны. Из (1.6) 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. Рост ширины запрещенной зоны тонкодисперсного порошка Si_3N_4 в сравнении с массивным кристаллом обнаружен при изучении ИК- и флуоресцентных эмиссионных спектров.

Поскольку энергия возбуждения экситона $E = \eta \omega$ (ω – частота падающего света), то из уравнения (1.5) следует, что с уменьшением размера наночастиц линии оптического спектра должны смещаться в высокочастотную область. Такое смещение (до 0,1 эВ) полос поглощения наблюдали в спектрах наночастиц CuCl ($D = 31, 10$ и 2 нм), диспергированных в стекле,.

На рис.1.4 в качестве примера показаны оптические спектры наночастиц CdSe: при уменьшении диаметра наночастиц CdSe полоса поглощения сдвигается в область более высоких энергий, т.е. наблюдается голубое (синее) смещение. В первом приближении энергия максимума полосы поглощения обратно пропорциональна квадрату радиуса частиц CdSe. Большая ширина полос поглощения ($\sim 0,15$ эВ или 1200 см^{-1}) обусловлена дисперсией размера наночастиц – отклонение диаметра частиц от среднего значения составляло $\pm 5\%$. Действительно, даже при изучении самых монодисперсных образцов наблюдаются уширенные спектры поглощения, т.е. так называемое негомогенное уширение. Поэтому для изучения динамики экситонов в нанокристаллическом CdSe была применена фемтосекундная фотон-эхо техника. Это позволило исключить негомогенное уширение и найти «гомогенную» ширину линий, точно соответствующую данному размеру частиц. В результате было показано, что уменьшение диаметра наночастиц приводит к увеличению ширины линий поглощения (рис.1.5, кривая 4).

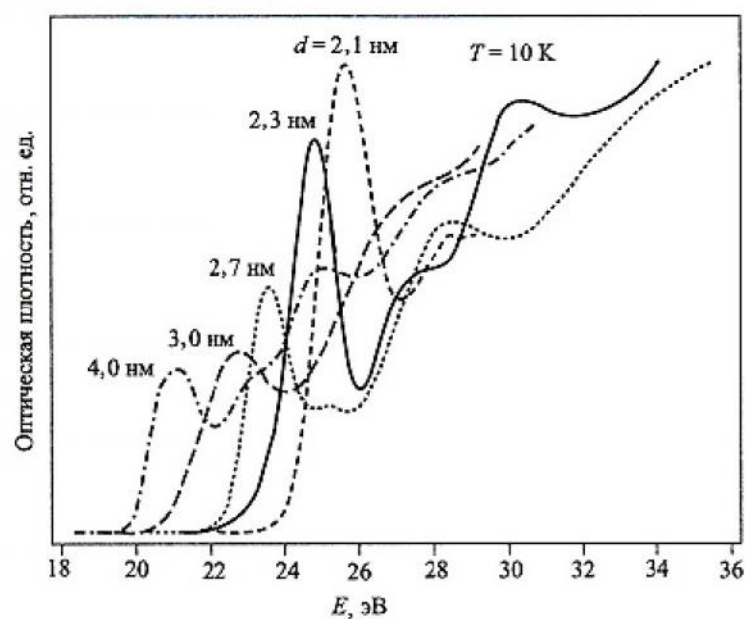


Рис.1.4. Оптические спектры поглощения наночастиц CdSe диаметром от 2,1 до 4,0 нм при 10 К (указан средний диаметр частиц D)

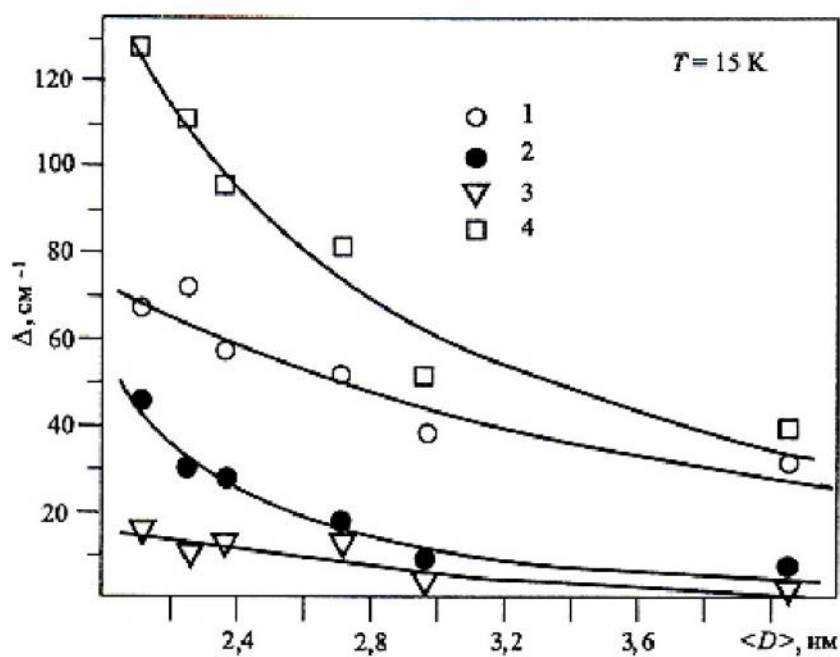


Рис.1.5. Зависимость истинной («гомогенной») ширины Δ оптической линии поглощения и вкладов в нее от диаметра наночастиц CdSe при 15 К: 1 – вклад, обусловленный упругим рассеянием на примесях и дефектах решётки; 2 – фоновое уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебательных мод; 3 – вклад, учитывающий время жизни экситона. Истинная («гомогенная») ширина линии (4) является суммой трёх указанных вкладов

Авторы выделили в «гомогенной» ширине линии поглощения три вклада. Наиболее существенный вклад (рис.1.5, кривая 1) в ширину линии обусловлен упругим рассеянием излучения на примесях и дефектах решётки. Этот вклад зависит от размера наночастицы (точнее – от эффективной площади поверхности рассеяния, пропорциональной отношению S/V , где S – площадь поверхности и V – объём наночастицы) и не зависит от температуры. Второй вклад (рис.1.5, кривая 2) обусловлен связыванием низкочастотных колебательных мод нанокристалла. Этот вклад сильно зависит от температуры и вызывает уширение линии, которое линейно растёт с увеличением температуры. Фононное уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебаний, даёт значительный (до 20 - 35%) вклад в «гомогенную» ширину не только при высоких, но даже при низких температурах. Третий вклад в ширину линии (рис.1.5, кривая 3) является наименьшим. Он связан с временем жизни, которому соответствует быстрый распад исходного состояния в другую электронную конфигурацию, слабо связанную с основным состоянием. Изменение состояния заметно зависит от размера частицы вследствие захвата экситона локализованными поверхностными состояниями. Если захват связан с простым перекрытием внутренних волновых функций с локализованными поверхностными состояниями, тогда скорость захвата должна меняться пропорционально отношению площади поверхности частицы к ее объёму, т.е. S/V .

Рекомбинация генерированных светом зарядов приводит к люминесценции наночастиц. Изучение спектров люминесценции наночастиц ZnO, ZnS, CdS, CdSe также обнаружило голубое (синее) 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, $\eta\omega = 2\pi\eta/\lambda$:

$$\frac{2\pi\eta c}{\lambda} = E_{\min} - (D_h - D_e) + \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}}, \quad (1.7)$$

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} .

1.4. Квантовые размерные эффекты

Квантовые размерные эффекты проявляются, когда размеры области локализации свободных носителей заряда становятся соизмеримыми с длиной волны де Бройля

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m^*E}}$$

где m^* – эффективная масса носителей заряда; E – энергия Ферми.

Квантовые размерные эффекты наиболее просто наблюдать в полуметаллах и узкозонных полупроводниках, например в висмуте и антимониде индия. Эффективная масса носителей в них составляет порядка $0,01m_0$, энергия Ферми – порядка 10^{-2} эВ. Следовательно длина волны де Бройля составит примерно 100 нм, т.е. квантовые размерные эффекты в этих материалах будут наблюдаться даже в пленках толщиной 100 – 200 нм.

Движение носителей заряда в тонком кристалле по оси Z ограничено условием образования стоячих волн де Бройля

$$d = \frac{n\lambda_B}{2}, \text{ где } n = 1, 2, \dots$$

Поскольку λ_B и составляющая квазиимпульса свободного носителя по оси Z связаны соотношением

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{p_z} \quad (1.8)$$

получаем, что величины p_z и соответствующей кинетической энергии носителей заряда E_z «квантуются» – т.е. могут принимать только дискретные значения

$$p_z^{(n)} = \frac{\pi\hbar n}{d}, \quad E_z^{(n)} = \frac{p_z^2}{2m_z^*} = \frac{(n\pi\hbar)^2}{2m_z^*d^2}. \quad (1.9)$$

Здесь m_z^* – эффективная масса носителей по нормали к поверхности пленки. Энергии носителей заряда $E_z^{(n)}$ – называются «уровнями размерного квантования». Нижний уровень размерного квантования ($n = 1$) соответствует минимальной энергии свободного носителя заряда в тонком кристалле. Одно из проявлений размерного квантования – увеличение ширины запрещенной зоны тонкого кристалла при уменьшении его толщины за счет того, что нижний разрешенный уровень энергии в зоне проводимости поднимается над E_C , а верхний уровень в валентной зоне – опускается ниже E_V . Для кристаллов или пленок толщиной в несколько нм величина этого квантового эффекта может достигать нескольких десятых долей эВ. В тонких квантовых нитях или проволоках увеличение ширины запрещенной зоны в два раза больше, чем в пленках, поскольку происходит квантование энергетического спектра носителей по двум осям. В частности, расчеты показывают что для кремниевых квантовых нитей диаметром $d = 1$ нм эффективная ширина запрещенной

зоны должна возрасти по сравнению с массивным материалом на величину $\Delta E_g = 1$ эВ. Именно такие по величине сдвиги полосы собственного поглощения в сторону больших энергий квантов света наблюдаются экспериментально в пористом кремнии, представляющем собой систему тонких квантовых проволок.

Другой размерный эффект – немонотонная зависимость электрических характеристик тонкой пленки полуметалла или полупроводника от толщины. Для понимания причин этого достаточно рассмотреть вопрос о плотности электронных состояний в двумерном газе свободных носителей заряда.

Поскольку носители заряда, находящиеся на некотором уровне размерного квантования. Участвуют в свободном движении в плоскости пленки, вместо дискретного спектра получают так называемые подзоны размерного квантования, каждая из которых соответствует определенному значению n в соотношении (1.9). Из условий периодичности квазиимпульса Кармана-Борна на одно состояние в двумерном пространстве квазиимпульсов приходится площадка

$$\Delta S_p = \frac{(2\pi\hbar)^2}{s},$$

где s – геометрическая площадь поверхности пленки. Количество состояний, приходящихся на интервал квазиимпульсов от p до $p + dp$, равно

$$dN(p, p + dp) = g(p)dp = \frac{2\pi p dp}{\Delta S_p} = \frac{sp}{2\pi\hbar^2} dp, \quad (1.10)$$

где $g(p)$ – плотность состояний в пространстве квазиимпульсов. Учитывая, что

$$p = \sqrt{2m_p^* E}$$

получаем, что плотность состояний по энергии $g(E)$ в двумерной подзоне постоянна и равна в расчете на единицу поверхности пленки

$$g(E) = \frac{m_p^*}{2\pi\hbar^2}, \quad (1.11)$$

где m_p^* – эффективная масса свободных носителей в плоскости пленки. Плотность состояний в двумерной подзоне в расчете на единицу объема пленки равна

$$g_v(E) = \frac{g(E)}{d} = \frac{m_p^*}{2\pi\hbar^2} \cdot \frac{1}{d}. \quad (1.12)$$

В квантовой нити на одно состояние в одномерном пространстве квазиимпульсов приходится «длина»

$$\Delta L_p = \frac{2\pi\hbar}{l},$$

где l – длина нити. Соответствующая плотность состояний в одномерной подзоне на единицу длины нити

$$g(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{m^*}{2} \right)^{1/2} \cdot E^{-1/2}. \quad (1.13)$$

Из соотношения (1.12) следует, что при неизменном количестве заполненных подзон размерного квантования плотность состояний в тонкой пленке уменьшается с увеличением ее толщины. Но одновременно с ростом d уменьшается энергетическое расщепление уровней размерного квантования (см. уравнение (1.9)) и все большее количество подзон «погружается» под уровень Ферми. Каждое пересечение уровнем Ферми границы следующей подзоны сопровождается скачком плотности заполненных состояний, и в итоге получается характерная периодическая зависимость удельного сопротивления тонкой пленки от ее толщины. Из периода изменений электрических свойств тонкой пленки в зависимости от d можно найти величину p_z на уровне Ферми («фермиевский» квазиимпульс), а также эффективную массу носителей m_z^* .

1.5. Фононный спектр и теплоёмкость

Из общих соображений следует, что наличие большого количества атомов на поверхностях раздела должно оказывать значительное влияние на фононный спектр и связанные с ним термические свойства (теплоемкость, тепловое расширение, температура плавления, решеточная составляющая теплопроводности и др.). Согласно опытным данным, полученным при исследовании неупругого рассеяния нейтронов, и теоретическим расчетам функции распределения колебательных частот $g(\omega)$ обычных материалов и нанобъектов заметно отличаются. В фононном спектре наноматериалов появляются дополнительные как низкочастотные, так и высокочастотные моды. Изменение динамики кристаллической решетки при переходе от макроскопических монокристаллов к нанокристаллам таково, что происходит увеличение амплитуды колебаний атомов, а фононный спектр в целом как бы смягчается (рис.1.6). Многими исследователями было обнаружено повышение теплоемкости для наноматериалов; в табл.1.1 приведены данные для различных объектов.

Изменения вида и границ фононного спектра, т.е. изменение функции распределения частот атомных колебаний (далее для краткости будем использовать термин «функция распределения частот») являются основной причиной изменения термодинамических характеристик нанокристаллов в сравнении с массивным веществом. Это подтверждают результаты изучения массивного монокристаллического Si и порошка того же Si методом неупругого рассеяния медленных нейтронов. Функции распределения частот $g(\omega)$ для 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.

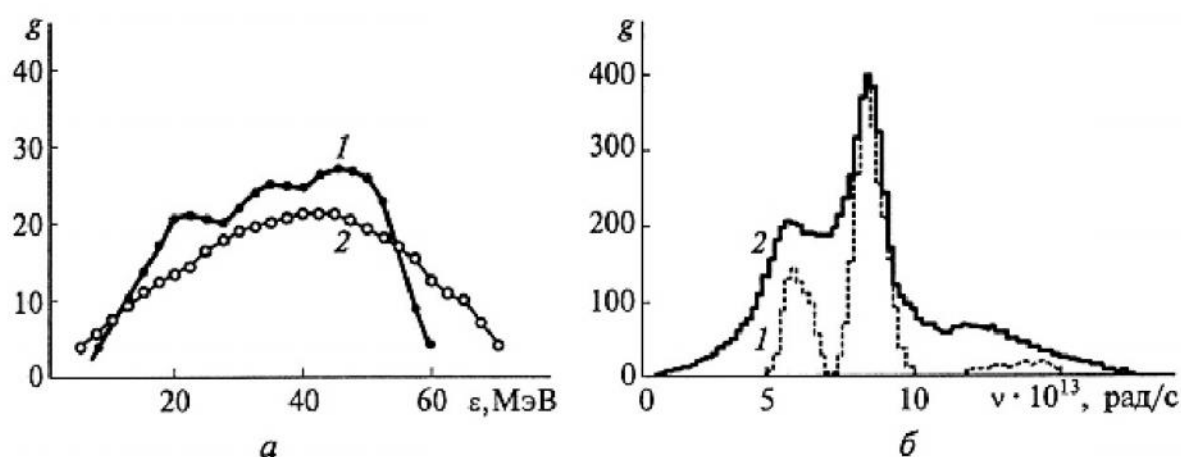


Рис.1.6. Функция распределения энергий (а) и частот (б) фононных спектров: а – опытные данные неупругого рассеяния нейтронов на частицах $ZrO_2-Y_2O_3$ (16 мол.%) размером 300 мкм (1) и 19 нм (2); б – расчетные данные для макрообразца MgO (1) и нанокристалла MgO (2) (900 атомов)

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. Значение 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 теплоёмкости.

Таблица 1.1

Значения теплоемкости для материалов в различных состояниях

Материал	Нанокристаллическое состояние			Аморфное состояние	Крупнокристаллическое состояние	T, K
	Метод получения	L, nm	$c_p, Дж/(моль \times K)$	$c_p, Дж/(моль \times K)$	$c_p, Дж/(моль \times K)$	
Pd	Метод Глейтера	6	37,0 (48,0)*	27,0	25,0	250
Си	То же	8	26,0 (8,3)	–	24,0	250
Ru	Измельчение	15	28,0 (21,7)	–	23,0	250
$Ni_{0,8}P_{0,2}$	Кристаллизация	6	23,4(0,9)	23,4	23,2	250
Se	»	10	24,5(1,7)	24,7	24,1	245

В скобках приведено отношение разности теплоемкостей нанокристаллического и крупнокристаллического образцов к теплоемкости крупнокристаллического образца, выраженное в процентах.

Распределение собственных колебаний при наличии ограничений со стороны низких частот обсуждали авторы двух работ. Они предложили сходные выражения, описывающие число собственных колебаний $n(\omega)$ прямоугольной частицы с учётом её геометрических характеристик. Полученное выражение для $n(\omega)$ в несколько модифицированном виде было применено для описания размерного эффекта на низкотемпературной теплоёмкости. Функция распределения частот $g(\omega)$ фононного спектра малой частицы прямоугольной формы с ребрами L_x, L_y, L_z имеет вид

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c_3} + \frac{S\omega}{8\pi c_2} + \frac{L}{16\pi c_1}, \quad (1.14)$$

где $V = L_x L_y L_z$, $S = 2(L_x L_y + L_x L_z + L_y L_z)$, $L = 4(L_x + L_y + L_z)$ – объём, площадь поверхности и общая длина ребер; c_l, c_t – скорости продольных и поперечных упругих колебаний; $c_j^{-1} = c_l^{-j} + 2c_t^{-j}$ – эффективная скорость (здесь для перехода от функции $g(v)$ к функции $g(\omega)$ использовано выражение $g(\omega) = (1/2\pi)g(v = \omega/2\pi)$). Следует заметить, что в теории упругости физически точно определена только величина $c_3^{-1} = c_l^{-3} + c_t^{-3}$, соответствующая эффективной скорости звука в теле большого объёма, $V \rightarrow \infty$, когда граничные условия, обусловленные наличием поверхности, несущественны. Корректное выражение для величины c_2^{-1} с учётом точных граничных условий

$$\sum_l [\delta_{kl} (A - B) \operatorname{div} \mathbf{u} + B(\partial_l \mathbf{u}_k + \partial_k \mathbf{u}_l)] = 0, \quad ,$$

$$(A + B)^{1/2} = c_\lambda \text{ и } B^{1/2} = c_t$$

имеет вид

$$c_2^{-1} = \frac{2c_t^4 - 3c_t^2 c_l^2 + 3c_l^4}{c_t^2 c_l^2 (c_l^2 - c_t^2)}. \quad (1.15)$$

В выражении (1.15) учтен эффект взаимоперемешивания мод, обусловленный конечными размерами частицы. Правильное выражение для величины c_1^{-1} до сих пор неизвестно.

Найдено подобное (1.14), но более точное спектральное распределение. Общее число нормальных мод для частицы, содержащей N атомов, равно

$$3N = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega, \quad (1.16)$$

откуда с учётом (1.15)

$$\omega_{\max} \approx \omega_{\min} + \left(\frac{18\pi^2 N c_3}{V} \right)^{1/3} \left[1 - \frac{S}{144\pi c_2 N^{1/3}} \left(\frac{18\pi^2 c_3}{V} \right)^{2/3} + \Delta(N^{-2/3}) \right], \quad (1.17)$$

где $\Delta(N^{2/3})$ – поправочные члены порядка $N^{2/3}$. Поскольку $\omega = 2\pi\nu$, то при $\omega_{\min} = 0$ выражение (1.17) полностью совпадает с аналогичным выражением для ω_{\max} . С учётом границ фононного спектра теплоёмкость малой частицы можно найти как

$$C_V = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T} g(\omega) d\omega, \quad (1.18)$$

где $\varepsilon(\omega, T) = (\hbar \omega / 2) \text{cth}(\hbar \omega / 2k_B T)$ – средняя энергия осциллятора. При $T \rightarrow 0$, теплоёмкость малой частицы в приближении $\omega_{\min} = 0$ можно представить в виде

$$C_V(r) = \frac{4k_B V \omega_{\max}^3}{\pi^2 c_3} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_{\max}} \right)^3 I_4 + \frac{k_B S \omega_{\max}^2}{2\pi c_2} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_{\max}} \right)^2 I_3 + \frac{k_B L \omega_{\max}}{8\pi c_1} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_{\max}} \right) I_2, \quad (1.19)$$

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 (1.19) первый член представляет собой дебаевский вклад в теплоёмкость $(12\pi^4 N k_B / 5)(T/\nu_D)^3$, где $\nu_D = \hbar \omega / k_B$ – температура Дебая массивного кристалла. Выражение (1.19) можно записать как

$$C_V(r) = a_3 V T^3 + a_2 S T^2 + a_1 L T, \quad (1.20)$$

где $a_{1,2,3}$ – положительные постоянные. Из (1.19) и (1.20) следует, что в случае малых частиц в теплоёмкости присутствует вклад, обусловленный их большой поверхностью, и поэтому можно ожидать увеличения низкотемпературной теплоёмкости и, соответственно, уменьшения температуры Дебая.

Выполненный анализ размерных эффектов фононного спектра основан на квазиконтинуальном приближении. Квантовый подход к вычислению функции распределения частот $g(\omega)$ малой частицы радиусом r , содержащей N атомов, базируется на выражении

$$g(\omega) = \sum_{l,s} \delta(\omega - \omega_{l,s}), \quad (1.21)$$

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

Для сферической частицы радиусом r , содержащей N атомов, в предельном случае больших волновых векторов общее число мод равно

$$N = \frac{2}{9\pi} r^3 k_n^3 + \frac{1}{4} r^2 k_n^2 + \frac{2}{3\pi} r k_n, \quad (1.22)$$

где k_n – граничный волновой вектор, соответствующий максимальной частоте колебаний ω_{\max} малой частицы. Слагаемые в правой части (1.22) учитывают объёмный, поверхностный и линейный вклады.

Молярная теплоёмкость конечного кристалла размером g имеет вид

$$C_V(r) = 3N_A k_B \sum_{j=1}^{3N} \frac{(\hbar \omega_j / k_B T)^2 \exp(\hbar \omega_j / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega_j / k_B T) - 1]^2}, \quad (2.23)$$

где частоты ω_j , с учётом уравнения (1.22), зависят от размера частицы. Асимптотическое разложение теплоёмкости (1.23) с использованием формулы Пуассона для области температур $\eta \omega_{\min}/k_B \ll T < \nu_D = \eta \omega_{\max}/k_B$ приводит к выражению

$$C_V(r) = C_V + v_m \frac{9\zeta(3)k_B^3 T^2}{4\pi \hbar^2 c^2 r} + v_m \frac{k_B^2 T}{6\hbar c r^2}, \quad (1.24)$$

где v_m – молярный объём; $\zeta(3) = 1,20206$. При $r \rightarrow \infty$ второй и третий члены в (1.24) обращаются в нуль, а первый член представляет собой выражение Дебая для теплоёмкости

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\nu_D} \right)^3 \int_0^{\nu_D/T} \frac{x^4 \exp\{x\} dx}{(\exp\{x\} - 1)^2} = 9R \left(\frac{T}{\nu_D} \right)^3 D(x), \quad (1.25)$$

При высоких температурах $T \gg \nu_D$ верхний предел интегрирования в (1.25) $1 \gg \nu_D/T \rightarrow 0$, интеграл $D(x) \rightarrow (\nu_D/T)^3/3$ и теплоёмкость $C_V \rightarrow 3R$, т.е. стремится к предельному значению, определяемому законом Дюлонга-Пти.

Согласно точному решению сумма второго и третьего членов в (1.24), т.е. прирост колебательной части теплоёмкости малой частицы с учётом квантовых размерных эффектов имеет вид

$$\Delta C = C_V(r) - C_V = v_m \sum_l \sum_s \frac{3(2l+1)k_B}{4\pi r^3} \xi^2 \frac{\exp\{\xi\}}{(\exp\{\xi\} - 1)^2}, \quad (1.26)$$

где $\xi = \hbar c a_{l,s} / k_B r T$; суммирование в (1.26) ведётся по всем s и l вплоть до l_{\max} , определяемого из условия

$$\sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \leq N.$$

Из выражений (1.24) и (1.26) так же, как из формулы (1.19), следует, что при $\eta \omega_{\min}/k_B \ll T < \nu_D$ теплоёмкость малой частицы $C_V(r)$ больше теплоёмкости C_V массивного кристалла и с увеличением размера частицы ($r \rightarrow \infty$) разность теплоёмкостей $\Delta C = C_V(r) - C_V \rightarrow 0$.

В области низких температур ($T \rightarrow 0$) теплоёмкость (1.23) асимптотически можно представить как

$$C_V(r) \approx 3N_A k_B \left(\frac{\hbar \omega_{\max}}{k_B T} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega_{\max}}{k_B T} \right\}. \quad (1.27)$$

При $T \rightarrow 0$ теплоёмкость $C_V(r)$ (1.27) убывает быстрее, чем дебаевская теплоёмкость C_V (1.25), поэтому 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.1.7).

В ряде работ рассматривался размерный эффект колебательной (решёточной) части теплоёмкости. Для массивных металлов электронная подсистема в низко- и высокотемпературной областях вносит в теплоёмкость существенный электронный вклад $C_{el} = \gamma_e T$. Оценка электронной теплоёмкости наночастиц затруднена дискретностью электронных энергетических уровней, возникающей из-за ограниченного числа атомов. В случае малых частиц и низких температур, когда среднее расстояние между уровнями $\delta = \eta p_F / 2m^* D > k_B T$ (p_F – импульс Ферми, D – размер частицы, m^* – эффективная масса электрона проводимости), электронная теплоёмкость C_{el} может сильно отличаться от таковой для массивного (bulk) металла. Вид функциональной зависимости $C_{el}(T)$ определяется распределением энергетических уровней. В предположении о случайном распределении электронных уровней была получена линейная зависимость электронной теплоёмкости от температуры с коэффициентом $\gamma_e^* = (2/3)\gamma_e$. Теоретический анализ теплоёмкости в двумерных системах показал, что электронная часть теплоёмкости остается линейной функцией температуры, а колебательная часть является квадратичной функцией температуры. Это согласуется с выводами, согласно которым в температурной зависимости теплоёмкости малых частиц появляется квадратичный член bT^2 , обусловленный поверхностным вкладом.

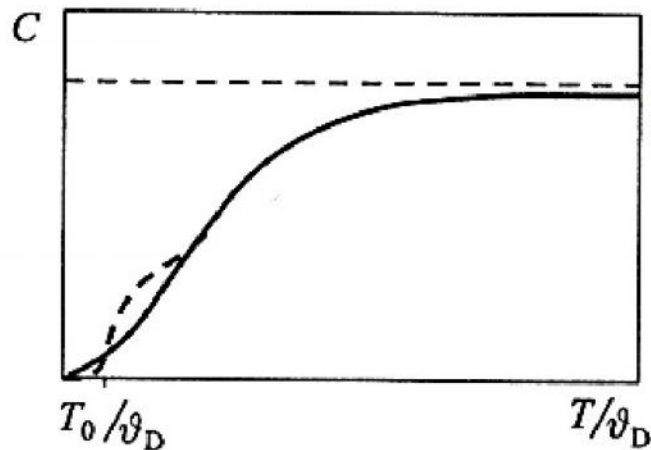


Рис.1.7. Температурная зависимость теплоёмкости C : сплошная линия – теория Дебая; горизонтальный пунктир – предел Дюлонга-Пти; пунктирная кривая – связанное с квантовым размерным эффектом отклонение теплоёмкости от теории Дебая

Для массивного кристалла с граничным волновым вектором k после простых преобразований выражения (1.22) была получена размерная зависимость температуры Дебая. Если $k = (6\pi^2/v)^{1/3}$ – граничный волновой вектор в массивном теле и $v = V/N$ – атомный объём, то $N = (2/9\pi)k^3 r^3$. С учётом этого выражение (1.22) можно записать в виде

$$k^3 r^2 = r^2 k_n^3 + \frac{9\pi}{8} r k_n^2 + 3k_n, \quad (1.28)$$

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

$$\frac{k_n}{k} = \frac{v_D(r)}{v_D} \approx \frac{3r^2k^2 + (9\pi/8)rk}{3r^2k^2 + (9\pi/4)rk + 3}. \quad (1.29)$$

В пренебрежении последним слагаемым rk_n в (1.22) можно получить более простую размерную зависимость температуры Дебая:

$$\frac{k_n}{k} = \frac{v_D(r)}{v_D} \approx \frac{1 + (3\pi/8)rk}{1 + (3\pi/4)rk}. \quad (1.30)$$

С небольшой потерей точности выражение (1.30) можно записать в виде

$$\frac{v_D(r)}{v_D} \approx 1 - \frac{3\pi}{8rk}. \quad (1.31)$$

Для оценки $v_D(r)$ малой частицы произвольной формы, имеющей объём V и площадь поверхности S , формулы (1.30) или (1.31) можно применять с учётом приближения $r \approx 3V/S$:

$$\frac{v_D(r)}{v_D} \approx \frac{1 + (\pi S/8Vk)}{1 + (3\pi S/4Vk)}. \quad (1.32)$$

Дополнительный учёт поверхностного натяжения σ позволил преобразовать соотношение (1.31) к виду

$$\frac{v_D(r)}{v_D} \approx 1 + \left[\frac{2K\sigma\gamma}{r} - \frac{3\pi}{8r\chi_T} \right], \quad (1.33)$$

где γ – постоянная Грюнайзена; χ_T – изотермическая сжимаемость.

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

$$v_D(r) = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B} = \frac{\eta a'_{\max}c(r)}{k_B r}. \quad (1.34)$$

Поскольку в большинстве случаев температура Дебая $v_D(r)$ наночастиц меньше, чем v_D соответствующих массивных материалов, то из (1.34) следует, что эффективная скорость звука в наночастицах уменьшается при уменьшении размера пропорционально r^m , где $m > 1$.

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

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{Nm} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{\varepsilon(\omega, T)}{\omega^2} g(\omega) d\omega. \quad (1.35)$$

Теплоёмкость – одно из наиболее изученных свойств наночастиц. Очень интересны результаты исследования теплоёмкости 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. При $T > 1$ К теплоёмкость наночастиц Ag ($D = 10$ нм) и Au ($D = 4, 6$ и 18 нм) в 3 – 10 раз больше теплоёмкости массивных

образцов серебра и золота. Теплоёмкость самых крупных частиц Au ($D = 18$ нм) в области $0,2 - 1,0$ К почти совпадает с теплоёмкостью массивного образца. С уменьшением размера частиц Au от 18 до 6 нм дополнительный положительный вклад в теплоёмкость сначала растёт, а при дальнейшем уменьшении диаметра до 4 нм несколько уменьшается, но не исчезает и остается положительным даже для кластеров Au₅₅ размером 1,5 нм. Измерения теплоёмкости наночастиц серебра Ag размером 10 нм в магнитном поле с $B = 6$ Тл обнаружили квантовый размерный эффект: при $T < 1$ К теплоёмкость наночастиц Ag была меньше, а при $T > 1$ К – больше теплоёмкости массивного серебра; в отсутствие магнитного поля теплоёмкость коллоидных наночастиц серебра во всем изученном температурном интервале больше теплоёмкости массивного Ag (рис.1.8). Этот экспериментальный результат хорошо согласуется с теоретическими выводами о квантовом размерном эффекте теплоёмкости наночастиц. Аналогичный эффект на коллоидных частицах Au наблюдать не смогли, так как их теплоёмкость с ростом плотности магнитного потока становится неизмеримо малой.

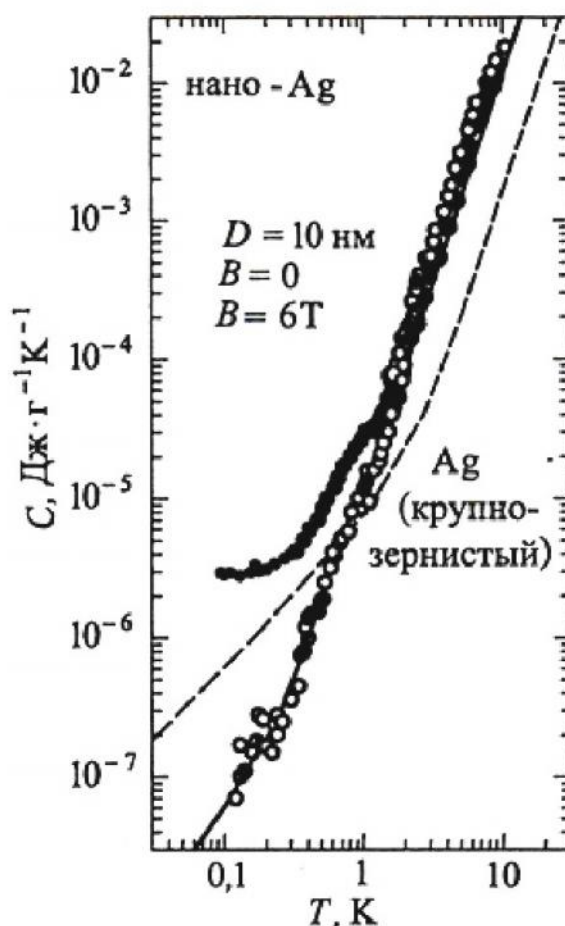


Рис.1.8. Удельная теплоёмкость C коллоидных наночастиц Ag диаметром $D = 10$ нм при $T \leq 10$ К: измерения выполнены в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле $B = 6$ Тл, пунктир соответствует удельной теплоёмкости крупнозернистого серебра

Измерения теплоёмкости наночастиц свинца Pb диаметром 2,2, 3,7 и 6,6 нм и наночастиц индия In диаметром 2,2 нм показали, что при $T < 10$ К теплоёмкость $C_V(r)$ наночастиц на 25 - 75% больше теплоёмкости 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 $T < 2$ К обусловлен низкочастотным обрезанием фононного спектра вследствие размерного эффекта. Результаты были объяснены с помощью формулы (1.26) и с использованием в теоретических расчетах модельной наночастицы размером 2,2 нм, состоящей из 184 атомов. Авторы 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. Теплоёмкость частиц ванадия V при $T < 10$ К определяется, в основном, электронным вкладом, и величина ΔC , обусловленная размерным эффектом решёточной теплоёмкости, сравнительно мала. Увеличение теплоёмкости наночастиц Pd по сравнению с массивным палладием при $1,4 < T < 30,0$ К (рис.1.9) полностью обусловлено дополнительным решётчным вкладом, так как электронная теплоёмкость независимо от размера частиц описывалась обычным линейным законом $\gamma_e T$ причем коэффициент электронной теплоёмкости γ_e был такой же, как для массивного палладия.

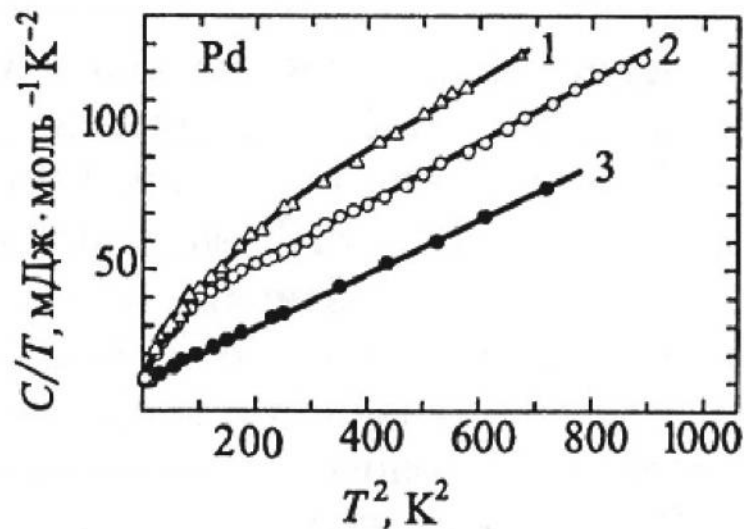


Рис.1.9. Температурная зависимость теплоёмкости наночастиц Pd диаметром 3,0 нм (1) и 6,6 нм (2) и массивного палладия (3)

Аналогичный размерный эффект наблюдали на теплоёмкости нанокристаллического порошка Pd со средним диаметром частиц 8 нм. Температурную зависимость теплоёмкости нанокристаллического палладия *n*-Pd при $1 \text{ К} \leq T < 20 \text{ К}$ описали степенной функцией $C(T) = aT + bT^2 + cT^3$, аналогичной формуле (5.7) при фиксированном значении r . В зависимости $C(T)$ массивного палладия квадратичный член bT^2 отсутствовал. Коэффициент электронной теплоёмкости $a = \gamma_e$ нанокристаллического палладия *n*-Pd оказался немного меньше, а температурный коэффициент решёточной теплоёмкости c был в два раза больше, чем те же коэффициенты a и c для массивного палладия (табл.1.2). Данные результаты находятся в хорошем согласии с данными по теплоёмкости *n*-Pd.

Теплоёмкость массивной меди и нанокристаллических порошков Cu и CuO с размером частиц ~50 нм была исследована в интервалах температур 1 - 20 К и 300 – 800 К. Для описания теплоёмкости при $T < 20$ К использовали полином $C(T) = aT + bT^2 + cT^3$ (значения коэффициентов полинома приведены в табл.1.2). Квадратичный член bT^2 присутствовал только в температурной зависимости теплоёмкости наночастиц Cu. Заметим, что коэффициенты при линейном и кубическом членах теплоёмкости n -Cu больше соответствующих коэффициентов для массивного образца меди (табл.1.2). При всех изученных температурах (от 1 до 20 К и от 300 до 800 К) наибольшую теплоёмкость имел нанопорошок CuO, а наименьшую – массивная медь. Теплоёмкость наночастиц Cu больше теплоёмкости массивной меди в 1,2 – 2,0 раза вплоть до 450 К. При дальнейшем повышении температуры происходит интенсивный рост наночастиц Cu и обусловленное этим уменьшение теплоёмкости до значений, соответствующих массивной меди.

Таблица 1.2

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

Образец	a , мДж·моль ⁻¹ ·К ⁻²	b , мДж·моль ⁻¹ ·К ⁻³	c , мДж·моль ⁻¹ ·К ⁻⁴
Pd (массивный)	$9,7 \pm 0,2$	0	$0,10 \pm 0,03$
нано-Pd ($D \sim 8$ нм)	$8,5 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$
Cu (массивный)	0,68	0,01	0,051
нано-Cu ($D \sim 50$ нм)	1,03	0,32	0,066
нано-CuO ($D \sim 50$ нм)	0	0	0,410

Теплоёмкость наночастиц никеля Ni диаметром 22 нм примерно в 2 раза больше теплоёмкости массивного никеля при 300 – 800 К. На зависимости $C(T)$ n -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.

Методом неупругого рассеяния 20 нейтронов при 100 – 300 К изучили фононную плотность состояний крупнозернистого поликристаллического Ni и нанокристаллического никеля с размером частиц ~10 нм в виде порошка и спрессованного компактного образца с относительной плотностью 80%. Наиболее заметным размерным эффектом является увеличение плотности фононных состояний образцов n -Ni в сравнении с крупнозернистым Ni в области энергий ниже 15 мэВ (рис.1.10). Изменение фононного спектра n -Ni обусловлено малой плотностью вещества на границах зёрен.

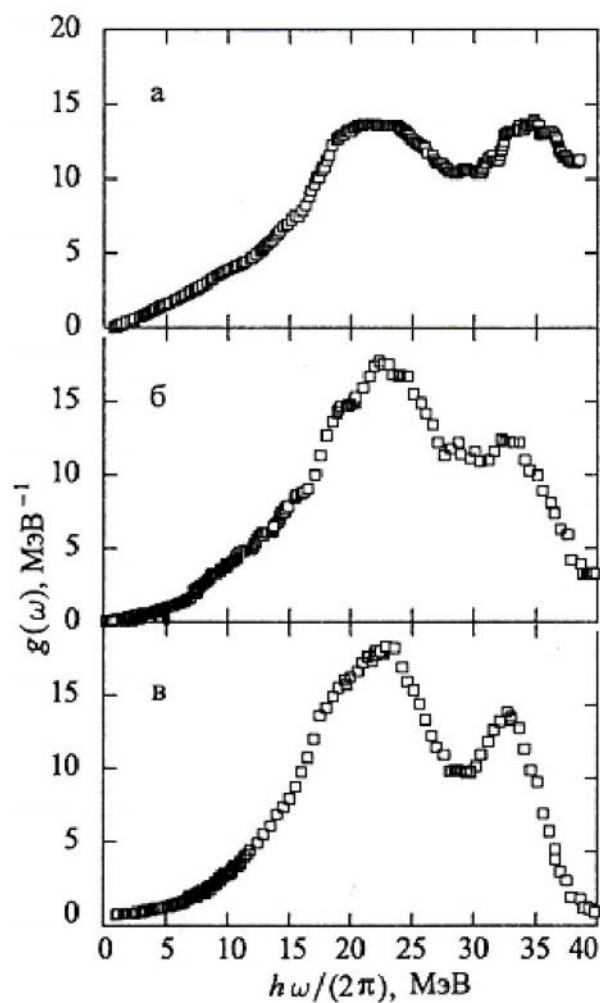


Рис.1.10. Фононная плотность состояний $g(\omega)$ нанокристаллического никеля Ni в компактированном (а) и порошкообразном (б) виде и крупнозернистого никеля (в)

Таблица 1.3

Зависимость температуры Дебая $\nu_D(D)$ малых частиц от их размера D
(ν_D – температура Дебая массивного металла)

Металл	D (нм)	$\nu_D(D)/\nu_D$	Металл	D (нм)	$\nu_D(D)/\nu_D$
Ag	~20	0,75	Pb	2,2	0,87
Ag	10-20	0,75-0,83	Pb	3,7	0,90
Ag	15	0,735	Pb	6,0	0,92
Al	15-20	0,50-0,67	Pb	20,0	0,84
Аи	2,0	0,69	Pd	3,0	0,64-0,83
Аи	1,0	0,92	Pd	6,6	0,67-0,89
Аи	10,0	0,995	V	3,8	0,83
In	2,2	0,80	V	6,5	0,86

Понижение температуры Дебая ν_D , связанное с уменьшением размера частиц, наблюдали многие исследователи (табл.1.3). Относительную величину $\nu_D(r)/\nu_D$ определяли калориметрическим и дифракционными методами. Однако изучение малых частиц Au и Fe ($D = 5 \div 7$ нм) с помощью эффекта Мессбауэра показало, что эти частицы имеют ту же температуру Дебая, как и массивные кристаллы. Сопоставление параметра решётки малых частиц Au и Fe с относительной интенсивностью рассеянного ими рентгеновского излучения также показало, что наблюдаемые эффекты нельзя объяснить только уменьшением дебаевской температуры. Отмеченная противоречивость экспериментальных данных по температуре Дебая малых частиц указывает на необходимость учёта 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.

Глава 2. Термодинамика дисперсных систем

2.1. Поверхностное плавление

Реконструкция поверхностной фазы, большие амплитуды колебаний атомов и затрудненный обмен колебательной энергией с объемом создают благоприятные условия для различных структурных перестроек. С ростом температуры может реализовываться переход порядок-беспорядок, т.е. плавление, которое начинается с поверхности ($T_m^s < T_m^v$, T_m – температура плавления). Для грубой оценки начала подвижности структурных элементов решетки часто используют температуру Таммана $T_T = 0,3 \div 0,5T_m$. На частично разупорядоченной поверхности она может быть еще ниже.

В 1910 г. Линдеман предположил, что кристалл начинает плавиться, когда среднеквадратичное смещение его атомов $\langle x^2 \rangle$ достигает некоторой критической величины

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = cd_0,$$

где коэффициент c , в зависимости от типа решетки, принимает значения от 0,1 до 0,2, d_0 – период решетки. В дебаевском приближении из выражения

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3kT}{M\omega_q^2} = \frac{3\hbar^2}{Mk\theta_D^2} T$$

следует, что

$$T_m \cong (cd_0)^2 \cdot \frac{Mk\theta_D}{3\hbar^2}. \quad (2.1)$$

Среднеквадратичное смещение атома на поверхности может быть разложено на перпендикулярную и тангенциальную компоненты. В литературе опубликовано достаточно большое число данных по этим величинам и θ_D . Установлено, что для широкого класса монокристаллов металлов и полупроводников тангенциальные составляющие в 2 – 4 раза превышает объемные смещения, перпендикулярные – в 1,5 раза, а температура Дебая поверхностной фазы составляет примерно половину величины, характерной для объемной фазы. Таким образом согласно уравнению (2.1) температура плавления поверхностной фазы всегда ниже температуры плавления объемного материала. Следовательно плавление всегда начинается с поверхности, и фронт расплава движется внутрь кристалла. Зависимость толщины расплавленного слоя d от температуры описывается для металлов соотношением

$$d - \ln(T_m - T)^{-1}$$

для молекулярных кристаллов

$$d - \ln(T_m - T)^{-1/2}.$$

Подход Таммана и Линдемана к объяснению снижения температуры плавления на поверхности, основанный на увеличении амплитуды колебаний атомов и меньшей температуры Дебая, не учитывает динамических параметров обеих соприкасающихся фаз – твердое тело – жидкость, что приводит к некоторым расхождением с экспериментальными данными.

2.2. Плавление как процесс разупорядочения поверхности

Эксперименты показывают, что при приближении к температуре плавления расплавленная или квазизидкая пленка образуется на поверхности. В зависимости от типа химической связи толщина пленки меняется по закону $h \sim (T_\infty - T_m)^{-a}$. Для металлических кристаллов эта зависимость приобретает вид $h \sim |\ln(T_\infty - T_m)|$.

С термодинамической точки зрения это явление может быть описано следующим образом. Пусть $\Delta F(N)$ отражает изменение свободной энергии системы в результате разупорядочения N атомов исходной упорядоченной поверхности кристалла. Очевидно, что количество разупорядоченных атомов определяет толщину расплавленного слоя

$$h = \frac{N}{\rho_l},$$

где ρ_l плотность атомов в расплаве. В случае большого N получается

$$\Delta F(N) = -NH_m \left(1 - \frac{T}{T_\infty}\right) + \Delta\gamma^{SR} \left(1 - \exp\left(-\frac{N}{N_0}\right)\right) + \Delta\gamma^{LR} \left(1 - \frac{C}{N^2}\right)$$

где N_0 и C константы, $\Delta\gamma^{SR}$ и $\Delta\gamma^{LR}$ вклады короткодействующих и дальнодействующих составляющих поверхностного натяжения. Производная $\partial F/\partial N$ представляет собой силу действующую на границах твердое/квазизидкость и газ/квазизидкость.

Первое слагаемое в уравнении представляет свободную энергию переохлажденной квазизидкости и описывает силу «втягивания» атомов поверхности в объем жидкости. Второе слагаемое описывает короткодействующее взаимодействие. Для металлов – это кулоновское взаимодействие. Кроме того, второе слагаемое учитывает повышенное значение внутреннего давления за счет переохлаждения. При положительных значениях γ^{SR} наблюдается экспоненциально спадающее отталкивание на интерфейсе твердое/квазизидкое.

Дальнодействующие взаимодействия вызваны неспособностью плазмы свободных электронов полностью экранировать флуктуации потенциала ионов. Это приводит к росту потенциальной энергии дипольного взаимодействия. Это взаимодействие пропорционально $-\epsilon(r/\lambda)^{-6}$, где ϵ и λ есть энергия дальнодействие взаимодействия. Вклад дальнодействующих факторов в избыточную поверхностную энергию задается уравнением

$$\Delta\gamma^{LR}C/N^2 = W\rho_l/N^2,$$

где W константа Гамакера, равная

$$W = \frac{\pi \rho_l (\rho_s - \rho_l) \epsilon \lambda^6}{12}$$

где ρ_s и ρ_l плотность атомов в твердом и жидкости. Например для свинца $\rho_s > \rho_l$, следовательно $W > 0$, в результате дальнотействующие взаимодействие является атталкивающим.

В зависимости от преобладания дальнотействующих или короткотействующих сил получают различные зависимости толщины расплавленного от температуры.

Равновесную толщину расплавленного слоя $N_{eq}(T)$ определяют из условия $\partial F / \partial N = 0$. Обозначим через N_c толщину слоя, при которой дальнотей и короткотействующие взаимодействия компенсируют друг друга. При $N_{eq} < N_c$ можно пренебречь дальнотействующей составляющей. Тогда баланс сил приводит к зависимости

$$N_{eq}(T) = N_0 \ln \left(\frac{T_m \Delta \gamma^{SR}}{(T_m - T) N_0 H_{nl}} \right),$$

где $N_0 = \rho_l \xi_l / 2$, ξ_l – корреляционная длина жидкой фазы (составляет 0,5 – 1 нм)

Для толстых ($N_{eq} > N_c$) квазижидких пленок преобладают дальнотействующие взаимодействия. Тогда

$$N_{eq}(T) = \left(\frac{(T_m - T) H_{nl}}{2 T_m W \rho_l} \right)^{-1/3}.$$

Некоторые другие уравнения, дающие зависимость толщины расплавленного слоя от температуры.

Удельная свободная поверхностная энергий на единицу поверхности определяется выражением

$$G_s(l) = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} + H_{nl} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) l + \Delta \gamma \exp \left(- \frac{2l}{\xi} \right) + W l^{-2}. \quad (2.2)$$

Умножение на l в третьем слагаемом указывает на рост вклада объема жидкого слоя.

Четвертое слагаемое учитывает избыток поверхностной энергии границы между кристаллом и смачивающей жидкостью.

$$\Delta \gamma = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv})$$

$\Delta \gamma \exp \left(- \frac{2l}{\xi} \right)$ отражает эффективную энергию взаимодействия на границах раздела

твердое/квазижидкость и квазижидкость/пар. Это – короткотействующий потенциал. Слагаемое $W l^{-2}$ отражает энергию Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между двумя границами раздела. Положительное значение W обуславливает стремление квазижидкости втягиваться между двумя границами раздела.

Согласно уравнению (2.2) возможны четыре различные ситуации в поведении квазижидкого слоя. Для случая $\Delta\gamma > 0$ и $W > 0$ основной вклад оказывают короткодействующие взаимодействия, которые имеют отталкивающий характер между двумя границами раздела. В результате толщина расплавленного слоя увеличивается. Равновесная толщина расплавленного слоя $l = l^*$ определяется минимальным значением $G_s(l)$. Различают также значение толщины расплава, при котором далеко- и короткодействующие вклады в значение $dG_s(l)/dl$ оказываются равными. Эту толщину называют толщиной перекрытия и обозначают l_c . При $l^* \ll l_c$ далекодействующим вкладом можно пренебречь. В этом случае толщина расплава определяется уравнением $l^* = \frac{\zeta}{2} \ln \left(\frac{2\Delta\gamma T_\infty}{(T_\infty - T)H_{nl}\zeta} \right)$.

В случае преобладания далекодействующих взаимодействий $l^* \gg l_c$ толщина расплава задается выражением $l^* = \left(\frac{2WT_\infty}{(T_\infty - T)H_{nl}} \right)^{1/3}$.

2.3. Плавление наночастиц, заключенных в матрицу другого материала

Изменение энергии Гиббса при плавлении сферического кластера, заключенного в тугоплавкую матрицу описывается уравнением

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{H_{nl}}{T_\infty} (T_\infty - T_m) + \Delta E \right) + 4\pi r^2 (\gamma_{lm} - \gamma_{sm}),$$

где γ_{lm} γ_{sm} – энергии межфазной границы расплав/матрица и нанокристалл/матрица. Величина ΔE определяется механическими напряжениями, обусловленными различием термических коэффициентов линейного расширения. Температуру плавления такого кластера можно определить по уравнению

$$\frac{T_m - T_\infty}{T_\infty} = \frac{1}{H_{nl}} \left(\Delta E + \frac{2(\gamma_{lm} - \gamma_{sm})}{r} \right).$$

Это уравнение предсказывает возможность повышения температуры плавления наночастицы по сравнению с объемным материалом.

Для изолированного кластера вне матрицы это уравнение преобразуется к известному виду уравнения Томсона-Кельвина. В этом случае отсутствуют механические напряжения $\frac{T_m - T_\infty}{T_\infty} = \frac{2(\gamma_l - \gamma_s)}{H_{nl}r}$.

Если кластер находится в матрице собственного материала, то

$$\frac{T_m - T_\infty}{T_\infty} = \frac{1}{H_{nl}} \left(\Delta E + \frac{2\gamma_{ls}}{r} \right).$$

2.4. Термодинамические основы гомогенного зародышеобразования (по Гиббсу-Фольмеру)

Рассмотрим образование в объеме старой (исходной) фазы, находящейся в метастабильном состоянии, зародыша новой более стабильной фазы. Пусть зародыш имеет сферическую форму и состоит из одного компонента, молярный объем которого V_m .

При образовании частицы (зародыша) радиусом r возникает поверхность раздела фаз, равная $4\pi r^2$, с которой связана поверхностная энергия $4\pi r^2 \sigma$. Кроме того, происходит снижение химического потенциала от значения в старой фазе $\mu_{ст}$ до более низкого значения μ_n в новой фазе. Разность $\mu_{ст} - \mu_n$ характеризует степень отклонения исходной фазы от стабильного состояния. Поскольку частица содержит $4\pi r^3/3V_m$ молей вещества новой фазы, общее уменьшение свободной энергии системы при переходе в более стабильное состояние равно $4\pi r^3(\mu_{ст} - \mu_n)/3V_m$.

Работа образования зародыша новой фазы W может быть записана в виде:

$$W = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\mu_{ст} - \mu_n}{V_m}. \quad (2.3)$$

Нетрудно показать, что зависимость $W(r)$ имеет максимум. Размер частицы r_c , отвечающий максимуму на зависимости $W(r)$, определяется из условия $dW(r)/dr = 0$, при этом $d^2W(r)/dr^2 < 0$. Отсюда r_c равно:

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{\mu_{ст} - \mu_n}. \quad (2.4)$$

Подстановка (2.4) в (2.3) позволяет определить высоту максимума на кривой $W(r)$ – работу образования критического зародыша в виде:

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(\mu_{ст} - \mu_n)^2}. \quad (2.5)$$

На рис.2.1 изображена форма энергетического барьера при различных пересыщениях. В отсутствие пересыщения радиус критического зародыша и величина барьера стремятся к бесконечности. При внедрении в метастабильную область на зависимости $W(r)$ появляется максимум, при этом W_c и r_c уменьшаются по мере увеличения пересыщения.

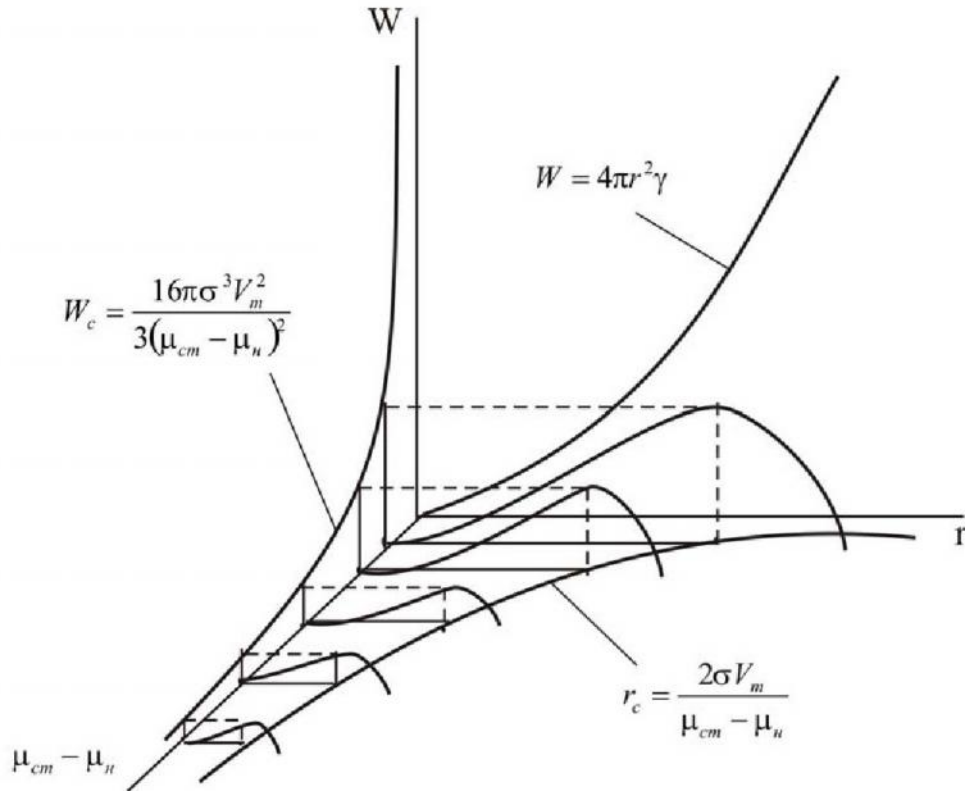


Рис.2.1. Влияние степени метастабильности $\mu_{cm} - \mu_n$ на форму энергетического барьера, радиус r_c и работу W_c образования критического зародыша.

Работу образования критического зародыша можно рассматривать как высоту энергетического барьера, который необходимо преодолеть для дальнейшего самопроизвольного роста зародышей новой фазы.

Если из выражения (2.5) исключить величину пересыщения, то имеем:

$$W_c = \frac{1}{3} \sigma A_c, \quad (2.6)$$

где A_c – поверхность критического зародыша. Таким образом, работа образования критического зародыша равна одной трети поверхностной энергии. Остальные две трети компенсируются работой перехода вещества в более стабильное состояние.

Чтобы получить связь W_c с непосредственно задаваемыми или измеряемыми макроскопическими параметрами необходимо выразить через них величину пересыщения, используя различные уравнения состояния в зависимости от фазового состояния старой и новой фаз.

Для конденсации пересыщенного пара следует использовать

$$\mu_{cm} - \mu_n = RT \ln \frac{p''}{p_0}.$$

Для кристаллизации из раствора

$$\mu_{ct} - \mu_n = RT \ln \frac{C}{C_0}.$$

При кристаллизации из расплава возникающая и исходная фазы несжимаемы. Поэтому пересыщение достигается изменением температуры (переохлаждением). Как следует из диаграммы равновесия (рис.2.2), сравнительно небольшому изменению температуры расплава соответствует существенное изменение равновесного давления для твердой и жидкой фаз. Применяя уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

можно записать для процесса кристаллизации-плавления следующее уравнение:

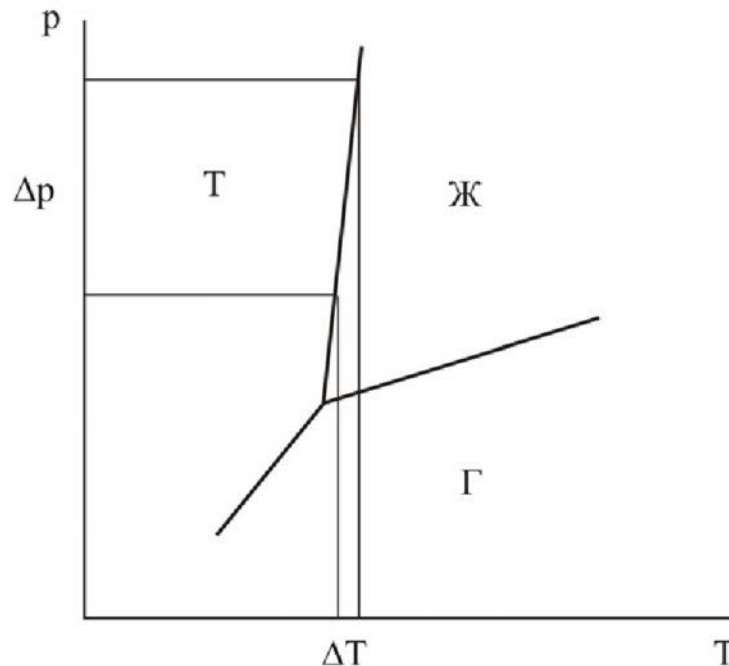


Рис.2.2. Взаимосвязь изменений температуры ΔT и давления Δp вдоль кривой равновесия при кристаллизации (плавлении).

$$\mu_{ct} - \mu_n = \Delta H_{пл} + T \left(\frac{\partial (\mu_{ct} - \mu_n)}{\partial T} \right)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{ct} - \mu_n}{T} \right) = - \frac{\Delta H_{пл}}{T^2}.$$

Если переохлаждение невелико, то можно считать теплоту плавления, независимой от температуры. Поэтому после интегрирования от $T_{пл}$ до T получаем

$$\mu_{ст} - \mu_n = \Delta H_{пл} \frac{\Delta T}{T_{пл}},$$

где $\Delta T = T_{пл} - T > 0$.

В результате работа образования критического зародыша в расплаве определяется выражением

$$W_c = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 \left(\frac{V_m T_{пл}}{\Delta H_{пл} \Delta T} \right)^2,$$

где V_m – молярный объем твердой фазы.

2.5. Гетерогенное образование новой фазы

Гомогенное зародышеобразование наблюдается только тогда, когда в системе нет поверхностей, на которых с достаточной скоростью может происходить образование и рост зародышей новой фазы. В противном случае более вероятным становится гетерогенное образование зародышей. В случае некристаллических зародышей (пар или жидкость) их форма определяется краевым углом смачивания θ . Согласно уравнению Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}},$$

где σ_{13} , σ_{23} и σ_{12} – удельные свободные поверхностные энергии поверхностей раздела соответствующих фаз (1 – исходная фаза, 2 – зародыш новой фазы, 3 – включение). Угол θ измеряется, независимо от агрегатного состояния фаз, внутри новой фазы.

Высота зародыша H и радиус r_1 линии контакта всех трех фаз связаны с радиусом зародыша r и краевым углом θ соотношениями

$$H = r(1 - \cos \theta); \quad r_1 = r \sin \theta.$$

Поскольку объем шарового сегмента равен

$$V = \frac{1}{3} \pi H^2 (3r - H)$$

для объема гетерогенного зародыша справедливо выражение

$$V(r) = \frac{1}{3} \pi r^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = \frac{4}{3} \pi r^3 f(\theta),$$

где $f(\theta) = \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$ – отношение объемов усеченного сферического и полного сферического зародышей с одинаковыми радиусами кривизны поверхности.

Радиусы кривизны гомогенного и гетерогенного зародышей должны быть одинаковы, так как условие равновесия частей поверхности, удаленных от области контакта с твердой поверхностью, не зависит от ее наличия или отсутствия.

При исключении σ из уравнения (2.5) получается:

$$W_c = \frac{(\mu_{cm} - \mu_n)}{2} \frac{V_c}{V_m}.$$

Следовательно работа гетерогенного зародышеобразования $W_c^{\text{гет}}$ равна работе гомогенного зародышеобразования $W_c^{\text{гом}}$, умноженной на отношение их объемов, т.е. на величину $f(\theta)$:

$$W_c^{\text{гет}} = f(\theta) W_c^{\text{гом}}.$$

Поскольку коэффициент $f(\theta)$ в зависимости от угла смачивания может изменяться от 1 до 0, работа гетерогенного зародышеобразования убывает от ее максимального значения при полном несмачивании до нуля при полном смачивании. Следовательно при хорошем смачивании поверхности новой фазой возникновение этой новой фазы происходит даже при малых пересыщениях – таких, при которых в гомогенной системе этот процесс невозможен.

На шероховатой поверхности работа образования критического зародыша еще больше снижается за счет дополнительного уменьшения объема критического зародыша, возникающего в углублениях. По этой причине. Например, облегчается кипение жидкостей при внесении в нее капилляров или кусочков пористых материалов.

Таким образом, наличие поверхностей, особенно шероховатых, избирательно смачиваемых новой фазой, существенно способствует ее выделению, снижая работу образования критических зародышей, и тем больше, чем лучше смачивание. Поэтому наблюдение чисто гомогенного зародышеобразования возможно лишь при отсутствии в системе посторонних включений и полном избирательном смачивании стенок сосуда.

Рассмотрим более детально гетерогенное зародышеобразование. Увеличение свободной поверхностной энергии системы при гетерогенном образовании зародыша согласно уравнению Юнга равно:

$$\Delta F_s = S_{12} \sigma_{12} + S_{23} (\sigma_{23} - \sigma_{13}) = \sigma_{12} (S_{12} - S_{23} \cos \theta),$$

где S_{12} и S_{23} – площади поверхности раздела зародыш – среда и зародыш – включение соответственно.

Поверхность шарового сегмента S_{12} равна

$$S_{12} = 2\pi r H = \pi (H^2 + r_1^2).$$

Площадь контакта зародыша с включением S_{23} составляет πr_1^2 . Отсюда с учетом выражений для H и r_1 получаем:

$$\begin{aligned}
\Delta F_s &= \sigma_{12} (S_{12} - S_{23} \cos \theta) = \pi \sigma_{12} (H^2 + r_1^2 - r_1^2 \cos \theta) = \\
&= \pi r^2 \sigma_{12} [(1 - \cos \theta)^2 + \sin^2 \theta (1 - \cos \theta)] = \\
&= \pi r^2 \sigma_{12} [(1 - \cos \theta) + (1 - \cos^2 \theta)] = \pi r^2 \sigma_{12} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = \\
&= 4\pi r^2 \sigma_{12} f(\theta)
\end{aligned}$$

Таким образом, коэффициент $f(\theta)$ описывает как отношение объемов зародышей равного радиуса при гетерогенном $V^{\text{гет}}$ и гомогенном $V^{\text{гом}}$ образовании, так и отношение свободных поверхностных энергий $\Delta F_s^{\text{гет}}$ и $\Delta F_s^{\text{гом}}$ их образования. Следовательно, работа гетерогенного образования зародыша любого размера (а не только критического) $W^{\text{гет}}(r)$ может быть получена умножением работы $W^{\text{гом}}(r)$ гомогенного образования зародыша того же радиуса на коэффициент $f(\theta)$, не зависящий от радиуса:

$$W^{\text{гет}}(r) = \Delta F_s^{\text{гет}} + \Delta \mu \frac{V_{\text{гет}}}{V_m} = f(\theta) \left(\Delta F_s^{\text{гом}} + \Delta \mu \frac{V_{\text{гом}}}{V_m} \right) = f(\theta) W^{\text{гом}}(r).$$

2.6. Кинетика возникновения зародышей новой фазы в метастабильной системе

Для различных фазовых переходов и при разных условиях зародышеобразования существует энергетический барьер, препятствующий появлению зародышей. Как для любых активационных процессов частота возникновения зародышей новой фазы J экспоненциально зависит от высоты барьера, т.е. от работы образования критического зародыша W_c :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{W_c}{kT}\right). \quad (2.7)$$

Как было показано выше, высота барьера снижается по мере внедрения в метастабильную область, а также при введении поверхностей, смачиваемых новой фазой. Предэкспоненциальный множитель не зависит или слабо зависит от глубины внедрения в метастабильную область и определяется механизмом преодоления энергетического барьера.

2.7. Кинетика формирования и роста нановолокон по схеме «пар-жидкость-твердое»

Производство нановолокон представляет собой одну из актуальных задач современной технологии. Во многих методах получения волокон используется совокупность фазовых переходов «пар-жидкость-твердое тело».

На рис.2.3 схематично показана работа совокупности фазовых переходов «пар-жидкость-твердое тело». В нанометровой капле вещества B радиусом R , расположенной на подложке, создается пересыщенный раствор вещества A . Вещество A поступает в каплю в основном из газовой фазы. Капля выступает как накопитель,

обеспечивающий формирование пересыщенного раствора. Внутри капли происходит образование и рост кластеров вещества A , их слияние и рост волокна уже вне капли.

Скорость роста волокна определяется диффузионным потоком внутри капли, степенью пересыщения раствора внутри капли, плотностью и структурой волокна и его радиусом. Пересыщение раствора S зависит от механизма поддержания неравновесного состояния в капле. В большинстве случаев это обеспечивается непрерывной доставкой вещества A из газовой фазы. При малых парциальных давлениях газа начинает сказываться диффузия. Кроме того следует учитывать тепловые процессы, связанные с выделением теплоты фазового перехода на границе жидкость-кристалл.

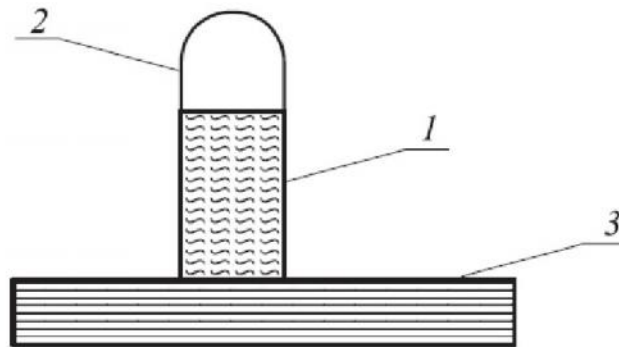


Рис.2.3. Основные элементы формирования волокна в совокупности фазовых переходов «пар-жидкость-твердое тело»: 1 – волокно; 2 – капля; 3 – подложка

Пересыщение раствора в капле S определяется как

$$S = \frac{n}{n_1(T)},$$

где n – плотность молекул сорта A в растворе; $n_1(T)$ – числовая плотность молекул, отвечающая равновесной растворимости вещества A при температуре T . Например, для углерода в никеле $n_1(873 \text{ K}) \sim 1,9 \cdot 10^{26} \text{ ат/м}^3$.

Первичные кластеры образуются за счет гетерогенного зарождения на подложке. В этом случае существенную роль играют свойства материала подложки, а не только свойства самой капли. Свободная энергия $\Delta F(g)$ кластера из g молекул примеси на границе капли и подложки имеет вид (для полусферической формы кластера)

$$\Delta F(g) = -gkT \ln S + 2\pi r^2 \gamma_{AB} + \pi r^2 (\gamma_{AS} - \gamma_{BS}), \quad (2.8)$$

где k – постоянная Больцмана; r – радиус кластера; γ_{AB} – поверхностное натяжение между кластером и фазой B в капле, γ_{AS} , γ_{BS} – соответственно поверхностное натяжение между кластером и материалом подложки и между материалом подложки и фазой B (рис.2.4).

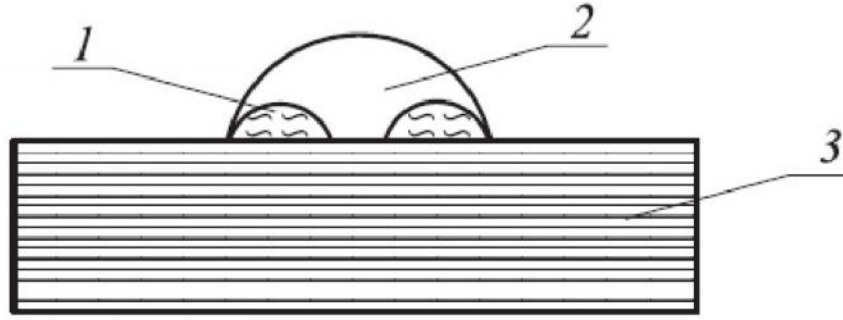


Рис.2.4. Нуклеация кластеров (1) внутри капли (2); подложка (3)

Последнее слагаемое в уравнении (2.8) учитывает влияние подложки на свободную поверхностную энергию. В большинстве описываемых случаев $\gamma_{AS} < \gamma_{BS}$. Если подложка состоит из того же материала, что и растущее волокно, то уменьшение энергии максимально.

Критический размер кластера из g^* атомов определяется равенством нулю производной

$$\frac{\partial \Delta F(g)}{\partial g} = 0.$$

Число атомов в критическом кластере равно

$$g^* = \frac{2\pi v_A}{3(kT \ln S)^3} (2\gamma_{AB} + (\gamma_{AS} - \gamma_{BS}))^3.$$

Подстановка последнего значения в уравнение для свободной поверхностной энергии позволяет определить ΔF^* для критического кластера.

Скорость нуклеации I согласно классической теории зародышеобразования равна

$$I = n^2 2\pi D r^* \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right),$$

где D – коэффициент диффузии вещества A в капле вещества B . Если $\Delta F^*/kT \sim 20$, то для нуклеации углерода в капле никеля ($D \sim 10^{-14}$ м²/с, $n \sim 10^{27}$ ат/м³, радиус критического зародыша ~ 1 нм) скорость нуклеации составит $I \sim 2 \cdot 10^{23}$ кластер/(м³с). Для начала роста волокна необходимо, чтобы в капле накопилось достаточное количество атомов углерода. Характерное время ожидания зарождения кластера составляет $\tau \sim (IR^2 d)^{-1}$, где R – радиус капли, d – толщина слоя в котором происходит нуклеация (порядка 1 нм).

Скорость роста волокна определяется уравнением Стефана

$$-D \nabla_n = v n_s,$$

где v - скорость движения межфазной границы относительно подложки. Используя квазистационарное приближение, после интегрирования получается выражение для длины волокна L как функции времени

$$L \sim \frac{Dt}{Rn_s}.$$

Если $R = 10$ нм, а $D \sim 10^{-13}$ м²/с при 1000 К и если $n/n_s \sim 10^{-2}$, то тогда $v \sim 10^{-7}$ м/с.

По аналогии образование волокон с трубчатой структурой описывается уравнением

$$L_t = \frac{DtRSn_1(T)}{n_s(R^2 - R_i^2)},$$

где R_i – внутренний радиус трубчатой структуры; R – внешний радиус.

Очевидно, что для поддержания постоянной скорости роста поток атомов вещества A на единицу площади капли должен быть

$$J > \frac{Dn_1}{2R}.$$

Поток газа определяется простым выражением

$$J \sim \frac{p}{\sqrt{mT}},$$

где p – давление газа; m – молекулярная масса газа, переносящего примесь к капле. Таким образом, при уменьшении радиуса капле для сохранения той же скорости роста волокна необходимо повышать парциальное давление газа.

2.8. Рост кремниевых наноструктур

Рассмотрим нитевидный нанокристалл в любой момент его роста в стационарных условиях. Увеличение длины нанокристалла на элементарную величину l_0 приводит к изменению энергии Гиббса

$$\delta g = -\pi^2 l_0 \frac{kT}{V} \ln \eta + 2\pi l_0 \gamma_{ГТ},$$

где r – радиус нити; V – объем атома кремния в твердой фазе; η - пересыщение p_{Si}/p_{eqSi} .

То же самое изменение энергии Гиббса можно выразить как сумму эффективных поверхностного натяжения и линейного натяжения

$$\delta g = \pi^2 \gamma_{ЖТ} + 2\pi \tau_c = -\pi^2 l_0 \frac{kT}{V} \ln \eta + 2\pi l_0 \gamma_{ГТ}.$$

Очевидно, что

$$\gamma_{\text{ЖТ}}^C = -l_0 \frac{kT}{V} \ln \eta.$$

$$\tau_c = l_0 \gamma_{\text{ГТ}}.$$

Так как растущий кремниевый слой является трехмерным, необходимо учитывать и другую степень свободы определения химической составляющей поверхностного натяжения: нормальную по отношению к поверхности роста. Эта составляющая определяется как

$$\gamma^C = \gamma_{\text{ЖТ}}^C + \frac{\tau_c}{r} = -l_0 \frac{kT}{V} \ln \eta + \frac{l_0 \gamma_{\text{ГТ}}}{r}.$$

Для проведения процедуры минимизации энергии Гиббса удобно рассмотреть уравнение Юнга. Рассмотрим образование элементарного слоя кремния l_0 , образующегося из капли эвтектического расплава Au-Si (рис.2.5)

При образовании из капли эвтектики первого монослоя кремниевой нити изменение энергии Гиббса определяется выражением

$$\Delta G = \gamma_{\text{ГЖ}} 2\pi R_0 h_0 + n_0 \delta g_v + (\gamma_{\text{ЖТ}} + \gamma_{\text{ГТ}}) \pi r_0^2 + \left(2\pi l_0 \gamma_{\text{ГТ}} - \pi l_0^2 \frac{kT}{V} \ln \eta \right),$$

где R_0 и h_0 – радиус и высота капли сферической формы, δg_v разность энергии Гиббса атома Si в жидкой и газообразной фазах при плоской форме границы раздела, n_0 – число атомов кремния в капле, r_0 – радиус образующейся нити. В условиях динамического равновесия n_0 и δg_v можно считать постоянными. Последние два слагаемых описывают изменение энергии Гиббса в результате роста нити, при этом первое из них описывает увеличение энергии за счет изменения поверхности контакта нити с газовой фазой, второе – изменение объемной составляющей за счет роста нити.

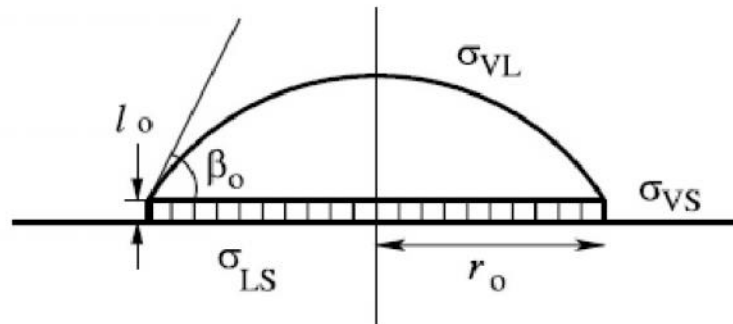


Рис.2.5. Схема капли Au-Si на поверхности первого кристаллического слоя Si на поверхности гладкой подложки

В соответствие с выражениями для τ^C и $\gamma_{\text{ЖТ}}^C$ последнее выражение приводится к виду

$$\Delta G = \gamma_{ГЖ} 2\pi R_0 h_0 + n_0 \delta g_v + (\gamma_{ЖТ} + \gamma_{ГТ}) \pi r_0^2 + (2\pi r_0 \tau_c - \pi r_0^2 \gamma_{ЖТ}^c).$$

Минимум этой функции достигается при условии

$$\frac{\partial G}{\partial h_0} = 0.$$

Т.е. при условии

$$\gamma_{ГЖ} \left(\frac{dR_0}{dh_0} h_0 + R_0 \right) + (\gamma_{ЖТ} - \gamma_{ГТ} + \gamma_{ЖТ}^c) r_0 \frac{dr_0}{dh_0} + \tau_c \frac{dr_0}{dh_0} = 0.$$

Из геометрии капли следует, что

$$r_0 = \sqrt{R_0^2 - (R_0 - h_0)^2}.$$

Следовательно

$$\frac{dr_0}{dh_0} = \frac{(dR_0/dh_0)h_0 + R_0 - h_0}{\sqrt{R_0^2 - (R_0 - h_0)^2}} = \frac{(dR_0/dh_0)h_0 + R_0 - h_0}{r_0}.$$

В результате получаем, что

$$\left(\gamma_{ГЖ} + \gamma_{ЖТ} - \gamma_{ГТ} + \gamma_{ЖТ}^c + \frac{\tau_c}{r_0} \right) \left(\frac{dR_0}{dh_0} h_0 + R_0 \right) = \left(\gamma_{ЖТ} - \gamma_{ГТ} + \gamma_{ЖТ}^c + \frac{\tau_c}{r_0} \right) h_0.$$

Или, что эквивалентно

$$\frac{(dR_0/dh_0)h_0 + R_0}{h_0} = \frac{\gamma_{ЖТ} - \gamma_{ГТ} + \gamma_{ЖТ}^c + \tau_c/r_0}{\gamma_{ГЖ} + \gamma_{ЖТ} - \gamma_{ГТ} + \gamma_{ЖТ}^c + \tau_c/r_0}.$$

Учитывая сферическую форму жидкой капли, которая имеет постоянный объем, но может изменять радиус R_s , можно записать следующие условия:

1. Условие постоянства объема

$$\frac{4}{3} \pi R_s^3 = \frac{1}{3} \pi h_0^2 (3R_0 - h_0).$$

Откуда следует, что

$$R_0 = \frac{4R_s^3 + h_0^3}{3h_0^2}$$

и

$$\frac{dR_0}{dh_0} = \frac{h_0^3 - 8R_s^3}{3h_0^3}.$$

Подстановка значения производной в предыдущие уравнения приводит к выражению

$$\frac{(2h_0^3 - 4R_s^3)/3h_0^2}{h_0} = 1 - \frac{R_0}{h_0} = \frac{\gamma_{ЖТ} - \gamma_{ГТ} + \gamma_{ЖТ}^C + \tau_C/r_0}{\gamma_{ГЖ} + \gamma_{ЖТ} - \gamma_{ГТ} + \gamma_{ЖТ}^C + \tau_C/r_0}.$$

Это уравнение упрощается до следующего вида

$$\cos \beta_0 = 1 - \frac{h_0}{R_0} = -\frac{\gamma_{ЖТ} - \gamma_{ГТ} + \gamma_{ЖТ}^C + \tau_C/r_0}{\gamma_{ГЖ}}.$$

Или в более удобной форме условие минимума энергии Гиббса задается соотношением

$$\gamma_{ГЖ} \cos \beta_0 = \gamma_{ГТ} - \gamma_{ЖТ} - \gamma_{ЖТ}^C - \frac{\tau_C}{r_0},$$

где β_0 – угол смачивания эвтектической каплей жидкой поверхности кремния.

Следует отметить, что $\gamma_{ЖТ}^C$ и τ_C есть убывающие величины в зависимости от l_0 . В отсутствии химической движущей силы $l_0 = 0$. В этом случае

$$\gamma_{ГЖ} \cos \beta_0 = \gamma_{ГТ} - \gamma_{ЖТ}.$$

Что соответствует обычному уравнению Юнга для формы капли на плоской поверхности.

Обобщенное уравнение Юнга для растущей нити может быть представлено в виде

$$\gamma_{ГЖ} \cos \beta = \gamma_{ГТ} \cos \alpha - \gamma_{ЖТ} - \gamma^C.$$

Это уравнение учитывает изменение диаметра нити, где α - угол между фронтом кристаллизации нити и касательной к боковой поверхности нити (рис.2.6). Это уравнение описывает баланс между всеми факторами, такими как поверхностная энергия, поверхностное натяжение и динамическими факторами роста.

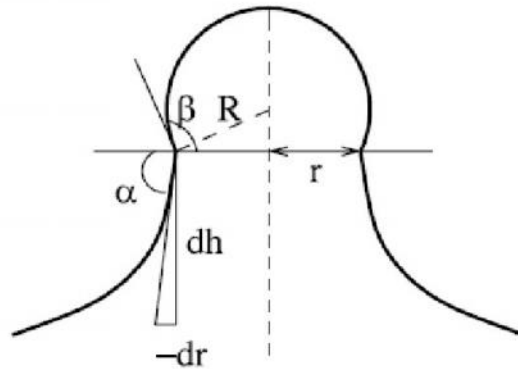


Рис.2.6. Схема начальной стадии образования выступа на плоской поверхности

В первый момент, пока не происходит рост нити, т.е. при условии $l_0 = 0$, химической составляющей равновесия можно пренебречь. Следовательно

$$\gamma_{ГЖ} \cos \beta_0 = \gamma_{ГТ} - \gamma_{ЖТ}.$$

Кроме того

$$\frac{\gamma_{\Gamma T}}{r_0} = \frac{kT}{V} \ln \eta_{\min},$$

где $\eta_{\min} = P_{S_{\min}} / P_S^{eq}$ с учетом того, что $P_{S_{\min}}$ представляет минимальное давление паров кремния для начальной стабильной формы капли.

В модели линейного натяжения жидкой капли ее объем остается постоянным V_0

$$V_0 = \frac{\pi}{3} \left(\frac{r_0}{\sin \beta_0} \right)^3 (1 - \cos \beta_0)^2 (2 + \cos \beta_0).$$

В реальных условиях эксперимента значение пересыщения η обычно остается постоянным, но с изменением радиуса капли обязательно происходит изменение концентрации кремния в капле. Т.е. концентрация Au в капле не меняется, тогда как концентрация Si меняется. Следовательно изменяется и объем капли. Новое значение объема задается соотношением

$$V = V_0 \frac{1 - \eta C_{\mathcal{K}}^{eq} \exp(-2V_m \gamma_{\Gamma \mathcal{K}} \sin \beta_0 / r_0 kT)}{1 - \eta C_{\mathcal{K}}^{eq} \exp(-2V_m \gamma_{\Gamma \mathcal{K}} \sin \beta / r kT)},$$

где $C_{\mathcal{K}}^{eq}$ равновесная концентрация Si жидкости при данном давлении Si в газовой фазе в условиях плоской границы раздела.

Можно показать, что

$$r = \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{1/3} \frac{(1 + \cos \beta)^{1/2}}{(1 - \cos \beta)^{1/6} (2 + \cos \beta)^{1/3}}.$$

Согласно построению (рис.2.6)

$$\tan \alpha = -\frac{dh(r)}{dr};$$

$$h = -\int_{r_0}^{r'} \tan \alpha dr.$$

Применение полученных модельных уравнений позволяет рассмотреть условия роста нитевидных кристаллов по механизму пар-жидкость-твердое тело.

2.9. Условие равновесия в процессе ПЖК

Минимально достижимый радиус нити можно определить как

$$r_{\min} = \frac{V_m \gamma_{\Gamma T}}{kT \ln \eta}.$$

Для этого случая в условиях стационарного роста $\alpha = 90^\circ$, а равновесная форма капли будет описываться выражением

$$\gamma_{\Pi \mathcal{K}} \cos \beta = -\gamma_{\mathcal{K} T}.$$

Откуда следует, что $\gamma_{\text{ПЖ}} \geq \gamma_{\text{ЖТ}} \geq 0$, а угол β изменяется в диапазоне от 180° при $\gamma_{\text{ПЖ}} = \gamma_{\text{ЖТ}}$ до 90° при $\gamma_{\text{ЖТ}} = 0$.

При наличии металлических зародышей разного размера имеем различные размеры капель эвтектического расплава. Следовательно, возможным становится рост нитей разного диаметра. Стабильный рост нити требует выполнения условия $r \geq r_{\text{min}}$ и $\alpha = 90^\circ$. Для этих условий равновесие описывается выражением

$$\gamma_{\text{ПЖ}} \cos \beta = -\gamma_{\text{ЖТ}} - \gamma^C.$$

Согласно уравнению

$$\gamma^C = \gamma_{\text{ЖТ}}^C + \frac{\tau_c}{r} = -l_0 \frac{kT}{V} \ln \eta + \frac{l_0 \gamma_{\text{ГТ}}}{r}.$$

Для нитей различного радиуса r , растущих в идентичных условиях, т.е. при одинаковом пересыщении η , значение γ^C будет разным. Поэтому нити разного диаметра могут расти стабильно только при определенном значении β при $\alpha = 90^\circ$. В этом случае очевидным должно быть выполнение условия $\gamma^C \leq 0$. Равенство нулю в этом случае определяет минимально достижимый r_{min} .

Для $\gamma^C < 0$ и при больших значениях r натяжение достигает своего предельного значения

$$\gamma^C = -\frac{l_0 kT}{V_m} \ln \eta.$$

Следовательно, наблюдается снижение эффективной величины $\gamma_{\text{ЖТ}}$ с последующим уменьшением β до величины 90° до достижения условия $R = r$.

2.10. Фазовые диаграммы двухкомпонентных наноразмерных систем

Задача определения условий фазового равновесия играет важную роль в рассмотрении процессов образования нанокристаллов в многокомпонентных системах. Таким примером может служить процесс образования углеродных нанотрубок при растворении углерода в наноразмерных частицах металлов.

Твердые частицы диаметром 1 – 100 нм занимают промежуточное положение между твердым и молекулярным состояниями вещества. Такие частицы характеризуются достаточно высоким значением отношения площади поверхности к объему. Так для частицы радиусом $r = 2$ нм, содержащей 4000 атомов, это отношение составляет 0,3. Это приводит к существенному изменению термодинамических свойств. В случае многокомпонентных систем размерные эффекты влияют как на условия равновесия в объеме, так и на сегрегацию на поверхности.

Рассмотрение условий равновесия проводят на основе расчета изобарно-изотермического потенциала. Представленный подход справедлив для частиц,

радиус которых превышает 3 нм. Для частиц такого размера применимы термодинамические параметры и возможно определить поверхностное натяжение.

Энергия Гиббса двухкомпонентной механической смеси определяется выражением:

$$g_{12} = x_1 h_1 + x_2 h_2 - T(x_1 s_1 + x_2 s_2),$$

где x_1 и x_2 – атомные доли 1 и 2 компонентов; h_i и s_i соответствующие энтальпия и энтропия, отнесенные к числу атомов.

Образование смеси приводит к увеличению энтропии системы согласно уравнению для конфигурационной энтропии смешения

$$\Delta s_m = -k(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

Для идеального раствора выполняются следующие соотношения:

$$g_{id} = g_m - T\Delta s_m$$

$$g_{id} = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2$$

$$\mu_i = h_i - T s_i - kT \ln x_i$$

Для того, чтобы учесть влияние поверхности удобно преобразовать все величины по отношению к межатомному расстоянию. Для простоты рассмотрим сферические частицы. Так как конфигурационная энтропия смешения определяется в основном соотношением атомов обоих сортов, то поверхностные эффекты не влияют на Δs_m . Следовательно, поверхность влияет только на энтальпию h_i . Если пренебречь поверхностной сегрегацией, то для нанокристалла, представляющего собой идеальный раствор, можно записать:

$$g_{nc} = g_{id} + x_1 g_{s,1} + x_2 g_{s,2};$$

$$g_{nc} = x_1 \mu_{nc,1} + x_2 \mu_{nc,2};$$

$$\mu_{nc,i} = \mu_i + g_{s,i}.$$

Предположим, что общее число атомов в составе нанокристалла составляет N . Пусть $x_1 = x$ и $x_2 = (1 - x)$, тогда

$$Ng_{nc} = x(N\mu_1 + fN^{2/3}\gamma_1) + (1-x)(N\mu_2 + fN^{2/3}\gamma_2)$$

где f – геометрический фактор. Раскрывая скобки, нетрудно показать, что

$$Ng_{nc} = Ng_{id} + fN^{2/3}\Gamma(x); \quad (2.9)$$

$$\Gamma(x) = x\gamma_1 + (1-x)\gamma_2. \quad (2.10)$$

Эти уравнения в явном виде указывают на то, что энергия наночастицы всегда больше, чем энергия объемного материала.

Применим полученные уравнения к неорганическим материалам. Известно, что поверхностное натяжение зависит слабо от температуры. Тогда согласно (2.9) и

(2.10) при фиксированном значении x энергия наночастицы всегда больше объемной энергии при любых температурах.

2.11. Плавление двухкомпонентного нанокристалла

Рассмотрим условие плавления двухкомпонентной наночастицы. Предположим, что при температуре плавления удельная теплоемкость твердого тела изменяется пренебрежимо мало. Тогда можно записать

$$(G_l - G_c)_\infty = C - BT, \quad (2.11)$$

где C и B – константы для конкретного вещества. Проводя аналогию с однокомпонентными системами можно показать, что (C/B) есть температура плавления, а C – теплота плавления.

Проведя аналогию между (2.9) и (2.10), можно получить

$$N(g_{nc,s} - g_{nc,l}) = N(g_{id,s} - g_{id,l}) + fN^{2/3}(\Gamma_s(x) - \Gamma_l(x)). \quad (2.12)$$

Подставляя (2.11) в (2.12), получаем

$$N(g_{nc,l} - g_{nc,s}) = N[x(C_1 - B_1T) + (1-x)(C_2 - B_2T)] + fN^{2/3}[x(\gamma_{1,l} - \gamma_{1,s}) + (1-x)(\gamma_{2,l} - \gamma_{2,s})] \quad (2.13)$$

$$N(g_{nc,l} - g_{nc,s}) = x[N(g_{nc,l} - g_{nc,s})_1] + (1-x)[N(g_{nc,l} - g_{nc,s})_2]. \quad (2.14)$$

Последнее уравнение указывает на то, что для идеального раствора, разница энергий жидкой и твердой фаз в бинарной системе является суммой соответствующих разностей составляющих систему компонентов.

Для однокомпонентных систем температура плавления определяется условием

$$N(g_{nc,l} - g_{nc,s}) = 0.$$

Тогда температура плавления наночастицы равна

$$T_m(r) = T_{m,\infty} + \frac{f(\gamma_l - \gamma_c)}{BN^{1/3}} = T_{m,\infty} \left(1 - \frac{\alpha}{2r}\right), \quad (2.15)$$

где $T_{m,\infty}$ – температура плавления объемного материала. Величина $(fN^{1/3})$ прямопропорциональна отношению числа поверхностных атомов к числу атомов в объеме. Коэффициент α для неорганических материалов является положительным и составляет от 0,4 до 3,3 нм.

2.12. Уравнения линий ликвидуса и солидуса

В бинарных системах переход твердое-жидкость определяется линиями ликвидуса и солидуса на диаграммах $T - x$. Уравнения этих линий определяются равенством химических потенциалов каждого из компонентов в сосуществующих фазах и описываются следующими выражениями.

$$kT \ln \frac{x_{solidus}}{x_{liquidus}} = C_1 \left(1 - \frac{T}{T_{m,1}} \right) \quad (2.16a)$$

$$kT \ln \frac{1 - x_{solidus}}{1 - x_{liquidus}} = C_2 \left(1 - \frac{T}{T_{m,2}} \right). \quad (2.16b)$$

Когда размер частиц уменьшается, снижаются $T_{m,1}$ и $T_{m,2}$ согласно уравнению (2.15). Если пренебречь изменением теплоты плавления с изменением r , то, комбинируя (2.15) и (2.16), можно построить кривые ликвидуса и солидуса (рис.2.7).

Таблица 2.1

Термодинамические параметры Ge и Si, использованные для построения фазовой диаграммы

Параметр	Si	Ge
Теплота плавления, кДж/моль	50,6	36,94
Температура плавления, К	1685	1210,4
α , нм	4,0	6,8

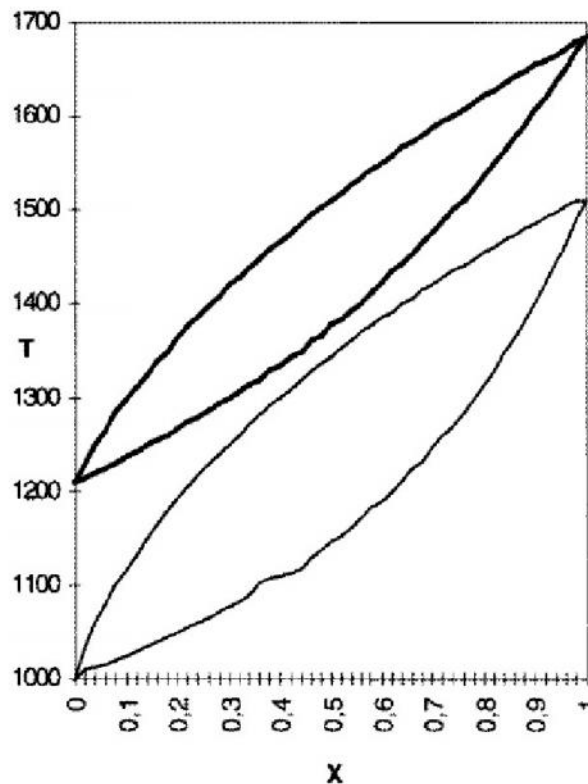


Рис.2.7. Фазовая диаграмма твердого раствора Si-Ge. Верхняя диаграмма – объемный материал, нижняя – наночастица, содержащая $N = 2 \cdot 10^7$ атомов

Глава 3. Углеродные наноматериалы

3.1. Основные углеродные материалы

Графены - плоские сетки из атомов углерода, расположенных в углах правильных шестиугольников на расстоянии 0,1418 нм (рис.3.1). Каждый атом углерода соединен в графенах с тремя соседними атомами. Графены образуют слои в кристаллах графита (рис.3.2), а также более сложные формы (см. далее). В распространенном графите с гексагональной кристаллической структурой межслоевые расстояния составляют 0,3354 нм.

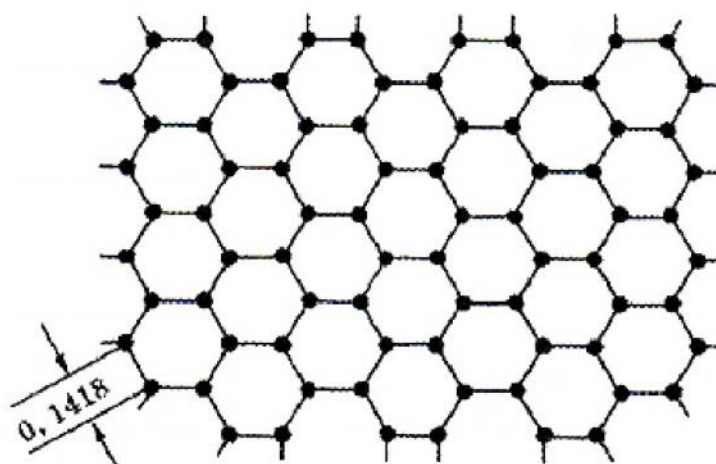


Рис.3.1. Графен

Кромки графенов могут иметь одну из двух основных форм: типа кресла (рис.3.3,*а*) и зигзага (рис.3.3,*б*). Атомы углерода в середине графеновых листов, на кромках типов кресла и зигзага отличаются друг от друга энергетически и могут по-разному вести себя при адсорбции и в химических реакциях.

В 2004 г. путем расщепления графита удалось получить отдельные плоские графеновые листки (Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов в пос. Черноголовка, Россия, и университет Манчестера, Великобритания) – материал, который обладает двумерной баллистической проводимостью металлического характера и выдерживает плотности тока до 10^8 А/см².

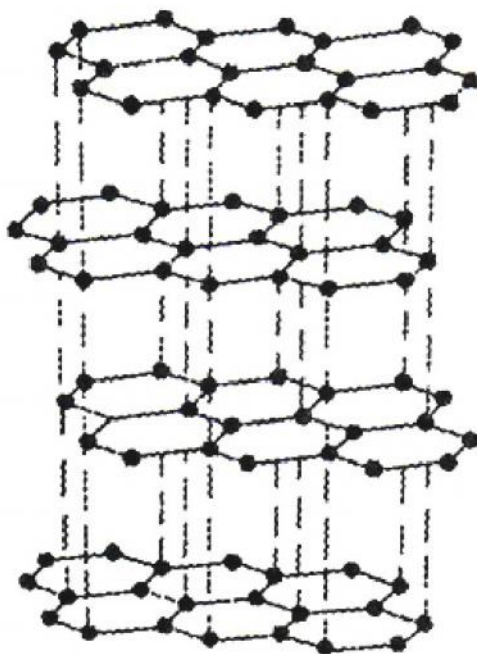


Рис.3.2. Расположение графенов в структуре графита

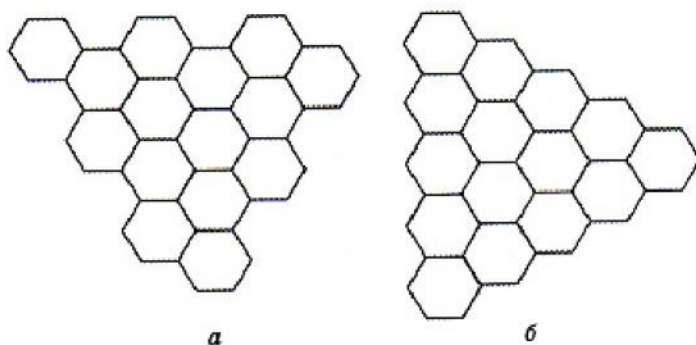


Рис.3.3. Графеновые листы с кромками типа кресла (а) и типа зигзага (б)

Фуллеренами называют класс молекул, состоящих из атомов С и образующих оболочки с 12 пятиугольными кольцами и двумя или более шестиугольными кольцами. Каждый атом С в фуллеренах соединен с тремя соседними атомами, общее число атомов всегда четное. Каждый фуллерен содержит $2(10 + n)$ атомов углерода, где n – число шестиугольников (n не может быть равно единице). Пятиугольники в классическом фуллерене C_{60} (рис.3.4,а) друг с другом не сочленяются и отделены один от другого не более чем одним шестиугольником (правило изолированных пятиугольников). У фуллеренов с числом атомов более 60 пятиугольники могут быть разделены большим числом шестиугольников (рис.3.4,б).

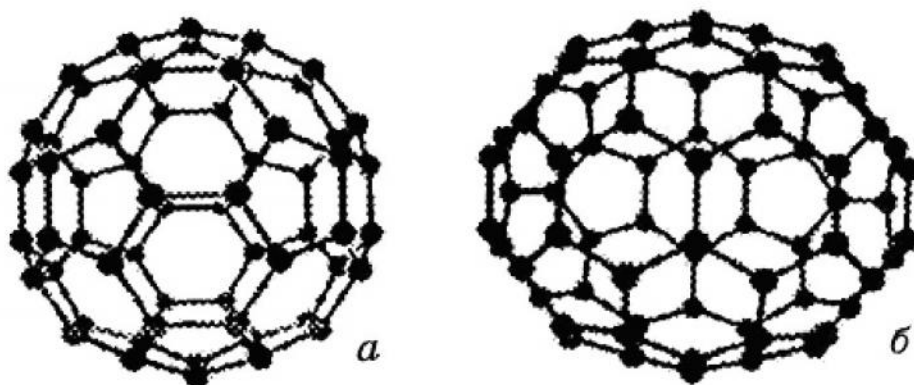


Рис.3.4. Фуллерены C_{60} (а) и C_{70} (б)

Фуллереноподобные вещества – неорганические соединения в форме замкнутых сферических молекул или сферических многослойных частиц.

Луковичные углеродные структуры (многослойные фуллерены, гиперфуллерены) образованы вложенными один в другой фуллеренами (рис.3.5) и могут содержать более 10 концентрических слоев. Их форма часто отличается от правильной шарообразной и является переходной к многослойным полиэдрическим наночастицам. Эти частицы (рис.3.6) могут иметь в сечении строение, близкое к треугольнику или шестиугольнику со сглаженными углами, величина которых близка к 60° . У некоторых структур такие углы составляют около 120° . Межслоевое расстояние в луковичных и полиэдрических структурах близко к межслоевому расстоянию в графите или несколько превышает его. Встречаются полиэдрические наночастицы, содержащие во внутренней полости другие вещества – металлы, карбиды и др.

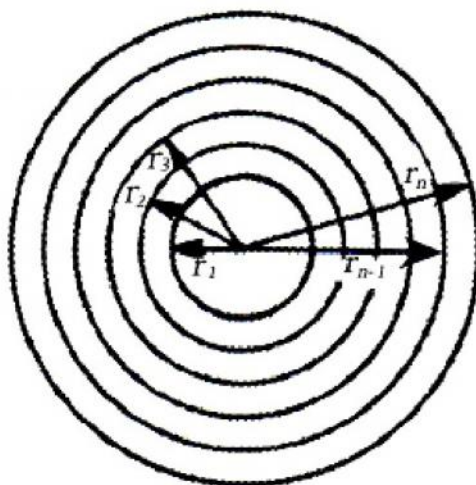


Рис.3.5. Схематическое изображение луковичной частицы
($r_2 - r_1 = r_3 - r_2 = \dots = r_n - r_{n-1} \cong 0,335$ нм)

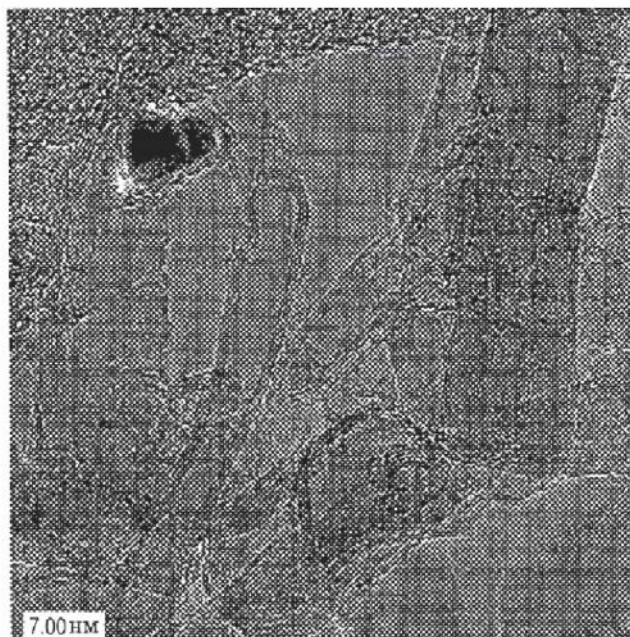


Рис.3.6. Многослойные полиэдрические частицы. Синтезированы в РХТУ им. Д.И. Менделеева (Д.А. Гришин, Ю.В. Гаврилов), изображения получены в Государственном техническом университете Финляндии (А.Г. Насибуллин, Х. Джиан, Э.И. Кауппинен)

Наноконусы (нановоронки, нанорожки) – конические или цилиндроконические частицы, образованные свернутыми графеновыми листками, обычно бесшовными. При этом наиболее устойчивые структуры образуются, когда пятиугольники не сочленяются друг с другом и разделены один от другого не более чем одним шестиугольником, т.е. действует правило изолированных пятиугольников. Угол в вершине конуса α_k в этих случаях определяется числом топологических дефектов – пятиугольных циклов, сосредоточенных в вершине (n):

$$\sin(\alpha_k / 2) = 1 - (n / 6).$$

Один внедренный в графеновую сетку пятиугольник соответствует углу $112,9^\circ$ (рис.3.7), два – $83,6^\circ$, три – $60,0^\circ$, четыре – $38,9^\circ$, пять – $19,2^\circ$. Внедрение шести пятиугольников соответствует значению $\sin(\alpha_k/2) = 1$ и $\alpha_k = 0$, т.е. формированию трубки.

Наноконусы могут быть многослойными и иметь структуру «бумажного кулька», а при нарушении правила изолированных пятиугольников имеют отличные от приведенных выше значения угла конусности. Первый синтез наноконусов проведен в 1994 г. (Харрис, 1994).

Нитевидными в материаловедении условно принято называть образования, длина которых превышает диаметр в 100 раз и более. К ним относятся нанотрубки (НТ), нановолокна (НВ), наностержни, газофазные углеродные волокна, графитовые усы и обычные углеродные волокна.

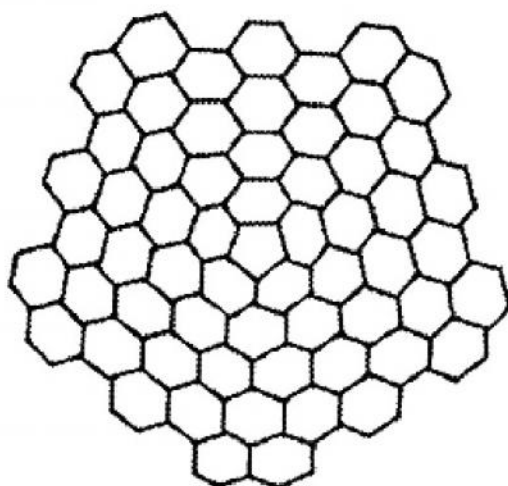


Рис.3.7. Схематическое изображение строения наноконуса с одним пятиугольником, внедренным в графеновую сетку

Согласно общепринятому (хотя также условному) определению *наночастиц* (нанокристаллов) как частиц, хотя бы одно измерение которых не превышает 100 нм, к НТ и НВ следует относить нити с диаметром не более этой величины. В отношении наноконусов это означает, что диаметр их основания или высота также не должны быть более 100 нм.

Нанотрубки – нитевидные наночастицы из атомов углерода или других элементов, содержащие протяженную внутреннюю полость. По химическому составу НТ могут относиться к простым веществам, бинарным, тройным и более сложным соединениям, а также иметь слоистое строение из двух и более веществ. Наиболее распространенные и изученные углеродные НТ (УНТ) образуются при сворачивании графеновых плоскостей.

В сечении НТ бывают круглыми, овальными, уплощенными или полиэдрическими.

УНТ могут быть построены не только из графенов, но и из других плоских углеродных сеток – *пентагептита*, *хэкелитов*, *графинов*.

Плоская структура сетки сохраняется, если шестиугольные циклы графенов заменить на *пяти- и семиугольные циклы*, но так, чтобы каждые два сочлененных семиугольника соседствовали с двумя пятиугольниками, разделяя пятиугольники, а каждый пятиугольник был окружен шестью семиугольниками. Такая сетка названа *пентагептитом*.

Хэкелитовая сетка строится так, что содержит пяти-, шести- и семичленные циклы. Она может содержать повторяющиеся сочетания из трех семиугольников в окружении чередующихся пяти- и шестиугольников или пяти- и семиугольники, связанные шестиугольниками. Теоретически допустимо существование *графинов* – шестиугольных циклов, сочлененных линейными карбиновыми цепочками.

Нановолокна (НВ) также принадлежат к нитевидным наночастицам, но отличаются от многослойных НТ (МНТ) отсутствием протяженной внутренней

полости. Углеродные НВ (УНВ) весьма разнообразны по структуре и морфологии, многие из них содержат графеновые плоскости.

В научной литературе нет единого определения УНВ. Одни авторы относят все УНВ к многослойным УНТ, другие считают критерием принадлежности к УНВ коническое расположение графенов в стенках УНТ, третьи и четвертые полагают, что УНВ – это многослойные УНТ диаметром более 20 нм или более 50 нм. Встречается определение УНВ как сильно дефектных многослойных УНТ.

Наностержни (нанопроволоки) – нитевидные частицы диаметром не более 100 нм, не имеющие внутренней полости и представляющие собой моно- или поликристаллы.

Различие между НВ и наностержнями часто оказывается размытым.

Фуллерены, луковичные углеродные структуры, углеродные наноконусы, УНТ и УНВ относятся к наноматериалам. *Наноматериал* – материал, состоящий из наночастиц или включающий в себя наночастицы. Наноматериалы отличаются от обычных материалов не столько размерами отдельных частиц, сколько свойствами.

Материал – обычно твердое вещество в форме, пригодной для строительства (строительные материалы), создания разнообразных конструкций (конструкционные материалы), а также изготовления рабочих элементов приборов (функциональные материалы). Углеродные наноматериалы входят в группы конструкционных и функциональных материалов. В качестве функциональных материалов их обычно используют в виде тех или иных структур на подложках.

Газофазные углеродные волокна – материалы, получаемые пиролизом раствора предшественника катализатора в органических растворителях в процессе с летучим катализатором. После высокотемпературного отжига их строение напоминает многослойные УНТ (МУНТ), но они отличаются значительно большим диаметром – до 1 – 15 мкм.

Графитовые усы состоят из графеновых листов, свернутых в рулоны с небольшим углом конусности. Они обнаружены в США (Бэкон, 1960) при электродуговом синтезе с графитовыми электродами в атмосфере Ag при давлении 9,3 МПа (92 атм.). Их диаметр достигает 5 мкм, а длина – 3 см.

В последнее время сообщений о полученных таким методом графитовых усах не было.

Саж (технический углерод) – продукт пиролиза или термоокислительного разложения углеводородов. Состоит из сферических частиц, объединенных в гроздевидные агрегаты, содержит углеродные полимерные слои различной степени упорядоченности (от двумерных полициклических соединений до небольших по размеру графитоподобных кристаллов). В состав сажи помимо углерода (не менее 90%) входят хемосорбированный O_2 (до 5%), H_2 (до 0,8%), S (до 1,1%) и минеральные примеси.

Аморфный углерод представляет собой, по определению IUPAC (Международный союз по чистой и прикладной химии), углеродный материал, не имеющий дальнего порядка. Ближний порядок укладки атомов здесь существует, однако межатомные расстояния и валентные углы отличаются от присущих графиту более чем на 5%. Структура характеризуется относительно большой долей дефектов, кластеров дефектов и ненасыщенных (висячих) связей. Аморфный углерод образуется в результате интенсивного облучения других форм углерода (в том числе

алмаза и фуллеренов) электронами или заряженными частицами, а также химических реакций и сдвиговых напряжений. Он содержит преимущественно углерод со связями типа sp^2 и sp^3 и обладает повышенной химической активностью.

Углеродные волокна – продукты пиролиза, карбонизации и графитизации химических и природных волокон (гидратцеллюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков). Пиролиз проводится в несколько стадий: карбонизация – при температурах около 1000 °С, графитизация – при температурах выше 1500 – 2000 °С. Они содержат до 99,5 мас.% углерода, имеют фибриллярное строение (рис.3.8) и диаметр до десятков микрон. Фибриллы (области из ленточных графенов) вытянуты преимущественно вдоль оси волокна и чередуются с аморфными участками.

Сравнение обобщенных размеров некоторых упомянутых выше частиц приведено на рис.3.9.

Межслоевое расстояние в МУНТ, УНВ и газофазных волокнах отличается (рис.3.10): у МУНТ оно уменьшается с ростом диаметра, у УНВ принимает различные значения, несколько превышающие расстояния в графите.

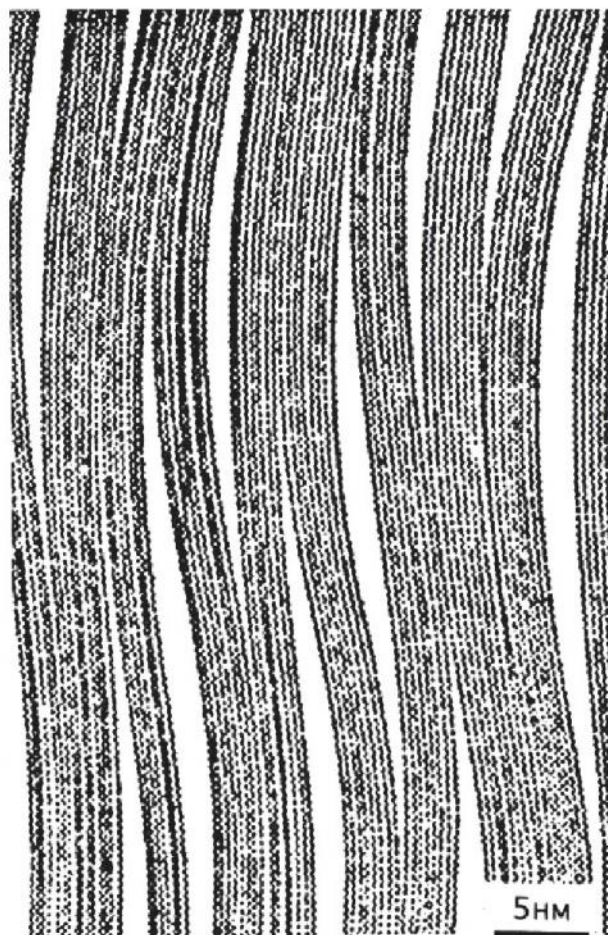


Рис.3.8. Строение углеродных волокон

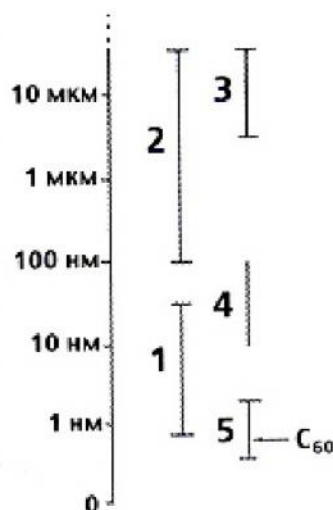


Рис.3.9. Шкала размеров углеродных материалов: 1 – нанотрубки; 2 – графитовые усы; 3 – углеродные волокна; 4 – газофазные нановолокна; 5 – фуллерены

Недавно в микрокавернах, содержащихся в стеклоуглероде, были обнаружены новые и неожиданные вещества, родственные графиту, – *графитовые полиэдрические кристаллы* (Гогоци, 2000; Роткин, 2002). Эти ограненные субмикронные частицы напоминают ограненные кристаллы аметиста в жеодах. Они состоят из непрерывных графеновых слоев с расстоянием между слоями 0,336 нм, могут иметь форму ограненных иголок, стержней, колец, бочек и бипирамид (рис.3.11), размер до нескольких микрон и обладать необычной осевой симметрией (седьмого и девятого порядка). С УНТ их объединяет то, что из вершин многих стержневидных кристаллов выходят МУНТ диаметром 5 – 20 нм, которые выглядят как стержень, на котором держится вся структура. Кромки графеновых плоскостей, выходящих на поверхность, соединены друг с другом своеобразными петлями, которые замыкают ненасыщенные (висячие) связи. Петли могут состоять из одного, двух, трех или четырех слоев. Такие кристаллы являются промежуточным звеном между графитом и УНТ.

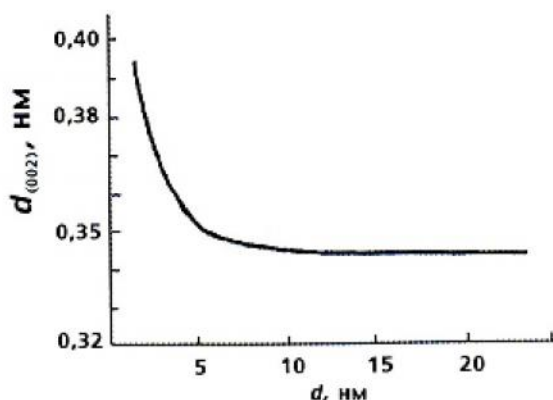


Рис.3.10. Межслоевое расстояние в многослойных углеродных нанотрубках в зависимости от их диаметра

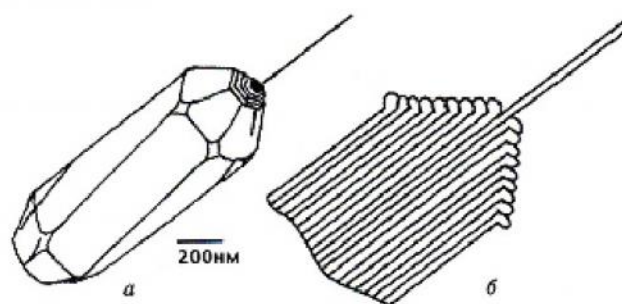


Рис.3.11. Типичный графитовый полиэдрический кристалл (а) и схема его строения (б)

Углеродные НТ, в отличие от фуллеренов, не являются молекулами в полном значении этого слова. Часто встречающееся определение нанотрубок как молекул нельзя признать вполне точным. Они не имеют строго определенной молекулярной массы, каждая трубка содержит свое число атомов С. Их нельзя отнести к обычным полимерам. Неясно, что надо принимать за мономерную молекулу: атом С, шестиугольник C_6 или кольцо из шестиугольников. Индивидуальные УНТ трудно отождествить с отдельной модификацией углерода, поскольку они не являются кристаллами. Это и не классические кластеры (группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, иногда – ультрадисперсные частицы; связанные между собой атомы металла, окруженные лигандами), скорее их можно считать кластерами особого вида.

Такие одномерные кластеры могут образовывать кристаллы, но кристаллы тоже особого типа – с двумерным упорядочением. Однослойные УНТ (ОУНТ, ОНТ) напоминают полимерные молекулы простых веществ, многослойные УНТ (МУНТ, МНТ) ближе к структурированным частицам.

3.2. Общая классификация углеродных материалов

Для углерода характерно образование связей трех основных типов: sp , sp^2 и sp^3 (рис.3.12). Графит имеет плоскую структуру с sp^2 -гибридизацией для σ -связей и sp - для π -связей. Для графита, как для бензола, свойственно, что σ -связи локализованы, а π -электроны образуют делокализованную систему. Каждая связь в графите на 1/3 является двойной и на 2/3 одинарной. Фуллерены и УНТ характеризуются наличием гибридных орбиталей, промежуточных между sp^2 и sp^3 , причем у каждого фуллерена своя строго определенная доля sp^3 -связей. Углеродные НТ в этом отношении ближе к графиту.

В научной и популярной литературе фуллерены считают новой аллотропической или полиморфной формой углерода, имея в виду, что старыми формами являются графит и алмаз или графит, алмаз и открытый А.М. Сладковым в 1960 г. карбин (Булычев, Удод, 1995). Однако такой подход слишком упрощен и противоречив.

Аллотропия – существование одного химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ. **Полиморфизм** – существование твердого тела одного состава в двух или нескольких кристаллических структурах.

К новым кристаллическим модификациям углерода можно отнести интеркалаты на основе графита и фуллеренов (их молекулы внедрены в межслоевые пространства).

Помимо отмеченных веществ, было заявлено об открытии углерода (VI) (1972) и углерода(VIII)-(XII).

Нетрудно сделать вывод, что в действительности существует довольно большое и пока еще неизвестное число аллотропных (полиморфных) модификаций углерода.

Более плодотворной для классификации оказалась идея немецкого ученого Р.Б. Хайманна (Хайманн, 1997; Хайманн, Евсюков, 2003) представить различные формы углерода в виде *треугольной диаграммы*, отражающей возможность атома углерода находиться в одном из трех гибридных состояний: sp^1 , sp^2 и sp^3 (рис.3.14). На такой диаграмме могут найти свое место и чаоит, и тетрауглерод, (подобно карбину, он состоит из атомов углерода, расположенных в линейных цепочках на расстоянии 0,119 – 0,138 нм), и многие еще не открытые формы.

При этом на сторонах треугольника находятся формы с двумя смешанными типами гибридизации, а в треугольном поле – формы с тремя смешанными типами гибридизации. Фуллерены, имеющие строго определенные доли «графитовых» и «алмазных» связей, занимают позиции на стороне $sp^2 - sp^3$. Нанотрубки находятся там же, но гораздо ближе к графиту (место УНТ с открытыми кончиками вообще совпадает с вершиной треугольника sp^2). Треугольная диаграмма постоянно пополняется и модифицируется.

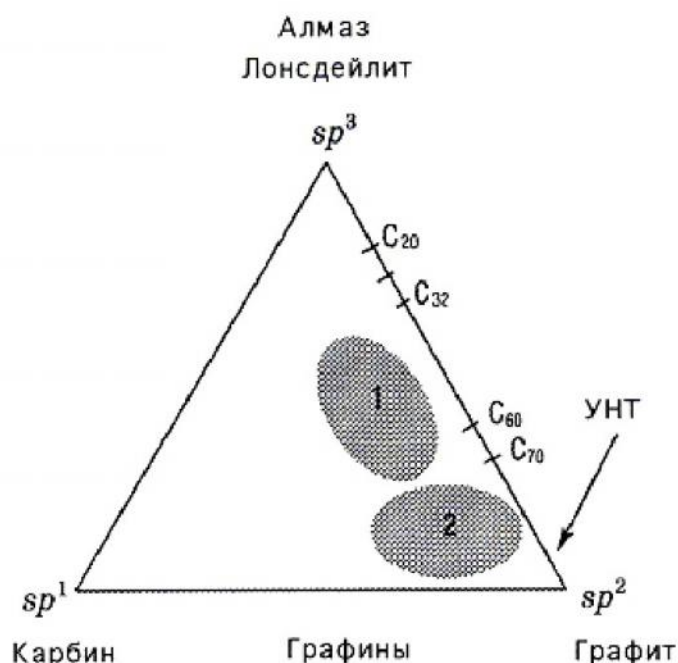


Рис.3.14. Треугольная диаграмма с различными формами углерода по типу связей: 1 – область аморфного углерода; 2 – область стеклоуглерода

Следует упомянуть еще о двух углеродных материалах, используемых в технике, – стеклоуглероде и алмазоподобном углероде.

Стеклоуглерод – твердый продукт пиролиза и карбонизации полимерных предшественников в особых условиях – был впервые получен в начале 1960-х годов. По внешнему виду напоминает черное стекло. Предполагается, что структура стеклоуглерода напоминает сажу из электродуговых генераторов фуллеренов, но с меньшим числом графеновых слоев и состоит из хаотично переплетенных графеновых лент. Он не подвергается графитизации (графитации) до 3000 °С, содержит sp^2 - и sp^3 -связи, химически весьма устойчив, легко полируется, может быть получен в виде пластин, стержней, трубок, чаш и др.

Алмазоподобный углерод – метастабильный аморфный материал, получаемый в виде пленок быстрым закаливанием продуктов разложения углеводородов. Может быть полностью аморфным или содержать кристаллиты алмаза и обладать очень высокой твердостью, превышающей твердость кубического нитрида бора. Разложение углеводородов (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6) проводят в плазме или под действием ионных пучков. Метод синтеза предполагает наличие в нем больших количеств связанного водорода (более 25 ат.%), поэтому упрощенную формулу записывают в виде $a-C:H$. Область существования показана на рис.3.15.

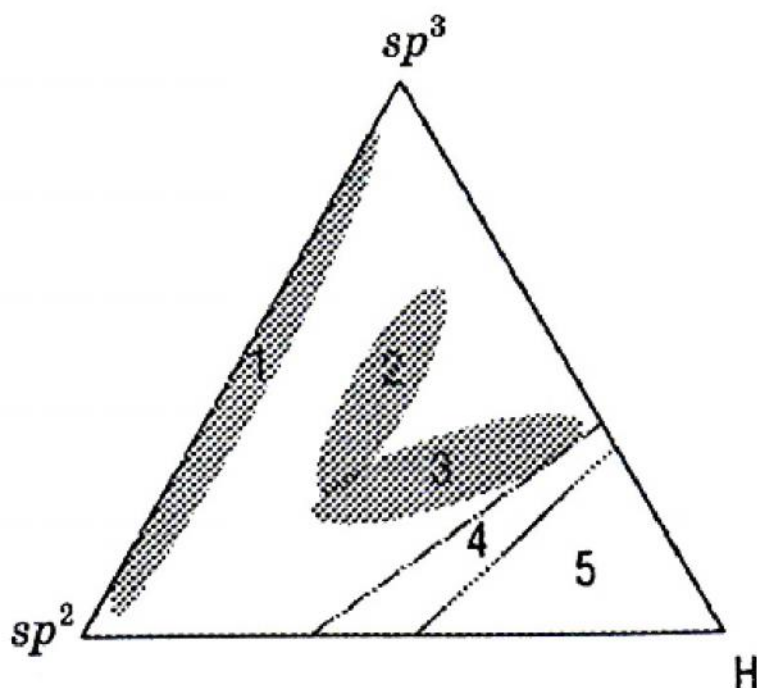


Рис.3.15. Химические связи аморфного углерода и алмазоподобного углерода: 1 – область аморфного углерода; 2 – область тетраэдрических аморфных «сплавов» C:H; 3 – область аморфных «сплавов» C:H; 4 – область полимеров; 5 – область отсутствия осадков

Как и тетрагональный аморфный углерод (*ta-C*), алмазоподобный углерод содержит sp^2 - и sp^3 -связи с преобладанием последних (до 88%).

Выделен аморфный углеродный материал с преобладанием sp^2 -связей (*a-C*), а также гибридные материалы *ta-C*-полимер.

3.3. Углеродные кластеры

Кластеры углерода относятся к категории кластеров с сильной атомной связью. Атомы углерода формируют кластеры легче, чем какой-либо элемент периодической системы, что подтверждается, например, повсеместным образованием сажи. Кроме широкого применения в процессах горения, углерод один из наиболее распространенных во Вселенной элементов после водорода, гелия и кислорода. Кроме того, это первый стабильный элемент, который возникает в процессе термоядерного синтеза, вовлекающего водород и гелий после «большого взрыва», положившего начало Вселенной. Известно, что звезды красные гиганты испускают в межзвездное пространство огромное количество углерода и, вероятно, звездная пыль состоит из углеродных кластеров. Однако кроме технологических аспектов и звездных аспектов углеродные кластеры представляют собой широкое поле деятельности в области физики и химии. Кластеры углерода в лабораторных условиях получают лазерным или дуговым испарением и разделяют по массам с помощью масс-спектрометра. Получающий при этом масс-спектр носит бимодальный характер с числом атомов $n < 24$ – малые углеродные кластеры и $n > 24$ – фуллерены.

3.4. Малые углеродные кластеры

Первые углеродные кластеры были получены в начале 40-х гг. прошлого столетия с помощью разряда между угольными электродами.

На рис.3.16,*а* представлены относительные интенсивности положительно заряженных ионов в эксперименте.

Спектр проявляет отчетливую периодичность в 4 атома углерода с четно-нечетным колебанием интенсивности синтезированных атомов. Такая же периодичность наблюдается и для кластеров, полученных путем лазерного испарения (рис.3.16,*б*). Более совершенная техника с применением лазерного испарения и инертного газа в качестве охлаждающего носителя дает уже более четкое распределение по массам, где отчетливо определяются магические числа для малых кластеров углерода C_n : $n = 7, 11, 15, 19$ и 23 (рис.3.16,*в*). Подобные масс-спектры получают после ионизации в ультрафиолетовом излучении нейтральных кластеров, полученных лазерным испарением. Изучение процесса фотофрагментации показало, что основным фрагментом являются нейтральные кластеры C_3 , а для более крупных кластеров возможна фрагментация и на C_5 кластеры. Это характеризует особую стабильность C_3 фрагментов.

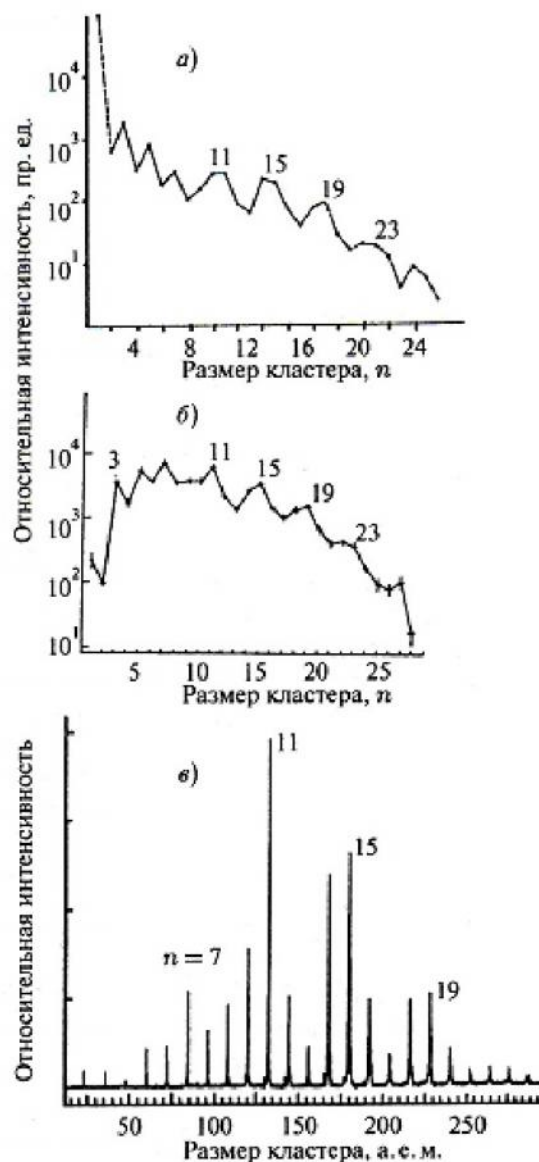


Рис.3.16. Интенсивности положительно заряженных кластеров углерода, полученных: а - в дуговом разряде; б - после лазерного испарения углеродной пластины, без применения газа носителя; в - после лазерного испарения графита с применением газа носителя

Квантовохимические расчеты для нейтральных кластеров углерода предсказывают, что форма кластеров должна быть в виде цепочки вплоть до 9 атомов в кластере, а затем превращаться в кольцевую форму. Это можно себе представить на основании того, что кластер, образованный за счет ковалентных связей, стремится к сокращению свободных связей. В этой связи форма кластера будет определяться оптимизацией между увеличением числа связей атомов углерода в кластере, хотя каждая последующая связь слабее, чем предыдущая, и возникновением свободных связей. Для кластера C_3 принимается линейная форма. Образование из атомов углерода кольца приводит к исчезновению свободных углеродных связей, но зато создает дополнительные напряжения в кластере.

В результате кольцевая форма характерна для более крупных кластеров. Такой переход от цепочки к кольцу должен происходить для $n = 10$, хотя кластеры с четным числом атомов имеют тенденцию образовывать кольца при низких температурах. Простое рассмотрение на основе атомных связей и молекулярных орбиталей позволяет дать оценочные выражения для числа атомов углерода, образующих стабильные кластеры в цепочечной и кольцевой структуре [6].

Стабильность, а следовательно, и большая интенсивность в масс-спектрах для цепочечных кластеров с нечетным числом атомов связана с числом $(n-1)$ σ -связей и $(2n-2)$ электронами и $2(n-1)$ электронами на π -связях; π -орбитали дважды вырождены и могут быть заняты 4 электронами и, следовательно, кластеры с полностью заполненными высшими молекулярными орбиталями будут наиболее стабильны. Этому соответствуют кластеры с нечетным числом атомов углерода.

Для кольцеобразных структур имеется $2n$ σ -электронов $2n$ π -электронов, что дает полностью заполненные высшие молекулярные орбитали для $n = 4k + 2$, где k – целое число.

Предсказанные расчетные стабильности отдельных форм углеродных кластеров и их переходы из цепочечной к кольцевой структуре наблюдались в опытах с использованием фотоэлектронных спектров для отрицательно заряженных кластеров. Это позволяет определять сродство к электрону для соответствующих нейтральных кластеров. На рис.3.17 представлены энергии сродства к электрону, полученные для C с $n = 24 - 29$.

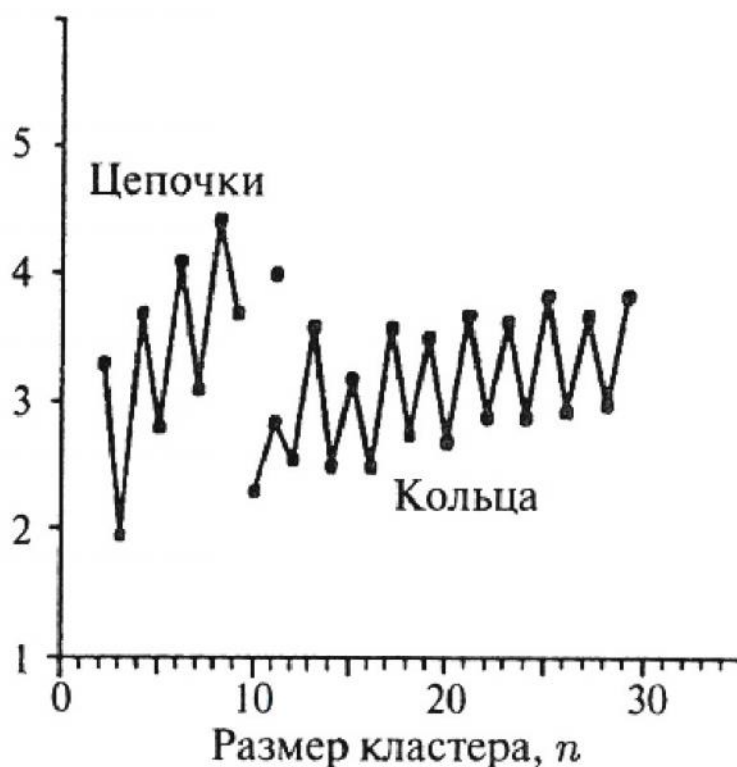


Рис.3.17. Энергии сродства к электрону для нейтральных кластеров углерода, полученных после фотоионизации отрицательно заряженных кластерных ионов

Здесь цепочечные кластеры с $n = 3, 5, 7, 9$ обладают замкнутой электронной оболочкой, что соответствует минимальному сродству к электрону, а кластеры с четным числом атомов и незаполненной электронной оболочкой имеют большие энергии сродства к электрону. Для кластеров с кольцевой формой и с четным числом атомов $n = 4k + 2$ наблюдаются низкие значения энергии сродства к электрону при сохранении чередования максимумов и минимумов.

Энергии ионизации кластеров также определяются построением электронной оболочки и находятся в соответствии с появлением магических чисел для положительно заряженных кластеров с кольцевой структурой (рис.3.17). Прежде всего, энергия ионизации нейтральных кластеров с $n = 4k + 3$ ($n = 11, 15, 19, 23$) будет меньше, чем энергия ионизации, соответствующая нейтральным магическим числам с $n = 10, 14$ и т.д. с заполненной электронной оболочкой, поскольку лишняя пара π -электронов, соответствующая нечетным числам атомов, занимает разрыхляющую орбиталь. Далее фотофрагментация кластеров с четным числом атомов углерода за счет испускания кластеров C_3 приводит к возникновению кластеров с нечетным числом атомов $n = 4k + 3$. Оба эффекта приводят к возникновению магических чисел для положительно заряженных кластеров углерода с кольцевой структурой (рис.3.16).

Кластеры C_3 находят в спектрах комет, кластеры C_3 и C_5 в околозвездном пространстве углеродных звезд, причем данные колебательной спектроскопии подтверждают цепочечную форму таких кластеров.

Форма более крупных углеродных кластеров рассчитывается на основе той или иной квантово-механической модели, например модели Хартри-Фока или модели плотности состояний.

Для кластера C_{20} расчеты позволяют существовать трем изомерам: кольцевому, чашеобразному и фуллереноподобному (рис.3.18).

В принципе додекаэдр, включающий 12 пентагонов и 20 атомов углерода, представляет собой самый малый возможный фуллерен. Однако в опытах с лазерной абляцией получают только кластеры кольцевой формы. Кроме того, кластер, образующий чашеобразную форму, который минимизирует число свободных связей в графитоподобной структуре, также энергетически возможен.

Еще одна стабильная структура для кластера C_{28} представлена на рис.3.19.

Это тетраэдрическая структура, включающая 28 идентичных атомов. Расчеты показывают, что C_{28} выглядит как суператом с валентностью равной 4 и высокой реакционной способностью как для вхождения атома металла внутрь кластера, так и присоединения по периферии. Экспериментально обнаружено, что во внутреннюю полость этого кластера может быть помещен атом урана, что обозначается в виде $U@C_{28}$. Кроме того, такие металлы, как скандий, титан, цирконий, гафний также могут быть заключены в полость C_{28} . Предсказываются также и экзоэдральные полимеры типа $C_{28}H_4$.

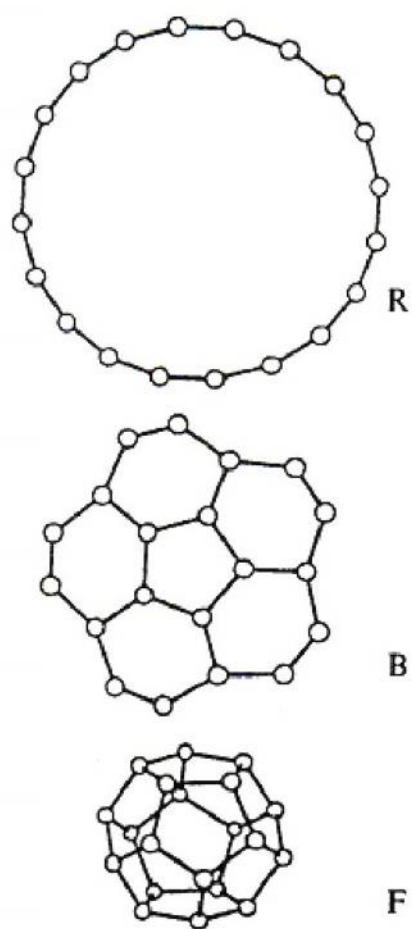


Рис.3.18. Изображение кольцевого (R), чашеобразного (B) и фуллереноподобного (F) изомеров C_{20}

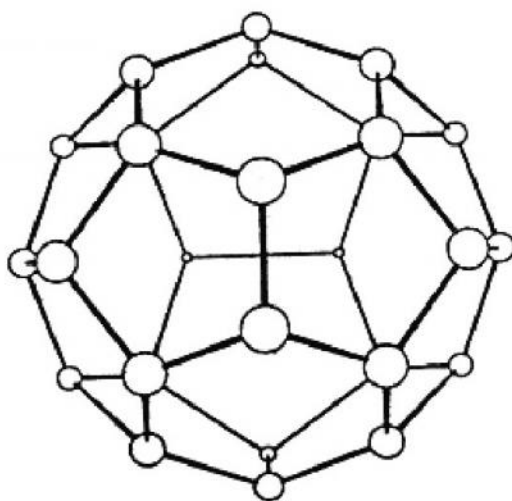


Рис.3.19. Проекция тетраэдрической структуры C_{28}

3.5. Фуллерены. Краткая история открытия

Возможность существования сферических высокосимметричных молекул углерода была предсказана в 1970 г. японскими учеными Осава и Йошида. Несколько позже российские ученые (Бочвар, Гальперн, 1973) теоретическими расчетами доказали стабильность таких молекул.

Первыми, кто получил экспериментальные свидетельства наличия фуллеренов в продуктах электродуговой возгонки графита, был Д.Р. Хуффман с соавторами. В 1983 г. эта группа опубликовала «двугорбый спектр», происхождение которого не смогла объяснить. Еще через год Е.А. Ролфинг с сотрудниками обнаружил в масс-спектрах массы C_{60} и C_{70} , но в своей статье не связал их с кластерами углерода.

Авторами открытия фуллеренов (1985) являются англичанин Г. Крото и группа американцев под руководством Р.Е. Смолли, которые пытались определить химическую форму межзвездного углерода, моделируя условия в атмосфере красных гигантов. Они исследовали продукты лазерной возгонки графита и предложили сферическую форму молекулы, назвав ее *бакминстерфуллереном* (сокращенное название - бакибол) в честь архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера. (см. Керл, 1998; Крото, 1985, 1998; Смолли, 1985, 1998).

Интенсивные исследования свойств фуллеренов начались лишь в 1991 г., после того как В. Кретчмеру, Д.Р. Хуффману и их соавторам удалось разработать сравнительно производительный способ получения этих веществ. Тогда это была возгонка графита в электрической дуге, омываемой потоком гелия: в собираемой саже обнаруживалось до 15% C_{60} (см. Кретчмер, 1990). В 1991 г. было обнаружено, что соединение K_3C_{60} становится сверхпроводником при 18 К. Вскоре после этого был получен $RbCs_2C_{60}$ с критической температурой 35 К.

За открытие фуллеренов Г. Крото, Р.Е. Смолли и Р.Ф. Керл в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии.

3.6. Строение, номенклатура

В соответствии с *правилом изолированных пятиугольников* наиболее устойчивы фуллерены, у которых пятиугольники не соединены друг с другом. Наименьший возможный фуллерен должен содержать 32 атома углерода. Фуллерены, содержащие менее 60 атомов углерода, неустойчивы, в то время как C_{60} (бакминстерфуллерен, бакибол) является самым устойчивым из фуллеренов. Каждый атом в этой молекуле принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Это лишь один из 1812 математически вероятных изомеров замкнутой клеточной формы, которую могут образовать 60 атомов углерода.

Оболочечные формы углерода могут содержать меньше 60 и больше 70 атомов. Обнаружены, в частности, фуллерены C_n с $n = 28, 42, 52, 58, 70, 76, 82, 84, 90, 92, 98, 100, 180, 190, 240, 540$ и даже 960 атомов углерода. В макроскопических количествах помимо C_{60} выделены молекулы с 70, 76, 78, 82, 84, 90, 94 и 96 атомами.

Наиболее изучены строение и свойства фуллерена C_{60} , устойчивый изомер которого состоит из 20 шестиугольных и 12 пятиугольных циклов. Молекула содержит 90 ребер. Геометрически она представляет собой усеченный икосаэдр

(рис.3.20) и по номенклатуре IUPAC обозначается символом $(C_{60}-I_h)$ [5,6]. В круглых скобках даются химический состав и группа симметрии, в квадратных – число атомов в кольцах.

Радиус молекулы C_{60} равен 0,3512 нм, длина короткой связи С-С (общей у пятиугольников и шестиугольников) – 0,1391 нм, длина другой связи С-С (общей у шестиугольников) – 0,1455 нм. Пятиугольники между собой не сочленяются.

Фуллерен C_{70} («мяч для регби», «дыня») является следующим после C_{60} фуллереном, один из 8149 изомеров которого соответствует правилу изолированных пятиугольников. Он содержит 25 шестиугольных и те же 12 пятиугольных циклов, его рекомендовано обозначать $(C_{70}-D_{5h})$ [5, 6].

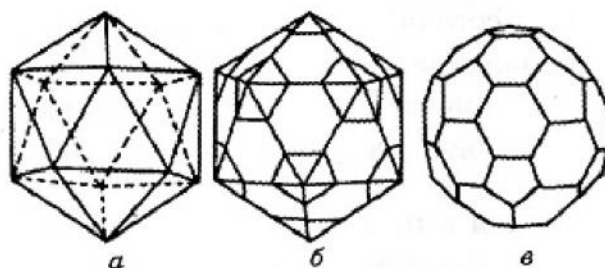


Рис.3.20. Прозрачный икосаэдр (а), икосаэдр с линиями усечения его вершин (б) и фуллерен (в)

Подобно многим истинным молекулам, икосаэдрический 60-атомный углеродный кластер способен образовывать молекулярные кристаллы со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями между молекулами.

Фуллерены в кристаллическом состоянии принято называть *фуллеритами*. При температуре 300 К фуллерит C_{60} образует гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки около 1,415 нм; число формульных единиц $Z = 4$; симметрия I_h , пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (рис.3.21). Молекулы C_{60} , расположенные в узлах решетки, при температурах выше 255 К могут свободно вращаться с частотой 10^{-11} с.

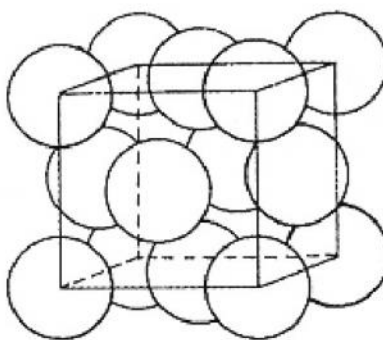


Рис.3.21. Элементарная ячейка фуллерита

Наименьшее расстояние между центрами молекул C_{60} равно 1,002 нм, что меньше Ван-дер-Ваальсова диаметра молекулы C_{60} с учетом размеров электронного облака. Ван-дер-Ваальсов радиус углерода здесь равен 0,294 нм (в графите он составляет 0,335 нм).

Кристаллическая решетка довольно мягкая и может, подобно решетке графита, сжиматься.

Ниже температуры 260 К происходит ориентационное упорядочение структуры, свободное вращение молекул переходит в ограниченное (утрачивается одна из трех степеней свободы), симметрия понижается до $Pa\bar{3}$ и образуется простая кубическая решетка. При температуре 86 К имеется еще один фазовый переход, вращение полностью затормаживается, кристалл содержит смесь молекул в двух ориентациях, состояние кристалла становится стеклоподобным.

Структуру можно представить как слоистую с чередованием расположения атомов в слоях типа ...ABCABCABC... Большие (по сравнению с ионами металлов или атомными группами типа NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-}) размеры молекул определяют значительные параметры кристаллической решетки и пустот (полостей) в ней (Неретин, Словохотов, 2004).

В особых условиях была получена метастабильная модификация C_{60} , в которой молекулы уложены по типу двухслойной плотнейшей упаковки.

Следующий по размеру большой фуллерен C_{70} имеет молекулу в форме эллипсоида вращения, что затрудняет вращение в кристаллической решетке, которое происходит лишь при высоких температурах. Симметрия молекулы D_{5h} . Сама решетка гексагональная, параметры $a = 1,063$ нм, $c = 1,739$ нм. После очистки перегонкой образуется высокотемпературная гранецентрированная кубическая решетка с параметром $a = 1,496$ нм.

Фазовые переходы здесь более сложные. При температуре 340 К кубическая фаза переходит в тригональную (ромбоэдрическую), а при 277 К – в моноклинную (ее параметры близки к параметрам тригональной фазы: $a \approx c$, $\beta \approx 120^\circ$). При комнатной температуре молекулы вращаются изотропно, ниже 340 К их длинные оси фиксированы вдоль кристаллографической оси 3 и вращение происходит лишь вокруг них. При образовании моноклинной фазы молекулы окончательно упорядочиваются.

Существует метастабильная фаза с гексагональной плотнейшей упаковкой, которая претерпевает два аналогичных фазовых перехода с упорядочением вращения, поэтому некоторые исследователи выделяют пять кристаллических модификаций C_{70} .

У многих высших фуллеренов, имеющих сферическую форму молекул, зафиксирована высокотемпературная гранецентрированная кубическая фаза, хотя не исключено наличие фазовых переходов.

Гиперфуллерены (гигантские фуллерены, луковичные структуры), состоящие из вложенных одна в другую оболочек, как было показано расчетами, являются наиболее стабильными структурами углерода, если число атомов в кластере составляет $10^6 - 10^7$. Наименьшая оболочка гиперфуллеренов соответствует C_{60} , следующая за ней – C_{240} , например $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}@C_{1500}$. Разница радиусов таких образований примерно соответствует расстоянию между плоскими

углеродными слоями графита. Гигантские фуллерены с числом атомов 240, 540, 960 и 1500 имеют икосаэдрическую симметрию. Образование луковичных структур может происходить под действием интенсивного пучка электронов на частицы аморфного углерода, полиэдрические графитизированные частицы углерода или МУНТ.

Еще один класс соединений, на который после открытия фуллеренов стали обращать особое внимание, – это *сферические образования с частично замещенными атомами углерода*. Их называют *гетерофуллеренами*. Таковы, например, $C_{59}B$, $(C_{59}N)_2$ (рис.3.22), $C_{58}B_2$, $C_{57}B_3$, $C_{58}BN$, $C_{69}B$, $C_{69}N$, получаемые возгонкой графита с добавками бора или в атмосфере, содержащей N_2 , CH_3NH_2 и другие азотсодержащие вещества. Из $(C_{59}N)_2$ получен $C_{59}NH$. Сообщалось о синтезе $C_{60}B_{10}$. Своеобразные димеры $C_{59}B \cdot C_{60}$ и $C_{59}B \cdot C_{59}N$ имеют высокую стабильность. Получены твердые растворы радикала $C_{59}N$ в C_{60} . В 2002 г. был синтезирован луковичный фуллерен с молекулой азафуллерена $C_{48}N_{12}$ внутри. Атомы азота, как предполагается, расположены по одному в каждом из пятиугольных колец. Выделены продукты замещения атомов C в структуре фуллерена атомами металлов: $C_{59}M$, где $M = Pt, Ir$.

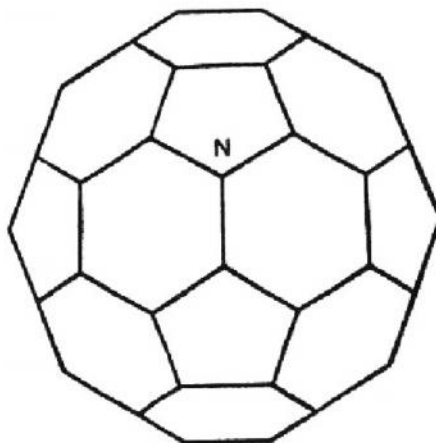


Рис.3.22. Гетерофуллерен $C_{59}N$

Замещение атомов углерода на другие элементы вызывает искажение икосаэдрической симметрии молекулы фуллерена, изменение электронной структуры и увеличение реакционной способности.

Помимо собственно фуллеренов известны *фуллероиды* – *подобные фуллеренам вещества* (квазифуллерены), строение которых не отвечает приведенному выше определению фуллеренов. Они образуются при введении в структурный углеродный каркас «классических» фуллеренов дополнительных атомов, удалении из этого каркаса атомов или разрыве связей в каркасе. Предполагается наличие подобных фуллеренам молекул, в которых шестиугольники отсутствуют. Так, в 1982 г. был синтезирован додекаэдран $C_{20}H_{20}$, который в принципе может быть превращен в замкнутую молекулу фуллероида с 20 атомами углерода. Подобные фуллеренам молекулы помимо шести- и пятиугольных углеродных колец могут содержать четырех- и восьмиатомные.

При замещении связи C-C метиленовой группой образуются гомофуллерены, при удалении атома C без разрыва существовавшей связи – норфуллерены.

Под действием гидростатического давления, фотохимического возбуждения и некоторых других факторов молекулы фуллеренов образуют ковалентные связи друг с другом и полимеризуются. Известны димеры $(C_{60})_2$ (рис.2.23), $(C_{70})_2$, $C_{60} \cdot C_{70}$, тример $(C_{60})_3$, цепочечные и каркасные полимеры C_{60} и C_{70} .

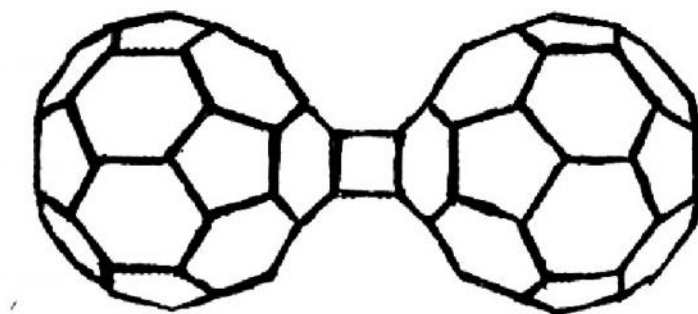


Рис.3.23. Димер C_{120}

Помимо упомянутого выше $(C_{59}N)_2$ выделены димеры гетерофуллеренов $C_{120}O_2$, $C_{122}H_4$ (рис.3.24), содержит два метиленовых мостика) и др. Известны также C_{121} , C_{122} , $C_{120}O$, $C_{120}OS$.

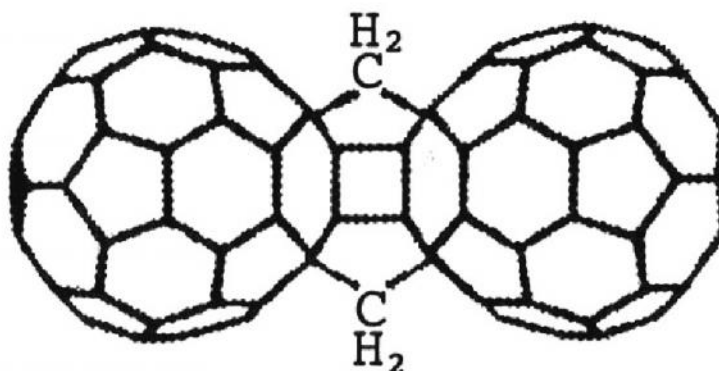


Рис.3.24. Димер с двумя метиленовыми мостиками

3.7. Физические и термодинамические свойства

Наиболее исследованный фуллерен C_{60} имеет черный цвет, устойчив в инертной среде до температур около 1200 К (по другим данным – до 1700 К). Равновесное давление пара C_{60} описывается уравнениями:

$$\ln p \text{ (Па)} = 10,85 - 8738/T \quad (560 < T < 990 \text{ К}),$$

$$\ln p \text{ (кПа)} = 19,07 - 21080/T \quad (730 < T < 990 \text{ К}).$$

Температура плавления фуллерита C_{60} оценивается в 1180 °С. Его плотность при нормальных условиях равна 1,69 г/см³, что существенно меньше плотности графита (2,3 г/см³) и алмаза (3,5 г/см³). Он является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ.

Энергия ионизации фуллерена C_{60} составляет 7,58 эВ, сродство к электрону – 2,67 эВ.

Стандартная энтальпия образования C_{60} , определенная калориметрически по теплотам сгорания, равна 2346 ± 5 кДж/моль для кристалла и 2530 ± 13 кДж/моль для газа, или 39,1 и 42,2 кДж/моль С. Энтальпия сублимации при 298,15 К составляет $183,7 \pm 5,1$ кДж/моль.

Теплоемкость C_{60} при 298,15 К равна 525,6 Дж/(моль·К), энтропия 427,1 Дж/(моль·К).

Без учета фазового перехода при 99,66 – 309,98 К теплоемкость выражается уравнением

$$C_p = -250,64 + 3,16 T - 0,0190 T^2 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Энтальпия фазового перехода равна 5,9 кДж/моль.

Электропроводность C_{60} близка к электропроводности графита вдоль оси c , т.е. перпендикулярно графитовым плоскостям. Электросопротивление равно 1014 Ом·м.

Фуллерит C_{60} обладает свойствами фотопроводника. Показатель преломления составляет 2,2 (длина волны 600 нм). Удельная поверхность невелика (10 - 20 м²/г). Теплопроводность при температуре 300 К очень мала и равна 0,4 Вт/(м·К).

Фуллерены нерастворимы в воде. Вместе с тем при контакте органических растворов с водой в условиях УЗ-воздействия они способны образовывать устойчивые в воде агрегаты, концентрация которых доходит до 100 м.д. (100 мг/л, или $\sim 10^{-2}\%$).

Предполагается, что молекула C_{60} , геометрически идеально укладывается в икосаэдрический кластер воды, из которого удален додекаэдр. На внутренней поверхности кластера 20 молекул воды расположены так, что образуют водородные связи -ОН...π с каждым из шестиугольных колец молекулы C_{60} ; каждая из молекул располагается точно над кольцом. Именно эти 20 молекул воды оказываются связанными со следующим слоем икосаэдрического кластера. Показано также, что в водном растворе 13 молекул C_{60} могут образовывать икосаэдрические кластеры диаметром 3,4 нм, в которых каждая молекула C_{60} отделена от других водной оболочкой.

Отношение числа молекул воды во внутренней оболочке к числу молекул воды во внешней оболочке для одиночной молекулы C_{60} составляет 1:3, для кластеров C_{60} – 2:3. Энергия молекулярного взаимодействия в водных растворах возрастает с повышением давления от 0,1 до 10³ МПа, температуры от 295 до 360 К и концентрации C_{60} – от 0,05 до 0,28 мг/мл.

Все атомы С в фуллерене C_{60} эквивалентны, поэтому спектр ЯМР ¹³С имеет единственный сигнал при 142,7 м.д. (рис.3.25), как и следовало ожидать для высокосимметричного усеченного икосаэдра. В ИК-спектре C_{60} содержатся четыре полосы.

Вертикальное сродство фуллерена C_{70} к электрону равно 2,68 эВ. Стандартная энтальпия образования фуллерита C_{70} равна 2555 ± 22 кДж/моль, фуллерена C_{70} в газовой фазе – 2755 ± 23 кДж/моль. В расчете на атом С (36,5 и 39,3 кДж/моль) это меньше, чем для C_{60} . Энтальпия сублимации при 298,15 К составляет $200,3 \pm 6,1$ кДж/моль.

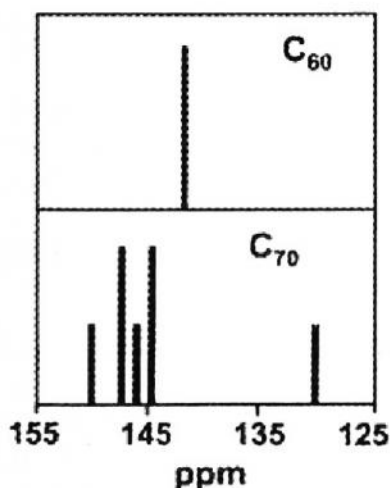


Рис.3.25. ЯМР C_{60} и C_{70}

Если исключить области фазовых переходов, то в интервале температур 100 - 1000 К теплоемкость C_{70} (как и теплоемкость C_{60}) в расчете на 1 атом С близка к теплоемкости графита.

Равновесное давление пара C_{70} выражается уравнениями:

$$\lg p \text{ (Па)} = 11,23 - 9768/T \quad (650 < T < 904 \text{ К}),$$

$$\ln p \text{ (кПа)} = 19,30 - 22835/T \quad (783 < T < 904 \text{ К}).$$

Тенденция к уменьшению величины энтальпии образования в расчете на атом С при увеличении числа атомов по сравнению с C_{60} , видимо, свойственна всему семейству фуллеренов.

В спектре ЯМР ^{13}C фуллерена C_{70} содержится пять сигналов, интенсивность которых подчиняется соотношению 10 : Ю : 20 : 20 : 10 (рис.3.25). Это соотношение характеризует долю энергетически различных атомов С.

Равновесное давление пара фуллерита C_{76} описано уравнениями:

$$\ln p \text{ (Па)} = 24,5 - 22800/T \quad (637 < T < 911 \text{ К}),$$

$$\lg p \text{ (Па)} = 10,94 - 10027/T \quad (637 < T < 1069 \text{ К}),$$

что соответствует средней энтальпии сублимации 192 кДж/моль. Для C_{84} уравнения записываются в виде:

$$\ln p \text{ (Па)} = 25,1 - 24300/T \quad (658 < T < 980 \text{ К}),$$

$$\lg p \text{ (Па)} = 10,92 - 10760/T \quad (658 < T < 1190 \text{ К}),$$

что отвечает средней энтальпии сублимации 206 кДж/моль.

Сравнение зависимостей давления пара от температуры (рис.3.26) показывает, что увеличение размера молекул фуллеренов приводит к заметному снижению давления пара и росту средней энтальпии возгонки от 167 кДж/моль для C_{60} до 206 кДж/моль для C_{84} .

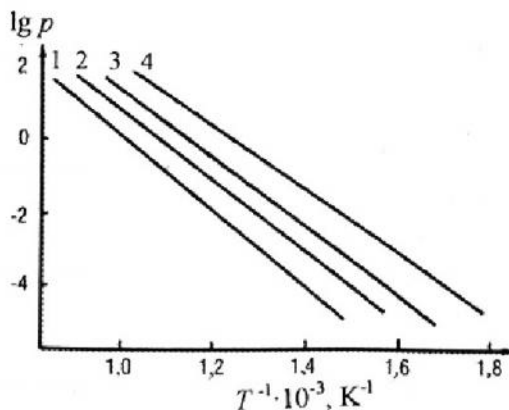


Рис.3.26. Зависимость равновесного давления пара фуллеренов от температуры: C_{84} (1); C_{76} (2); C_{70} (3) и C_{60} (4)

Результаты расчета зависимостей энтальпий возгонки различных фуллеренов от температуры приведены на рис.3.27.

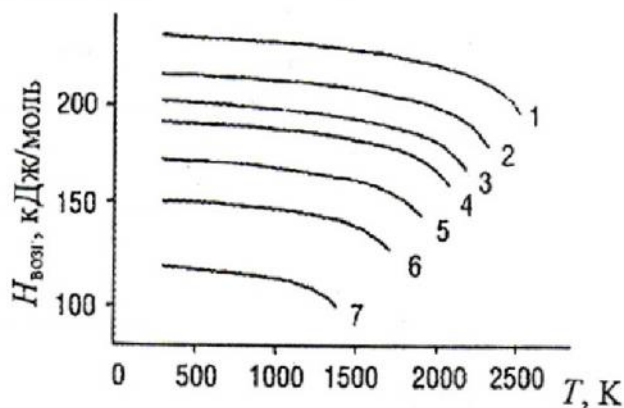


Рис.3.27. Изменение энтальпии возгонки фуллеренов от температуры: C_{96} (1); C_{84} (2); C_{76} (3); C_{70} (4); C_{60} (5); C_{50} (6) и C_{36} (7)

Магнитная восприимчивость C_{60} невелика ($0,35 \cdot 10^{-9}$ А·м). Фуллерены обладают нелинейно-оптическими свойствами.

Мнение о том, что фуллерены являются идеальной твердой смазкой, экспериментально не подтвердилось. Коэффициенты трения пленки C_{60} на кремнии оказались довольно большими (0,55 - 0,80). Меньшие значения коэффициента (0,25) свойственны сольвату $C_{60} \cdot 4C_6H_6$ и аналогичным соединениям.

Для сравнения: коэффициент трения дуба по дубу близок к 0,4, железа по латуни – 0,2.

3.8. Углеродные нанотрубки. История открытия и этапы развития

История нитевидных микро- и наноразмерных частиц углерода насчитывает более сотни лет. В 1889 г. был выдан американский патент на получение трубчатых форм углерода, образующихся при пиролизе смеси CH_4 и H_2 в железном тигле. Последующая история прослежена в монографии Фенелонова.

«Первая научная публикация, - говорится в монографии, - принадлежит, по-видимому, Шульцзенбергеру (1890 г.), затем Фишер (1928 г.) и Гофман (1931 г.) описали образование каталитического волокнистого углерода (КВУ) в реакции диспропорционирования CO на Fe при 673 - 973 К, сопровождаемой интенсивным диспергированием катализатора и образованием углерода, подобного графиту. Илей и Рай ли в 1948 г. обнаружили углеродные волокна при пиролизе CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 на кварцевой подложке при 1473 К, а Шей, Дэвис и др. объяснили механизм разрушения дымоходов диспергированием железа при образовании КВУ из CO » (см. Фенелонов, 1995).

В конце 1940-х - начале 1950-х годов в московском Институте физической химии АН СССР была проведена серия работ по получению и изучению продуктов термического разложения монооксида углерода на железных катализаторах. Для исследования образующихся частиц впервые использовалась просвечивающая электронная микроскопия (Радущкевич, Лукьянович, 1952). Разрешающая сила микроскопа была по современным меркам невысокой и достигала лишь 5 - 6 нм, однако позволила сделать важные наблюдения.

Авторы отметили, что «большинство частиц имеет характерную «червеобразную форму», диаметр наиболее тонких из них был близок к 30 нм, в то время как длина достигала 7 мкм. На растущих кончиках УНТ и УНВ были видны частицы катализатора - «избыток железа, перенесенный вперед в процессе роста». На снимках обнаружено «наличие светлой полосы, проходящей обычно по всей длине частицы и напоминающей тонкий канал». «Создается впечатление, - осторожно писали авторы исследования, - что внутри частицы проходит канал и что сама частица является пустотелой». Действительно, изображенную в статье частицу сегодня можно уверенно отнести к УНТ.

Показано, что «более широкие частицы снабжены клешнеобразными окончаниями», которые появляются после удаления остатков катализатора. Помимо прямых УНТ и искривленных УНВ были обнаружены (еще более полувека назад!) спиралевидные УНВ и двойные спирали («переплетенные двойные частицы»). Это также нашло позднее свое подтверждение.

В этой же работе было впервые проведено разрезание УНВ под действием смеси серной и азотной кислот (такой способ сегодня весьма популярен). Впервые была измерена удельная поверхность нитевидного наноматериала, которая оказалась близкой к $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и соответствует результатам более поздних измерений для УНВ.

Продолжим цитирование Фенелонова:

«Далее Ройен с соавт. (1957 г.) методом электронной микроскопии высокого разрешения дополнительно выявил ориентацию графитоподобных слоев относительно оси волокна (под углом -45° для КВУ из CO на Fe) и канал, расположенный по оси волокна. Уотсон с соавт. (1950 г.) описал многообразие

морфологии продуктов разложения ацетилена, результаты подобных ранних работ обобщены Вэйкером и Харрисом в 1978 г.».

Интересно, что в 1958 г. в статье с описанием морфологии МУНТ диаметром 10 – 80 нм написано: «Нитевидные образования графита... недавно были открыты снова».

Вскоре была опубликована статья с описанием синтеза в электрической дуге под высоким (9,3 МПа) давлением аргона «полых углеродных наноразмерных усов», имеющих рулонную структуру (Бэкон, 1960).

В 1970-х годах М. Эндо методом пиролиза с летучим катализатором синтезировал УНВ диаметром около 7 нм, однако лишь значительно позже связал их строение с углеродными УНТ. Первая публикация о продукте появилась после его электронно-микроскопического исследования.

В 1982 г. появилось сообщение, в котором строение УНТ представлено в виде свернутых в цилиндр моноатомных двумерных сеток графита (Нестеренко, 1982). Как видно из рис.3.28, авторы пошли дальше и предположили вероятность образования ахиральных и хиральных УНТ. Судя по приведенным электронно-микроскопическим снимкам, путем термического разложения СО на Ni-катализаторе при 550 °С были получены МУНТ.

Лишь девять лет спустя в лаборатории японской фирмы «NEC» в продуктах дугового синтеза фуллеренов были обнаружены МУНТ, вызвавшие необычайно большой интерес (Иидзима, 1991).

Почти в то же время некоторыми московскими учеными был введен термин «баррелены» – МУНТ, которые, однако, имели значительно меньшее отношение длины к диаметру, чем наблюдаемые Иидзимой.

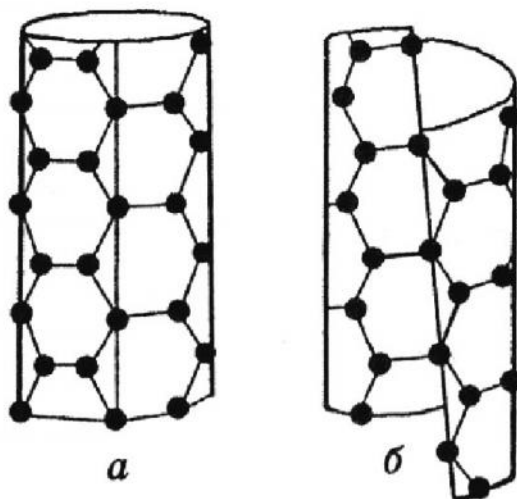


Рис.3.28. Схематическое изображение вариантов замыкания моноатомных гексагональных сеток графита (002) при образовании цилиндрических трубчатых кристаллов: *а* - круговое замыкание плоской сетки; *б* - замыкание с образованием однозаходной спирали (шаг спирали равен периоду *a* решетки графита).

Открытие фуллеренов, публикация Иидзумы и последующие расчетные работы по свойствам УНТ позволили пересмотреть отношение к ним и к УНВ, которые до этого считались продуктом отравления катализаторов. Если в течение длительного времени образование нитевидных углеродных наночастиц стремились подавить, то затем их стали целенаправленно получать и изучать.

Уже вскоре МУНТ были получены в России электронно-лучевым испарением графита (Косаковская, 1992), а электродуговым методом были выделены граммовые количества МУНТ (Эббесен и Аджаян, 1992).

1993 г. ознаменовался новым достижением: открытием ОУНТ. Публикации об этом появились в одном номере журнала «Nature», одна за подписями японских исследователей (Иидзума, Ичихаши), вторая - специалистов из компании «ИБМ» (Бетьюне). Именно эти статьи вызвали беспрецедентный рост числа исследований УНТ.

В первые годы после открытия ОУНТ их называли фуллереновыми трубками (тубуленами), графитовыми (графеновыми) трубками, трубками на основе C_{60} .

В 1994 г. синтезированы углеродные наноконусы (Харрис).

В 1995 и 1996 гг. были опубликованы результаты использования лазерно-термического способа получения ОУНТ, впервые позволившего синтезировать до 10 г сравнительно чистого материала за эксперимент. Еще через некоторое время была опубликована первая статья Р.Е. Смолли, посвященная процессу получения ОУНТ из СО с катализатором в виде паров $Fe(CO)_5$ (Дай, 1996). Процесс, названный HiPco (high pressure CO-CO при высоком давлении), интенсивно развивается и, по утверждениям разработчиков, вскоре станет основой первого крупномасштабного производства ОУНТ.

В конце 2002 г. в России (РХТУ им. Д.И. Менделеева) заработала первая лабораторная непрерывно действующая установка по синтезу МУНТ.

3.9. Строение простейших нанотрубок и наноконусов

Бездефектные углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические частицы из свернутых графенов - листов из атомов углерода, расположенных по углам сочлененных шестиугольников. Они могут быть бесшовными, в идеальном случае строго цилиндрическими или представлять собой рулон. В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических УНТ: *ахиральные типа кресла* (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ), *ахиральные типа зигзага* (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) и *хиральные* (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°). Различия видны на рис.3.29 - 3.31.

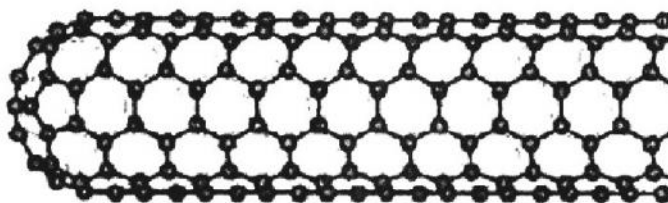


Рис.3.29. Углеродная нанотрубка типа кресла

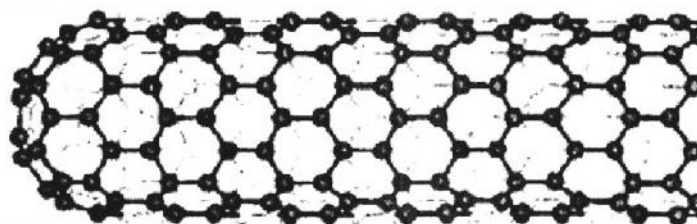


Рис.3.30. Углеродная нанотрубка типа зигзага

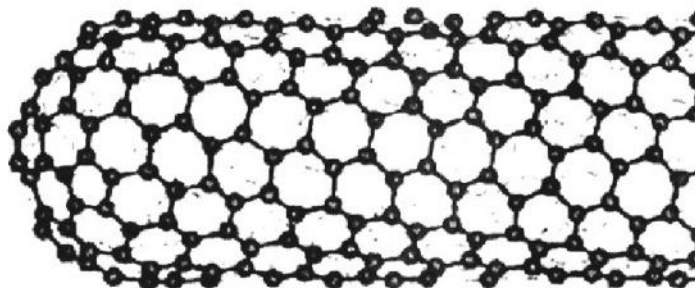


Рис.3.31. Хиральная углеродная нанотрубка

Двумерная структура поверхности УНТ передается вектором свертки (хиральности) C_h , который определяется уравнением:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

где a_1 и a_2 – единичные векторы гексагональной сетки; n и m – целые числа (хиральные индексы). Обозначения индексов иллюстрирует рис.3.32.

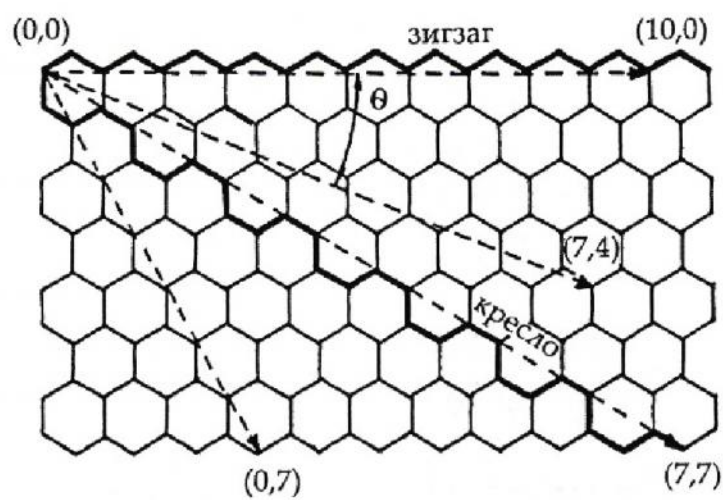


Рис.3.32. Индексы и векторы для обозначения однослойных углеродных нанотрубок

Индексы n и m однозначно связаны с диаметром нанотрубки d :

$$d = (a / \pi) [3(n^2 + m^2 + mn)]^{0,5},$$

в котором a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (0,1421 нм), и хиральным углом θ (характеризует отклонение от конфигурации зигзага и меняется в пределах от 0 до 30°):

$$\theta = \arctg \left[-\sqrt{3}m / (2n + m) \right] \text{ или } \theta = \arctg \left[-\sqrt{3}n / (2m + n) \right] .$$

Ахиральные УНТ типа кресла имеют индексы (n,n) и $\theta = 30^\circ$, типа зигзага – $(n,0)$ или, что полностью эквивалентно, $(0, m)$ и $\theta = 0^\circ$, хиральные УНТ – (n,m) , $0 > m > 30^\circ$.

Радиус УНТ $(n, 0)$ определяется уравнением $r = 0,0392n$ нм, радиус УНТ (n, n) – уравнением $r = 0,0678n$ нм.

Используя эти уравнения, можно определить значения диаметра УНТ:

(n, m)	(3,3)	(6,0)	(5,5)	(10,0)	(10,10)	(15,0)	(15,15)
d , нм	0,4068	0,4704	0,6780	0,7830	1,356	1,176	2,034

Наименьший и наибольший диаметры ОУНТ составляют соответственно около 0,3 и 5 нм. Самая тонкая ОУНТ имеет скорее всего конфигурацию кресла и может существовать только внутри МУНТ. Трубки с различным строением могут иметь близкие значения диаметра.

Измерение диаметра и хирального угла проводят с помощью туннельных и просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения.

Синтезированные обычными методами ОУНТ являются закрытыми и по меньшей мере на одном конце содержат «шапочку». «Шапочки» могут иметь сферическую, коническую или более сложную форму. Сферические «шапочки» представляют собой как бы разрезанные пополам молекулы фуллеренов с пятиугольными циклами, не соприкасающимися друг с другом. Так, УНТ (10,10) могут иметь «шапочки» из половинок C_{240} .

Диаметр 0,5 нм соответствует молекуле фуллерена C_{36} , диаметр 0,4 нм – молекуле наименьшего фуллерена C_{20} . Очевидно, что ОУНТ диаметром ~0,3 нм либо не имеют «шапочек», либо оканчиваются коническими «шапочками».

Поскольку сферические «шапочки» у ОУНТ являются скорее исключением, чем правилом, было бы некорректным называть все ОУНТ продолговатыми фуллеренами.

Конические «шапочки» образуются при введении того или иного числа пятиугольных циклов в сетку из шестиугольников. Угол конусности определяется числом введенных пятиугольников (см. введение).

Двухслойные УНТ (ДУНТ) также относятся к числу Устойчивых нитевидных образований. Они образуют значительно больше структурных вариантов и могут быть подразделены на четыре основных типа: зигзаг@зигзаг, кресло@кресло, зигзаг@кресло и кресло@зигзаг. По расчетам, радиусы трубок первых двух типов определяются выражениями:

$$r_{\text{zigzag}} = 0,173n_{\text{кресло}} + 0,878 \text{ нм}$$

$$r_{\text{кресло}} = 0,0578n_{\text{zigzag}} + 0,507 \text{ нм.}$$

Предполагается, что внешние слои ДУНТ представлены преимущественно полупроводниковыми трубками, а внутренние – металлическими или полупроводниковыми.

Строение МУНТ более разнообразно: они могут быть составлены из коаксиальных цилиндров («русская матрешка»), иметь вид рулонов или «папье-маше» (рис.3.33). В любом случае межслоевое расстояние (ван-дер-ваальсова щель) в МУНТ близко к расстоянию между слоями графита (0,34 нм), а у дефектных МУНТ может достигать 0,4 – 0,5 нм. В этом отношении МУНТ напоминают фуллерены с луковичной структурой. Число слоев МУНТ может достигать нескольких десятков. Межслоевое расстояние в бездефектных МУНТ зависит от диаметра трубок D и уменьшается с ростом D от 0,39 до 0,34 нм, подчиняясь уравнению:

$$d_{002} = 0,344 + 0,1e^{-D/2} .$$

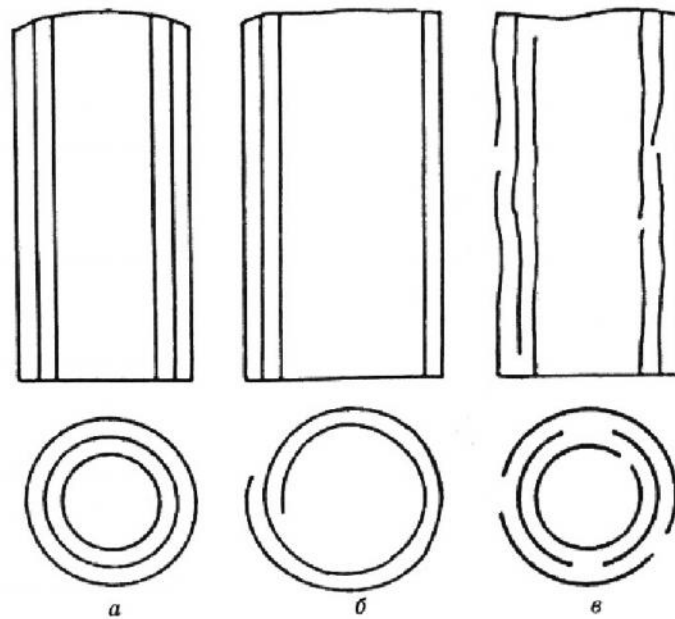


Рис.3.33. Схема строения основных типов многослойных углеродных нанотрубок:
а – «русская матрешка»; б – рулон; в – «папье-маше»

Эффект наиболее выражен при $D < 10$ нм и хорошо прослеживается также на ДУНТ (см. также рис.3.10). Повышение давления до 8 – 10 ГПа приводит к линейному уменьшению величины d_{002} .

Отдельные УНТ, составляющие одну МУНТ, обычно отличаются по хиральности, иначе было бы трудно выдержать одинаковой величины межслоевого расстояния.

Как правило, МУНТ также являются закрытыми и на конце имеют «шапочки». Форма «шапочек» здесь более сложная, чем у ОУНТ, и может напоминать ростверк белемнита («чертова пальца»), как показано на рис.3.34.

Расчеты показывают, что МУНТ, содержащие вставленные одна в другую трубки с разным характером проводимости, стабильны. Это открывает еще одну возможность создания нанометровых электронных устройств.

Внутренние трубки могут перемещаться внутри внешних. Сопротивление скольжению внутренней УНТ диаметром 5 нм, вытягиваемой из раскрытой внешней УНТ, не зависит от их взаимного расположения, постоянно на всем пути скольжения и близко к ~ 4 нН.

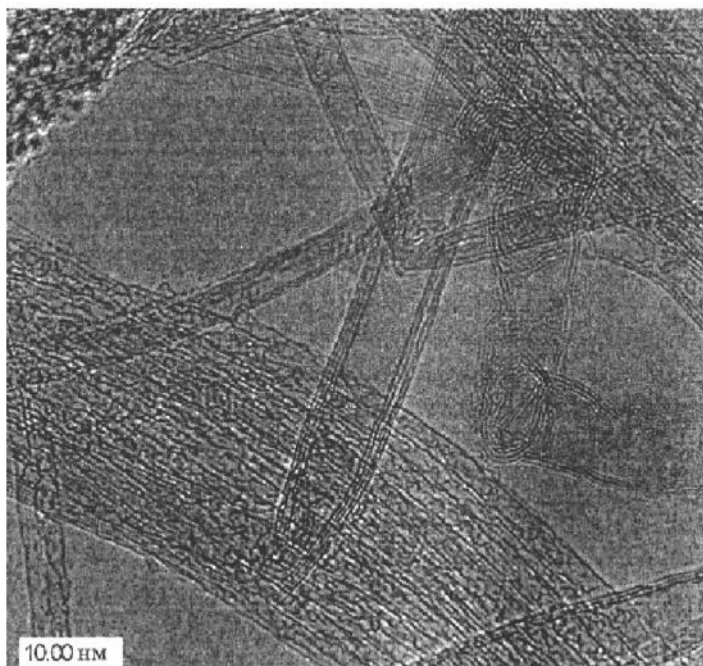


Рис.3.34. «Шапочка» типа «чертова пальца». Синтез проведен в РХТУ им. Д.И. Менделеева (Д.А. Гришин, Ю.В. Гаврилов)

Переходной формой между ОУНТ и МУНТ являются ДУНТ. Их геометрию можно передать индексами $(n,m)_{\text{внут}} @ (n,m)_{\text{внеш}}$. Внешний диаметр ДУНТ варьирует от 1,8 до 7,1 нм с преобладанием трубок диаметром $4,5 \pm 0,5$ нм. От большинства ОУНТ они отличаются увеличенным внутренним диаметром (от 1 до 6 нм).

Удельная поверхность внешней стороны индивидуальных ДУНТ, рассчитанная при предположении, что межслоевое расстояние равно 0,34 нм, меняется от $\sim 800 \text{ м}^2/\text{г}$ при внешнем диаметре 2 нм до $\sim 700 \text{ м}^2/\text{г}$ при диаметре 6 нм и $\sim 680 \text{ м}^2/\text{г}$ при диаметре 10 нм (рис.3.35). Еще более резко падает суммарная удельная поверхность (внешней и внутренней сторон) МУНТ, которая для десятислойных УНТ на порядок меньше, чем для ОУНТ. Все эти величины получены расчетным путем и могут меняться в обе стороны в зависимости от количества и размеров сростков НТ, а также от дефектности УНТ. Для УНВ удельная поверхность близка к таковой для многослойных УНТ и также сильно зависит от дефектности (характера и степени активирования).

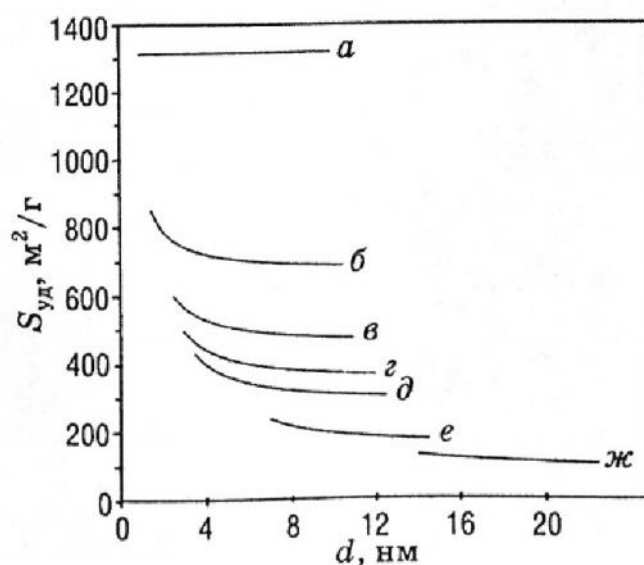


Рис.3.35. Зависимость рассчитанной удельной поверхности углеродных нанотрубок от числа слоев и диаметра: *a* – 1; *б* – 2; *в* – 3; *г* – 4; *д* – 5; *е* – 10; *ж* – 20

Доля поверхностных атомов С с ростом числа слоев УНТ заметно уменьшается: для ДУНТ она равна 66,7%, для десятислойных УНТ – всего 18,2% (рис.3.36).

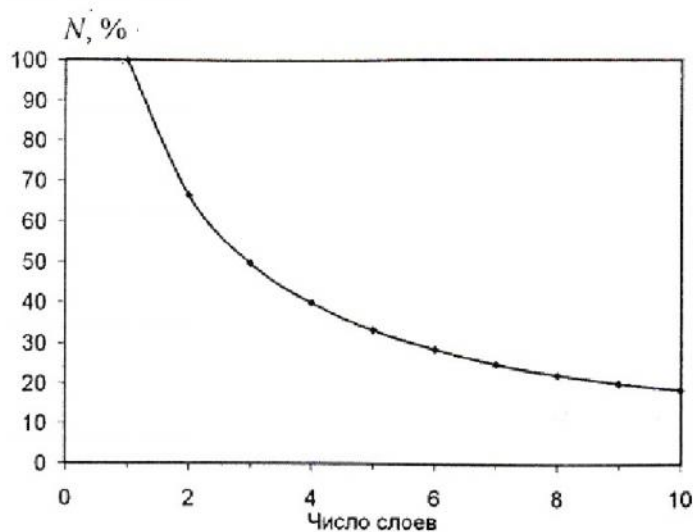


Рис.3.36. Доля поверхностных атомов С в зависимости от числа слоев углеродных нанотрубок

В 1994 г. сначала расчетным, а затем и экспериментальным путем было показано существование углеродных наноконусов (нановоронок). Пятью годами позже были получены нанорожки, которые представляют собой конические или цилиндрикоконические частицы. Кончик типичных нанорожек показан на рис.3.37. Средний угол конусности нанорожек близок к 20° .

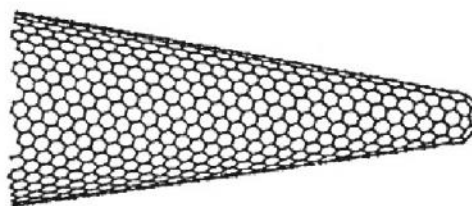


Рис.3.37. Кончик нанорожек

Углеродные нанорожки, в отличие от ОУНТ, получают лазерным методом без катализаторов с выходом более 90% и не нуждаются в очистке.

Дефекты углеродных нанотрубок. В УНТ отмечено три класса дефектов:

- топологические;
- связанные с регибридизацией;
- и связанные с ненасыщенными связями.

Первые из них возникают при введении в стенки УНТ 5-или 7-членных циклов вместо 6-членных. Часто наблюдается появление спаренных 5- и 7-членных циклов, что ведет к изменению диаметра, искривлению и изгибу УНТ. Сдвоенные дефекты типа 5-7 и 7-5 называют *дефектами Стоуна-Уэльса*. Считается, что во многих процессах синтеза УНТ возникновение таких дефектов является неизбежным из-за высоких скоростей образования трубок, а концентрация дефектов составляет несколько атомных процентов.

Образование изогнутых, разветвленных, кольцеобразных, змеевидных, спиральных ОУНТ, а также трубок переменного диаметра (сочлененных УНТ с различными индексами) может происходить только при наличии топологических дефектов. Конические частицы также образуются вследствие внедрения топологических дефектов, в частности пятиугольников.

Дефекты других классов проявляются в появлении вакансий, замещенных атомов углерода, дислокаций и др., они могут быть точечными и протяженными (рис.3.38). Концентрация атомов углерода, замещенных атомами других элементов, обычно редко превышает доли процента. Концентрация вакансий, судя по данным ЭПР-спектроскопии, тоже чаще всего невелика и находится на уровне $10^{-4}\%$. Дислокации возникают при образовании структур типа рулона или «папье-маше» и изменении числа слоев цилиндрических МУНТ. Дефектами можно считать и атомы С, к которым привиты функциональные группы. Дефекты возникают при облучении электронами.

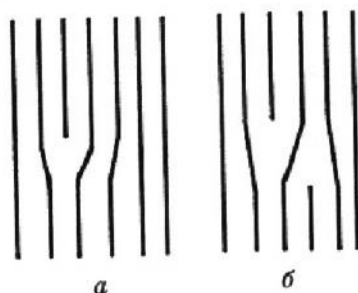


Рис.3.38. Типы дислокаций в стенках углеродных нанотрубок, как они выглядят на электронно-микроскопических снимках высокого разрешения: *а* – с уменьшением числа слоев; *б* – с сохранением числа слоев

Чем выше температура синтеза, тем, как правило, меньше дефектность УНТ. Топологические дефекты могут «залечиваться» при нагревании УНТ до 2500 °С и выше в инертной среде.

Углеродные НТ (ОУНТ и МУНТ с небольшим числом слоев) склонны к образованию *сростков*, содержащих от нескольких единиц до нескольких сотен УНТ (рис.3.39 и 3.40). Отдельные УНТ в сростках довольно прочно удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами, образуя двумерную кристаллическую решетку. Эти межмолекулярные силы, как предполагается значительным большинством авторов публикаций (но некоторыми отвергается), основаны на механизме π - π -взаимодействия. Вероятно также электростатическое взаимодействие. Поскольку на примыкающих друг к другу УНТ могут быть по меньшей мере тысячи центров такого взаимодействия, межмолекулярные силы здесь вносят более значительный вклад, чем, например, у двух относительно небольших молекул углеводородов.

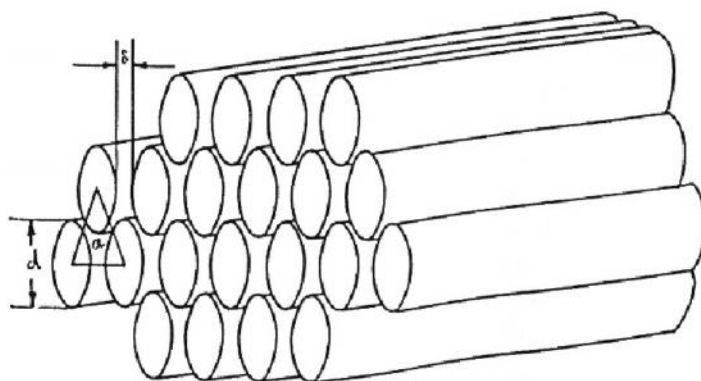


Рис.3.39. Идеализированная схема строения сростков однослойных углеродных нанотрубок

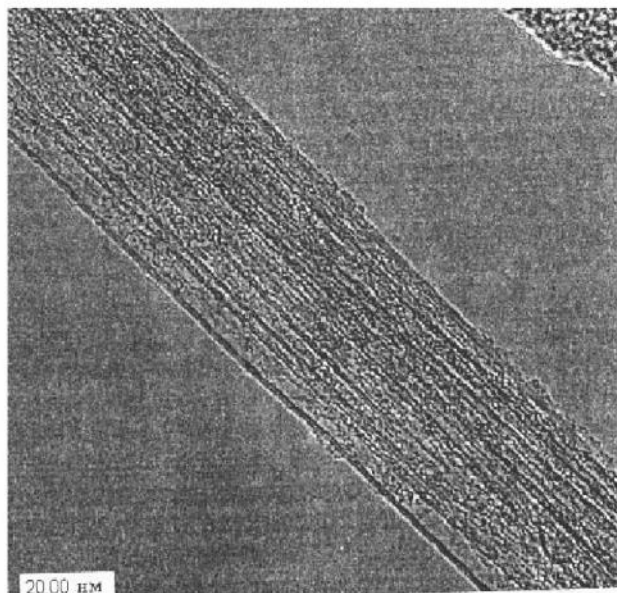


Рис.3.40. Сростки двух- и трехслойных углеродных нанотрубок. Синтез проведен в РХТУ им. Д.И. Менделеева (Д.А. Гришин Ю.В. Гаврилов)

Ван-дер-ваальсовы силы являются слабыми: энергия связи не превышает 5 кДж/моль. В случае ОУНТ, у которых отношение длины к диаметру может достигать $10^4 \div 10^5$, энергия ван-дер-ваальсова связывания составляет 500 эВ на каждый микрон контакта трубка-трубка. По другим данным, для ОУНТ (10,10) она равна даже 950 эВ. Вместе с тем сопротивление скольжению трубок относительно друг друга вдоль оси сростка гораздо меньше, чем у спутанных молекул линейных полимеров.

Постоянная гексагональной (треугольной) решетки сростков равна стороне треугольника и определяется выражением $a_0 = d + \delta$, где d – диаметр отдельных УНТ; δ – минимальное межтрубное расстояние. Величина δ (~0,31 нм) у УНТ малого диаметра заметно ниже межслоевого расстояния в кристаллах графита (0,335 нм) из-за искривленного характера поверхности УНТ и приближается к расстоянию в графите по мере увеличения диаметра УНТ.

Величина постоянной решетки сростков УНТ (10,10) равна 1,678 нм, их плотность – 1,33 г/см³; у сростков (17,0) эти величины составляют соответственно 1,652 нм и 1,34 г/см³, а у сростков (12,6) – 1,652 нм и 1,40 г/см³. Свойства близких по диаметру УНТ (около 1,07 нм) различаются, но незначительно. Постоянная решетки ОУНТ диаметром 1,1 нм равна 1,42 нм.

Постоянная решетки меняется при изменении температуры. С повышением температуры от комнатной до 673 К межатомное расстояние в графеновой сетке уменьшается (только благодаря этому диаметр УНТ должен стать меньше на 0,2%), с дальнейшим ростом увеличивается. Однако благодаря действию дополнительных факторов общий коэффициент термического расширения в интервале температур 290 – 1600 К сростков УНТ отрицателен.

При возрастании гидростатического давления сростки ОУНТ сжимаются, а составляющие их трубки изменяют свою форму.

Модуль изгиба сростков УНТ (величина его для однородных стержней совпадает с модулем Юнга) уменьшается с увеличением диаметра сростка. Это связано с тем, что трубки в сростках могут смещаться относительно друг друга, проскальзывая вдоль своих осей, но сохраняя структуру сростков. Подобное наблюдается и у макроскопических волокон, образованных УНТ. Облучение электронами или ионами определенной энергии инициирует «сшивание» отдельных УНТ в сростках и повышение механических свойств сростков. Высокие дозы облучения вызывают аморфизацию индивидуальных УНТ, но упрочняют сростки.

Сростки могут образовываться как непосредственно при синтезе, так и при дальнейших операциях с УНТ (очистка, разделение и др.). При этом диаметр сростков может меняться. Кроме того, переведенные в коллоидный раствор с помощью диметилформамида ОУНТ при фильтрации образуют довольно однородные по диаметру агрегаты, которые в сканирующем микроскопе выглядят как вареные спагетти.

Обычно ОУНТ в сростках параллельны друг другу, но могут быть и согласованно закрученными относительно оси сростка.

Расчеты показывают, что сростки с трубками, оси которых параллельны оси сростка, устойчивы, если они невелики по размеру. Сравнительно большие сростки всегда содержат закрученные трубки. Равновесный угол закручивания зависит от

диаметра сростка (числа трубок в сростке) и для НТ диаметром 7,0 нм изменяется от 0 град./нм при диаметре сростка 84 нм до 2,5 град./нм при диаметре сростка 108 нм. Увеличение диаметра индивидуальных НТ в сростке повышает значения граничной толщины и увеличивает диапазон диаметров, в которых закрученные сростки устойчивы. Превышение размеров сростка сверх граничных приводит к отщеплению от «толстого» сростка «тонких» вторичных сростков.

Сростки могут быть цилиндрическими и лентообразными. Диаметр цилиндрических сростков обычно находится в пределах от 10 до 20 нм, однако может существенно отличаться от этих значений. Длина сростков превышает длину самих УНТ и достигает десятков и сотен микрон, а в отдельных случаях - миллиметров и сантиметров. В то же время сростки неоднородны и состоят из вытянутых зерен (кристаллитов) размером от 10 до 100 нм. Типичное отношение ширины и высоты лентообразных сростков, получаемых лазерно-термическим методом, составляет около 3, хотя может достигать 20.

«Первичные» сростки с правильной укладкой отдельных УНТ часто объединяются в более крупные нити: из дисперсий в полярных растворителях выделены «суперсростки» диаметром 0,4 – 1,0 мкм, у которых большая часть осей УНТ ориентирована параллельно с отклонениями лишь до 10°. При фильтрации коллоидных дисперсий ОУНТ в магнитном поле выделены ленты из сростков шириной в сотни микрон.

«Пропуски» в двумерной треугольной кристаллической решетке сростков УНТ – тоже дефекты.

При определенных условиях сростки самопроизвольно замыкаются в кольца, не являющиеся правильными (бесшовными) «бубликами». Диаметр таких колец составляет 250 – 550 нм, толщина сростков в кольцах – обычно 5 – 15 нм.

Группе ученых из Швейцарии и Англии удалось синтезировать ОУНТ в виде стержневидных монокристаллов диаметром 40-900 нм и длиной до 2 мкм (Шлиттер, 2001). Каждый такой стержень содержал бездефектные трубки одного диаметра, хотя в разных стержнях диаметр менялся от 1,4 до 2,3 нм.

Синтез вели послойным напылением Ni и C₆₀ (толщина слоя 10 – 20 нм) в виде «столбика монет» через отверстие диаметром 300 нм и последующим отжигом столбика в глубоком вакууме при 950 °С.

Можно говорить о первичной (собственно ОУНТ), вторичной (сростки ОУНТ с двумерной гексагональной или треугольной кристаллической решеткой) и третичной (нити, ленты и кольца из сростков) структуре УНТ. При этом чем сложнее структура сростков, тем она менее упорядочена.

О том, что связывание в сростки протекает после образования самих УНТ, свидетельствует строение некоторых сростков: УНТ большего диаметра, у которых слабее проявляются силы Ван-дер-Ваальса, часто сосредоточиваются на периферии сростка. В то же время ван-дер-ваальсовы силы настолько велики, что разделение сростков механическим путем затруднительно; для этого требуется либо функционализация УНТ, либо действие расклинивающих поверхностно-активных веществ или обволакивающих трубки линейных полимеров.

Образование сростков отмечено для ДУНТ. Здесь также происходит концентрирование УНТ большего диаметра на периферии сростков, однако наблюдались небольшие сростки с УНТ одинакового диаметра и одинаковой хиральности.

Хотя сростки, содержащие только трех- или только четырехслойные УНТ, не выделены, они также могут существовать, во всяком случае УНТ такого строения входят в состав «смешанных» сростков, образованных преимущественно ДУНТ.

3.10. Морфологические формы нитевидных углеродных наночастиц

Открытие фуллеренов позволило по-новому взглянуть на углеродные нитевидные наночастицы и как бы заново их открыть. Заслуга Иидзимы состоит прежде всего в том, что он связал строение ОУНТ не только с графитом, но и с фуллеренами. Однако первые представления об УНТ как об удлинённых фуллеренах вскоре были оставлены из-за широчайшего многообразия их морфологических форм.

«Архитектура» УНВ весьма разнообразна (рис.3.41). Графеновые слои в них могут быть расположены перпендикулярно оси волокна или под углом к ней («елочная структура», «рыбья кость»). Типичная бамбукообразная структура, представляющая собой полые трубки с периодическими внутренними перегородками, изображена на рис.3.41,б.

Одной из форм нитевидных углеродных наночастиц, полученных при испарении графита под высоким давлением газа, являются УНВ со сферическими фрагментами (Бланк, 2000). Схематически эти многослойные УНВ показаны на рис.3.41, е.

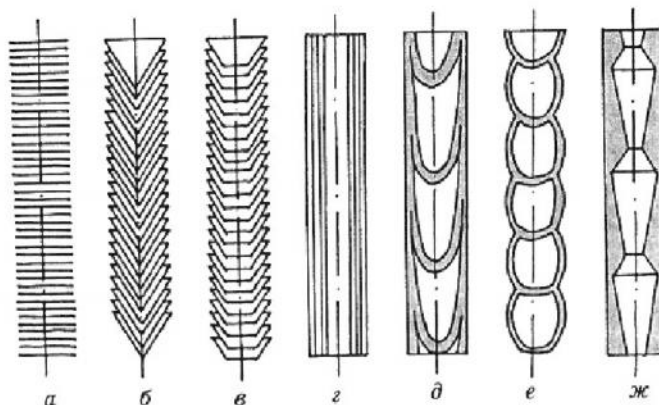


Рис.3.41. Морфологические разновидности углеродных нанотрубок и нановолокон: а – нановолокно «столбик монет»; б – нановолокно «елочной структуры» (стопка конусов, «рыбья кость»); в – нанотрубка «стопка чашек» («ламповые абажуры»); г – нанотрубка «русская матрешка»; д – бамбукообразное нановолокно; е – нановолокно со сферическими секциями; ж – нановолокно с полиэдрическими секциями

Известны переходные структуры (вставленные друг в друга усеченные конусы или несколько более сложные тела, так называемые «ламповые абажуры»), булавообразные УНВ, а также аморфные УНВ. Последние проявляют повышенную адсорбционную способность, легче диспергируются в полимерах и образуют более устойчивые дисперсии. Отдельную нишу занимают углеродные нановоронки или наноконусы (нанорожки), которые также могут быть одно- или многослойными.

Своеобразную структуру имеют нитевидные структуры «скелетного» типа, полученные при отжиге смеси графита и нитрида бора после шарового помола.

Описаны многочисленные структуры второго и третьего порядков, образованные из первичных УНТ и УНВ: сростки (жгуты), кольца из сростков, агломераты из отдельных УНТ или их сростков, H-, T-, Y-образные, ленточные, спиральные, древовидные, спрутообразные, бусообразные и др. (рис.3.42). Образование углеродных микро- и наночастиц спиральной формы было замечено еще в 1950-х годах, их получали из CO , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_6 , C_4H_8 . К материалам макромасштабных размеров относятся уже упомянутые волокна и нанобумага из УНТ.

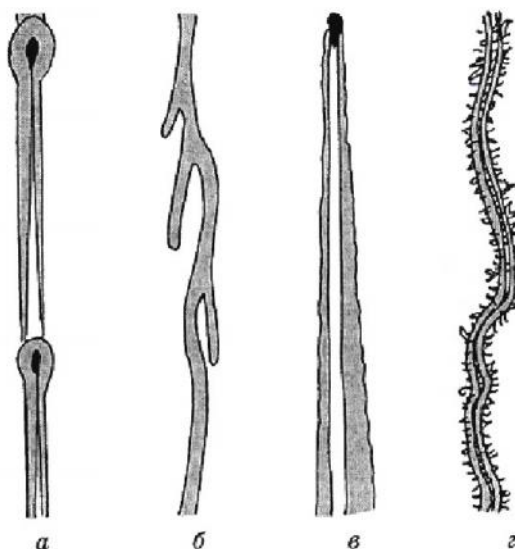


Рис.3.42. Морфологические разновидности второго порядка углеродных нанотрубок и нановолокон: а – булавообразные нановолокна с периодическим изменением толщины стенок; б – разветвленные нановолокна; в – нанотрубки, покрытые слоем аморфного углерода; г – нановолокна, покрытые графитовыми чешуйками

Различные по форме УНТ и УНВ отличаются по устойчивости. Так, Y-образные трубки при нагревании выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ коалесцируют: расходящиеся ветви «сшиваются».

Насколько многообразна морфология и структура нитевидных углеродных наноматериалов, можно судить по данным, приведенным в табл.3.1. Следует иметь в виду, что таблица содержит далеко не все известные сегодня разновидности (не учтены, например, многослойные конические образования, «нанопипетки», «наноколокольчики», имеющие один открытый конец, а также такие третичные образования, как «птичье гнездо», «открытая сетка», «чесаная пряжа» и др.). Известны нитевидные частицы, внутренние стенки которых имеют упорядоченный характер, а внешние слои состоят из аморфного углерода. Подавляющая часть разновидностей получена пиролитическим методом.

Таблица 3.1

Некоторые морфологические виды нитевидных углеродных наночастиц

Порядок структуры	Вид частицы			
	ОУНТ	Однослойные наноконусы	МУНТ	УНВ
Первичные	Ахиральные: «кресло», «зигзаг», хиральные, полигонизир, сплюсненные	Нанорожки	«Русская матрешка», рулон, «папье-маше»	«Стопка монет», бамбукообразные, «рыбья кость», бусообразные, булавообразные, змеевидные, спиральные, «ламповые стекла», аморфные
Вторичные	Упорядоченные сростки, разветвленные, сочлененные, нанобумага	Сростки: типа «почки», «цветка хризантемы»	Упорядоченные сростки, разветвленные, сочлененные, древовидные, спрутообразные, «трубка в трубке», нанобумага, гранулы	Ленты, двойные спирали, нанобумага, «рыбья чешуя», «клубок червей», «вареные спагетти», гранулы
Третичные	Жгуты, кольца и нанобумага из упорядоченных сростков и других вторичных частиц «баки-жемчуг»		Жгуты, кольца и нанобумага из упорядоченных сростков и других вторичных частиц	Нанобумага из вторичных частиц

К УНТ и УНВ близки углеродные волокна, получаемые из газовой фазы, хотя японские исследователи предпочитают выделять их в отдельную группу углеродных нитевидных материалов.

Ко вторичным УНТ можно отнести ОУНТ и МУНТ, покрытые слоем аморфного углерода.

Кольца (торы, «бублики») из сростков ОУНТ имеют диаметр около 270 нм, а из МУНТ – около 500 нм. Своим происхождением при ультразвуковом диспергировании они обязаны ван-дер-ваальсовым силам, но механизм образования

может быть различным. Кольца довольно устойчивы к действию химических реагентов и механическим воздействиям.

Сечение УНТ в сростках может отличаться от цилиндрического. Полигонизация трубок наблюдается при приложении внешнего давления в сростках МУНТ (рис.3.43), а также в трубках, полученных в каналах пористого оксида алюминия.

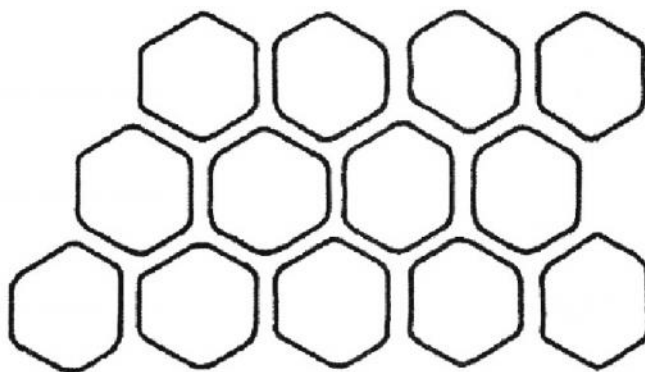


Рис.3.43. Полигонизация нанотрубок в сростках

Спиральные УНТ представляют собой регулярные структуры с диаметром и шагом винта от 10 нм до 1 мкм. Они полигонизированы, закручены вправо и влево и состоят из коротких линейных сегментов. Образование спиралей связано с периодическим внедрением пар дефектов.

Одной из вероятных причин регулярного распределения этих пар может быть различная активность двух сторон (граней) частицы катализатора, что приводит к разной скорости роста двух участков свернутых графеновых сеток.

«Баки-жемчуг» – материал, состоящий из ОУНТ и представляющий собой гранулы диаметром 2 – 4 мм с насыпной плотностью, в 40 раз превышающей насыпную плотность других форм ОУНТ.

Гидротермальным методом были получены МУНТ и УНВ диаметром 50 – 200 нм с графеновыми слоями, расположенными под углом $4 \div 8^\circ$ к оси частицы. Они имеют своеобразное строение типа свернутого бумажного кулечка (рис.3.44).

Синтезированы МУНТ, содержащие во внутренней полости ОУНТ с диаметром, в несколько раз меньшим диаметра внутренней полости МУНТ. Получены также МУНТ, содержащие углеродные нанопроволоки – длинные углеродные цепочки.

Морфология и структура УНТ могут меняться под действием внешних условий. Так, отжиг аморфных УНТ диаметром 10 – 60 нм в инертной среде при 1700 – 2000 °С приводит к их кристаллизации с образованием графеновых слоев. Процесс протекает в две стадии (рис.3.45): на первой образуются небольшие графитовые кристаллиты, а на второй кристаллиты реориентируются, укрупняются и образуют частично упорядоченную трехмерную структуру, подобную турбостратическому графиту.

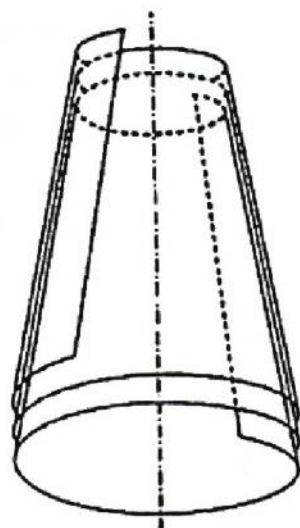


Рис.3.44. Углеродная наночастица с морфологией «свернутый кулек»

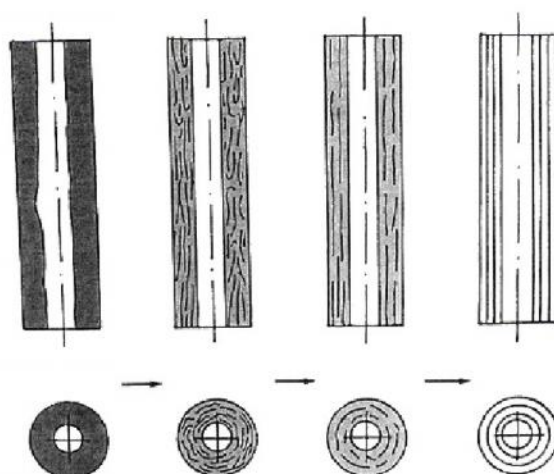


Рис.3.45. Изменение строения при отжиге аморфных углеродных нанотрубок.
Стрелка показывает направление повышения температуры

Высокотемпературный отжиг УНВ, имеющих структуру вложенных друг в друга конусов или вложенных усеченных конусов, приводит к образованию МУНТ с цилиндрическими стенками. На промежуточной стадии образуется структура, имеющая внешние цилиндрические стенки и внутренние слои с цилиндрическим расположением графенов (рис.3.46).

На определенных стадиях отжига УНВ происходит образование петель между соседними кромками слоев как внутри, так и снаружи УНВ (рис.3.47).

Увеличение диаметра ОУНТ при отжиге, наблюдаемое экспериментально (рис.3.48), происходит при относительно низких температурах и может быть связано с механизмом «застежки-молнии». Этот механизм «сплавления» двух ОУНТ основан на обобщенном механизме Стоуна-Уэльса.

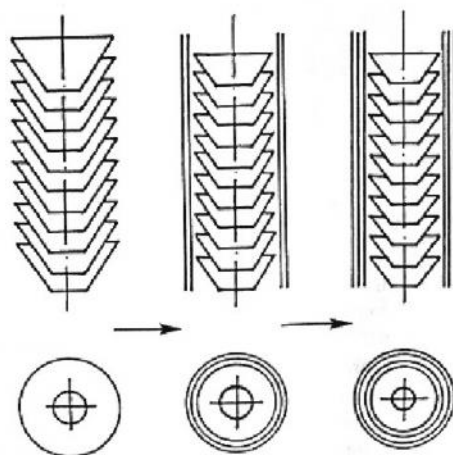


Рис.3.46. Образование цилиндрических графеновых слоев при отжиге углеродных нановолокон со структурой «стопки ламповых абажуров». Стрелка показывает направление повышения температуры

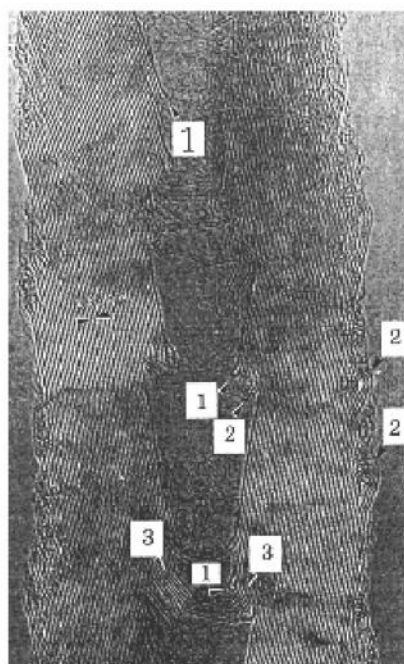


Рис.3.47. Углеродное нановолокно после отжига в вакууме при 1400 °С и в атмосфере аргона при 2800 °С. Видны однослойные (1) и многослойные (2) петли; цифрами 3 обозначены начала одной из внутренних перемычек в канале волокна

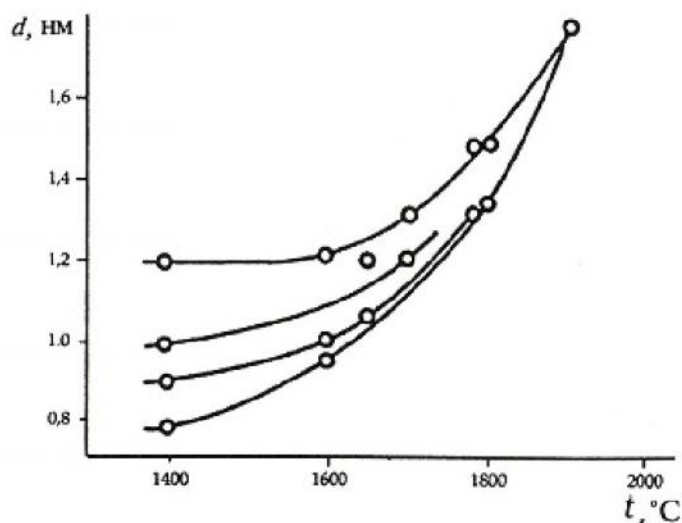


Рис.3.48. Изменение диаметра нанотрубок NiPco при отжиге (5 ч, вакуум $\sim 10^4$ Па).
При 2000 °C трубчатых структур методом КР-спектроскопии не обнаружено

Пористый углеродный материал, описанный в книге Фенелона, является также структурой третьего порядка.

В 1998 г. была обнаружена одна из интересных форм нитевидного трубчатого углерода – наностручки (Луци, Смит, 2000). Схема строения наностручка показана на рис.3.49. Молекулы C_{60} способны адсорбироваться на внешней поверхности нанотрубки, мигрировать по поверхности и заполнять ее внутреннюю полость, попадая туда через дефекты. Предполагается, что при таком механизме процесс заполнения протекает при температурах, имеющих нижнюю и верхнюю границы. Эти границы определяются соответственно необходимостью обеспечения достаточной скорости диффузии и достаточного времени пребывания на поверхности. Кроме того, есть границы диаметров УНТ. Нижняя граница диаметров при заполнении УНТ молекулами C_{60} составляет около 1,37 нм, молекулами C_{76} и C_{78} – 1,45 нм, а молекулами C_{84} – 1,54 нм.

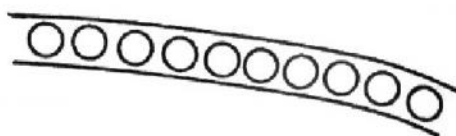


Рис.3.49. Схема строения наностручка

Расположение молекул C_{60} в полости ОУНТ может быть различным. Кроме правильных цепочек молекулы могут образовывать небольшие группы, пары и находиться в изолированном состоянии, причем группы и пары способны перемещаться внутри трубок. Облучение электронами усиливает образование пар, а продолжительное или интенсивное облучение ведет к слиянию молекул фуллеренов. Отжиг при 1200 °C приводит к полному слиянию и образованию ДУНТ, межслоевое расстояние у которых находится в диапазоне 0,35 – 0,38 нм.

Строение наностручков с молекулами C_{70} сложнее стручков с C_{60} из-за вытянутой формы молекул, которые могут по-разному ориентироваться во внутренней полости УНТ. Так, расчетным путем показано, что в ОУНТ (11,11), имеющих диаметр 1,49 нм, длинные оси C_{70} ориентированы перпендикулярно оси трубки, а в ОУНТ (10,10) с диаметром 1,36 нм – параллельно этой оси. Экспериментальные исследования подтвердили такое строение наностручков.

Синтезированы димерные наностручки $(C_{60}, C_{70})@ДУНТ$, $(C_{60}-O-C_{70})@ОУНТ$, $(N@C_{60})@ОУНТ$, а также $(Sc@C_{82})@ОУНТ$, $(Er_3N@C_{80})@ОУНТ$ и подобные им соединения.

Молекулы фуллеренов в полости нанотрубки под действием нагревания полимеризуются и сливаются (по механизму Стоуна-Уэльса), образуя сначала димеры, «нанобаллоны» C_{120} , затем более длинные «нанобаллоны» и, наконец, внутренние трубки. Температура начала полимеризации относительно невысока и составляет 1100 °С, процесс протекает с выделением тепла. В этом процессе нанотрубка выступает как *нанореактор*.

Сращивание «нанобаллонов» показывает, что механизм Стоуна-Уэльса может приводить к соединению отдельных ОУНТ по типу «голова к хвосту», а также двух ОУНТ по типу «голова к голове», хотя в экспериментах такие процессы не наблюдались.

Однослойные наноконусы, как и ОУНТ, способны образовывать сростки, хотя в некоторых работах их малая склонность к этому считается достоинством. Расчетным путем показана вероятность образования из наноконусов протяженных двумерных структур, имеющих оси симметрии пятого порядка.

К цилиндрическим однослойным наночастицам относятся нанорожки. Они имеют коническую «шапочку» с углом раскрытия конуса -19° и цилиндрическую часть диаметром 2 – 4 нм. Непосредственно после синтеза (облучение графита с помощью CO_2 -лазера при комнатной температуре) цилиндрический конец бывает закрыт, однако при окислении O_2 в мягких условиях нанорожки раскрываются.

Нанорожки могут быть не только однослойными: в определенных условиях лазерным облучением графита получают цилиндрические частицы, имеющие 3 – 6 графеновых слоев, длину 50 – 100 нм, диаметр в основании 2 – 10 нм и угол конусности около 20° .

Нанорожки образуют вторичную структуру, которая напоминает цветок хризантемы (рис.3.50). Межслоевое расстояние в сростках гораздо больше, чем у графита и сростков ОУНТ. После контролируемого окисления удельная поверхность сростков увеличивается от 300 – 400 до 1000 m^2/g , что делает сростки уникальным материалом для адсорбции газов. Объем микропор в сростках равен 0,1 мл/г, а кажущаяся плотность – 1,25 g/cm^3 , после окислительного активирования объем микропор увеличивается до 0,45 мл/г.



Рис.3.50. Сrostок нанорожек типа «цветка хризантемы»

Структурой третьего порядка можно считать гранулы, состоящие из частиц со средним диаметром около 80 нм, которые содержат «цветки хризантемы» и аморфный углерод.

Еще одна вторичная форма нанорожек – почкообразные агрегаты. Если «цветки хризантемы» образуются при атмосферном давлении, то «почки» – в потоке гелия или аргона при различных давлениях. Средний размер пор в «почках» близок к 1,0 нм.

Двухслойные УНТ также образуют сrostки. При этом небольшие по размеру сrostки состоят из ДУНТ одинакового строения.

Описаны гибридные третичные образования, содержащие одиночную наночастицу катализатора (Ni) диаметром 5 – 20 нм, окруженную плотной графеновой оболочкой и поверх оболочки – сrostком из нанорожек. Они имеют сферическую форму диаметром 50-100 нм.

По морфологии МУНТ значительно разнообразнее ОУНТ. Выделены сплюснутые по всей длине МУНТ. Измерения, проведенные на пяти образцах, показали, что ширина таких трубок составляет 20 – 22 нм, высота – от 4 до 6 нм, а ширина внутренней полости – от 15 до 16 нм. Теоретическими расчетами установлено, что для наблюдаемых размеров полностью сплюснутые трубки энергетически устойчивее цилиндрических. Образование сrostков с параллельной укладкой отдельных МУНТ менее характерно, чем для ОУНТ и ДУНТ, зато разветвленные структуры весьма разнообразны. Распространенными структурами третьего порядка здесь являются гранулы из спутанных нанотрубок, размер таких гранул может достигать 2 – 3 мкм.

МУНТ с коническим расположением графеновых слоев и полостью в центре («ламповые абажуры») следует отличать от УНВ, построенных из конусов и не имеющих центральной полости («елочная структура», «рыбий скелет»). Строение МУНТ типа «ламповых абажуров» может быть охарактеризовано тремя параметрами: внешним радиусом, радиусом внутренней полости и углом между графеновыми слоями и осью трубки. На промежуточных стадиях высокотемпературного отжига таких МУНТ образуются структуры из вложенных друг в друга усеченных конусов, «стопка» которых находится внутри трубки.

Разветвление МУНТ может происходить с образованием не только двумерных, но и трехмерных структур.

Пиролизом CH_4 в смеси с H_2 (объемное отношение 1:4) на катализаторе Co-MgO при 1000°C получены древовидные частицы со «стволом» диаметром $30 \div 40$ нм и более тонкими «ветвями». Предполагается, что такие частицы лучше подходят для создания композитов, чем обычные МУНТ.

Строение сростков МУНТ, полученных пиролизом смеси CH_4 (5%)- H_2 с помощью горячей проволоки на Ni-Mo -катализаторе и названных «кедровый лес», показано на рис.3.51. При замещении части атомов C атомами N получены структуры типа «кактус» с «колючками» на внешней поверхности.

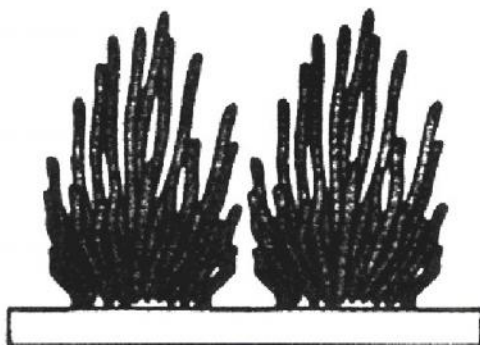


Рис.3.51. Структура типа «кедровый лес»

Морфология МУНТ заметно изменяется при некоторых видах механического воздействия. Так, длительный помол в шаровых мельницах вызывает укорочение, искривление и раскрытие трубок (удаление «шапочек»), что приводит к увеличению удельной поверхности и сорбционной емкости по газам. Внешние слои МУНТ могут отшелушиваться, а размер агрегатов уменьшаться.

3.11. Физические свойства углеродных нанотрубок

Механические и термические свойства идеальных ОУНТ являются выдающимися и определяются несколькими факторами:

- необычно высокой прочностью sp^2 -связей C-C ;
- рекордно большой плотностью упаковки атомов в графенах;
- отсутствием или малой плотностью дефектов структуры (именно наличие неизбежно образующихся дефектов делает реальную прочность, например, стали в 50-100 раз ниже рассчитанной теоретически для бездефектного материала).

По механическим свойствам нанотрубки превосходят большинство других материалов. Модуль Юнга (модуль упругости) ОУНТ зависит от их диаметра, хиральности и дефектности и достигает 1,25 ТПа; для трубок (10,10) измеренная и рассчитанная величина близка к 640 ГПа. У сростков ОУНТ модуль Юнга может быть значительно ниже (при диаметре сростков от 15 до 20 нм всего около 100 ГПа).

Сростки ОУНТ имеют предел прочности при растяжении 15 – 52 ГПа (что соответствует деформации при растяжении до 5,3%), МУНТ - от 11 до 63 ГПа (12%). Растяжение может сопровождаться образованием дефектов Стоуна-Уэльса, во всяком случае при деформации на 4% энергетический барьер для образования таких дефектов снижается от 10,4 до 7,6 эВ, а при деформации на 11% - до 4,1 эВ.

Расчеты для МУНТ показали, что модуль Юнга достигает значения 1,8 ТПа, измеренная величина составляет около 1,3 ТПа (у обычных углеродных волокон она близка к 800 ГПа) (Треси, 1996).

Слабое взаимодействие между трубками в сростках определяет низкое значение модуля сдвига, который близок к характерному для графита. Облучение электронами, вызывающее образование поперечных связей между отдельными УНТ в сростках, резко повышает модуль сдвига и некоторые другие механические характеристики (модуль изгиба сростков увеличивается в 30 раз).

При определении некоторых физических свойств необходимо принимать то или иное значение толщины стенок ОНТ, что представляет немалые трудности.

Наиболее вероятное значение толщины, рекомендованное в 2003 г., близко к 0,06 нм (составляет 0,0617 нм, или 43,8% теоретического диаметра атома С). Если это так, то значение модуля Юнга, вычисленное при предположении, что толщина составляет 0,34 нм, должно быть значительно больше.

Объемная сжимаемость ОУНТ довольно велика и составляет $0,024 \text{ ГПа}^{-1}$. При сжатии ОУНТ в сростках полигонизируются или сплющиваются, но при снятии нагрузки восстанавливают свою форму. Отношение длинной и короткой диагоналей в сечении ОУНТ меняется от 0,991 при нулевом давлении до 0,982 при давлении 1,5 ГПа. Существует определенное критическое давление, при котором происходит структурный фазовый переход. Это давление для ОУНТ (10,10) составляет $\sim 2,1 \text{ ГПа}$. Характер изменений геометрии показан на рис.3.52.

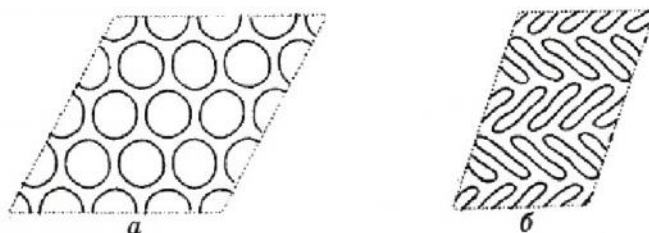


Рис.3.52. Изменение геометрии однослойных углеродных нанотрубок под давлением:

а – $P = 0,1 \text{ ГПа}$; $T = 298 \text{ К}$; *б* – $P = 3 \text{ ГПа}$, $T = 298 \text{ К}$

Величина критического давления зависит от диаметра ОУНТ и увеличивается с уменьшением диаметра (рис.3.53). Поведение ОУНТ с относительно большим диаметром несколько отличается от поведения малых ОУНТ: уже при обычном давлении они или полигонизированы, или даже частично сплющены.

Сростки наностручков при нагревании под давлением превращаются в гексагональный алмаз. Заметные изменения происходят при увеличении гидростатического давления и у МУНТ.

Изменение формы отдельных УНТ в сростках меняет их электронные свойства.

Нити диаметром 3 – 20 нм и длиной – 10 мм из упорядоченно уложенных двухслойных УНТ имеют лучшие механические свойства, чем нити из ОУНТ: их предел прочности на растяжение равен 1,2 ГПа, а модуль Юнга – 16 ГПа.

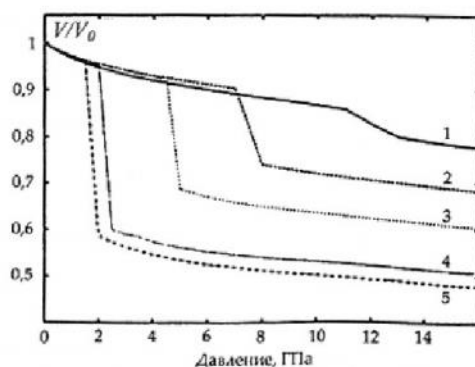


Рис.3.53. Кривые изменения объема сжатых однослойных углеродных нанотрубок при увеличении давления: 1 - нанотрубки (7,0), $d = 0,54$ нм, пороговое давление 11 ГПа; 2 - (6,6), $d = 0,8$ нм, пороговое давление 7 ГПа; 3 - (13,0), $d = 1$ нм, пороговое давление 4,5 ГПа; 4 - (10,10), $d = 1,39$ нм, пороговое давление 2 ГПа; 5 - (19,0), $d = 1,47$ нм, пороговое давление 1,5 ГПа

При изгибании УНТ также проявляют исключительную эластичность, образуют своеобразные узлы, которые способны распрямляться. Это свойство отличает НТ от большинства других материалов, имеющих сопоставимую прочность, но являющихся весьма хрупкими.

Выстроенные перпендикулярно поверхности подложки УНТ («лес») под нагрузкой вдоль осей складываются, как меха гармошки, причем предельная величина сжатия составляет 85%. При снятии нагрузки нанотрубки быстро выпрямляются и возвращаются к своей начальной длине. Лишь после сотен циклов нагружения и снятия нагрузки выпрямление происходит не до начальной длины трубок. Такое поведение делает «лес» самым упругим из известных сегодня материалов.

Экспериментально показано, что МУНТ диаметром 20 нм могут упруго изгибаться с радиусом изгиба до 80 нм.

Сравнение некоторых характеристик НТ со свойствами других материалов приведено в табл.3.2.

Таблица 3.2

Механические свойства материалов

Характеристика	Графит	Углерод- ные во- локна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3-7	300-600	300-1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200-800	500-1000	1000-5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100-400	250-500	500-2500	26
Предельное растяжение, %	10	1-3	20-40	20-40	26

Особое значение имеет то, что для УНТ характерна низкая плотность: $1,4 \text{ г/см}^3$ для ОУНТ, $1,8 \text{ г/см}^3$ для МУНТ и $1,2 \text{ г/см}^3$ для однослойных нанорожек. По удельной, отнесенной к плотности, прочности нанотрубки заметно превосходят все остальные материалы. Применение композитов с НТ позволит, как ожидается, снизить массу космических кораблей вдвое при сохранении их прочности.

Механические свойства МУНТ, как видно из данных таблицы, отличаются от свойств ОУНТ. Разрушение при растяжении МУНТ начинается с внешнего слоя. Механические свойства (в частности, модуль Юнга) МУНТ типа «ламповых абажуров» при их малой длине и малой величине угла конусности по расчетам могут превосходить таковые для ОУНТ и МУНТ с цилиндрическими стенками. При увеличении длины и угла конусности ситуация становится обратной.

Термические свойства УНТ отличаются от свойств двумерных графеновых листов и трехмерного графита, однако отличия проявляются при низких температурах, когда имеет место одномерное квантование фононной структуры (рис.3.54).

Измерения удельной теплоемкости показали слабое межтрубное взаимодействие в сростках.

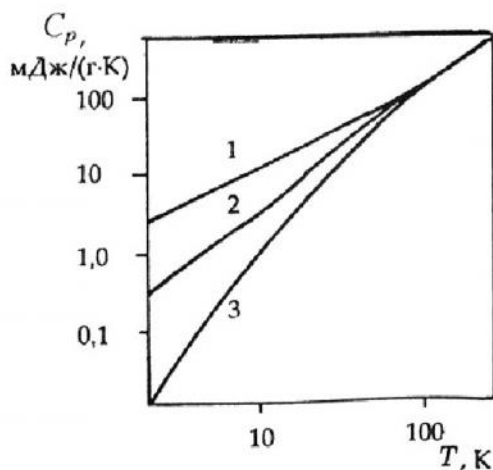


Рис.3.54. Температурная зависимость теплоемкости графена (1), углеродных нанотрубок (2) и графита (3)

3.12. Теплопроводность

Теплопроводность индивидуальных ОУНТ очень высока (Бербер, 2000). Расчетная величина коэффициента теплопроводности однослойных нанотрубок максимальна при 100 К и достигает 37 кВт/(м·К) , что близко к абсолютному максимуму, найденному для алмаза и составляющему 41 кВт/(м·К) при 104 К. При комнатной температуре теплопроводность нанотрубок ниже этих величин, но зато превышает показатели алмаза и составляет $6,6 \text{ кВт/(м·К)}$. Прямые измерения теплопроводности многослойных углеродных нанотрубок при комнатной температуре дали величину, превышающую 3 кВт/(м·К) . Эти значения соответствуют теплопроводности алмаза или превосходят ее, но отличаются тем, что проявляются лишь в направлении вдоль оси УНТ.

Поэтому если выделить макроскопический кристалл с параллельной укладкой отдельных НТ, то на ощупь одни поверхности этого кристалла будут напоминать дерево, а другие – металл.

Измеренные значения теплопроводности массивов УНТ заметно ниже рассчитанных значений и при комнатной температуре вдоль оси параллельно уложенных ОНТ превышают 200 Вт/(м·К), что сопоставимо с теплопроводностью металлов. У хаотично уложенных УНТ теплопроводность на порядок ниже. Тем не менее введение УНТ в полимеры заметно увеличивает их теплопроводность и теплостойкость. Получены композиты, содержащие УНТ и имеющие теплопроводность более 1000 Вт/(м·К).

3.13. Электропроводность

Графеновые плоскости являются полупроводниками с нулевой шириной запрещенной зоны; энергетические уровни π -электронов пересекают уровень Ферми на концах зоны Бриллюэна, создавая поверхность Ферми из шести точек. Графены имеют металлический характер при комнатной температуре, поскольку электроны могут легко переходить из валентной зоны в зону проводимости. Однако они ведут себя как полуметаллы из-за низкой электронной плотности на уровне Ферми (на три порядка ниже свойственной металлам). Сворачивание графенов в бесшовные цилиндры создает периодические граничные условия вдоль окружности, позволяя иметь ограниченное число волновых векторов в радиальном направлении (перпендикулярно оси УНТ). Если эти векторы пересекают край зоны Бриллюэна и, следовательно, поверхность Ферми, УНТ являются «металлическими».

Сворачивание двумерных графенов в квазиодномерные ОУНТ вызывает образование особенностей (сингулярностей) Ван Хофа – энергетических уровней со значительно повышенной плотностью состояний. Особенности электронного строения ОУНТ определяются тем, что электроны могут перемещаться только вдоль оси трубки, поэтому их волновые векторы ориентированы вдоль этой оси. Электронное строение УНТ определяется их хиральностью (рис.3.55). Уже первые расчеты показали, что примерно одна треть УНТ разного строения имеет металлический, в то время как остальные – полупроводниковый характер проводимости.

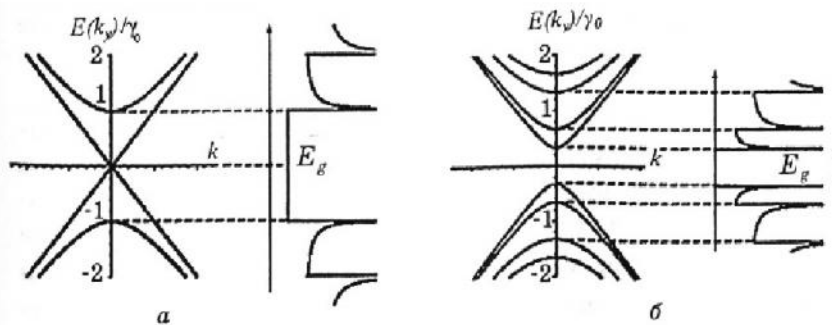


Рис.3.55. Сечение распределения энергии и соответствующей плотности состояний для металлических (а) и полупроводниковых (б) углеродных нанотрубок. E_F – уровень Ферми

«Металлические» УНТ характеризуются индексами $(n - m) = 3q$, где q – нуль или целое число. Все УНТ с конфигурацией кресла ($q = 0$; $n = m$) имеют металлический характер. У обычных металлов зависимость плотности состояний плавная, в то время как для металлических УНТ свойственно наличие ряда сингулярностей, каждый пик отвечает определенному квантовому состоянию. Ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна диаметру УНТ d и приближается по мере увеличения d к нулю (нулевое значение свойственно графиту): $E_g = 0,9/d$ (нм) эВ. Принято считать, что значения E_g находятся в пределах 0,4 – 1,0 эВ.

Уже при $d \approx 3$ нм ширина запрещенной зоны становится сопоставимой с термальной энергией при комнатной температуре.

Впервые теоретические расчеты электронных свойств УНТ были экспериментально подтверждены только в 1994 г. Однако многие предсказания еще предстоит подтвердить.

Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования электрических и магнитных свойств нанотрубок обнаружили ряд эффектов, которые указывают на квантовую природу переноса заряда в этих молекулярных проводах и могут быть использованы в электронных устройствах.

В 1998 г. при измерении электрической проводимости МУНТ при обычных условиях экспериментально был установлен баллистический перенос электронов в нанотрубках, т.е. перенос без рассеяния электронов и потерь энергии. Для этого нанотрубку закрепляли на кончике зонда сканирующего микроскопа так, чтобы нанотрубку с помощью зонда можно было поднимать и опускать с частотой 0,1 – 10 Гц в нагреваемый медный резервуар с легкоплавким металлом, например, с жидкой ртутью на глубину 0,1 – 7 мкм (рис.3.56). Зонд микроскопа и жидкий металл служили в качестве электродов, к которым прикладывали напряжение $V = 10 - 50$ мВ и измеряли проходящий через нанотрубку электрический ток в сериях экспериментов, включавших от 200 до 1000 погружений нанотрубки в жидкий металл.

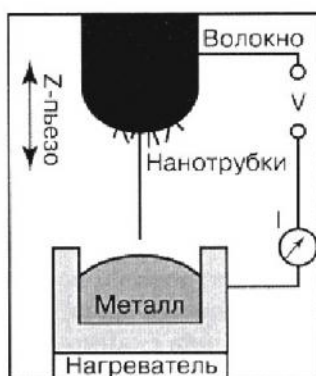


Рис.3.56. Схема эксперимента для определения проводимости нанотрубок: массив нанотрубок с торчащими из него отдельными нанотрубками погружают в жидкий металл. К системе приложено напряжение

Результаты измерений проводимости нанотрубок приведены на рис.3.57. При контакте нанотрубки с жидкой ртутью проводимость в цепи скачком возрастает (рис.3.57,а) на одну и ту же величину, равную кванту проводимости

$G_0 = 2e^2/h = (12,9 \text{ кОм})^{-1}$. Судя по наличию плато на высоте G_0 , проводимость не меняется при дальнейшем погружении нанотрубки на глубину $\sim 2 \text{ мкм}$ и ее движении в обратном направлении до тех пор, пока остается контакт с ртутью. В интервале напряжений от 0,1 до 2 В зависимость тока от напряжения линейная с наклоном $dG/dV = 0,5G_0$. При обычной температуре наблюдаемое значение плотности тока (10^7 А·см^{-2}) на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в сверхпроводниках.

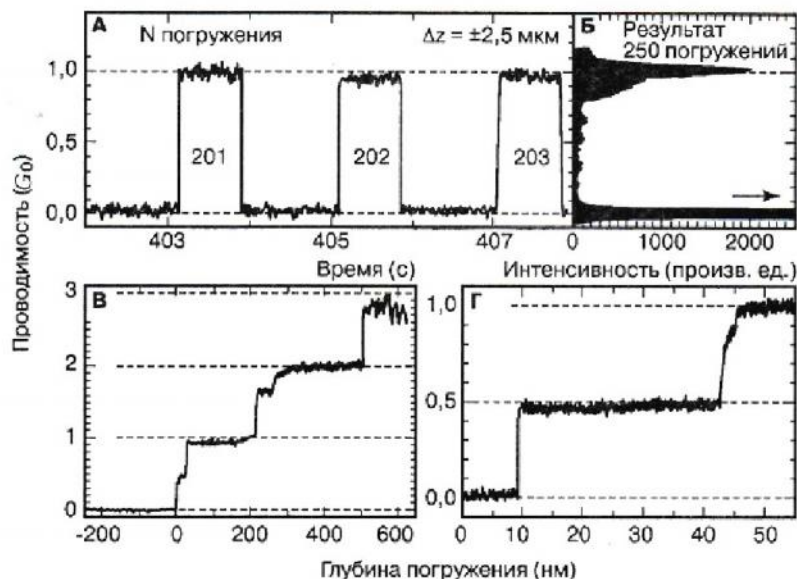


Рис.3.57. (А) Зависимость проводимости нанотрубки от времени для трех последовательных погружений (201-203) при возвратно-поступательном движении нанотрубки с погружением в жидкую ртуть на глубину до 2,5 мкм. (Б) Гистограмма проводимости для серии из 250 погружений. (В) Каждый скачок проводимости на G_0 указывает на то, что еще одна нанотрубка погрузилась в металл. (Г) Скачок проводимости на величину не кратную G_0 отражает наличие дефекта вблизи кончика нанотрубки

Таким образом, в то время как проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, в случае нанотрубки она не зависит ни от ее длины, ни от ее толщины и равна кванту проводимости – предельному значению проводимости, которое отвечает свободному переносу электронов, делокализованных по всей длине проводника.

Согласно теоретическим представлениям, баллистический перенос электронов в системе возможен, если длина свободного пробега электрона в проводнике больше длины проводника. Из-за ограничений, накладываемых законами квантовой механики, проводимость такого проводника, однако, не будет бесконечной. Каждый проводящий канал, т.е. каждое электронное состояние на уровне Ферми, будет вносить в полную проводимость образца вклад, равный кванту проводимости G_0 .

Расчеты зонной структуры нанотрубок показали, что в металлических углеродных нанотрубках уровень Ферми пересекают две π -орбитали. Поэтому для квантовой проводимости металлических нанотрубок можно было бы ожидать величины $2G_0$ независимо от диаметра и длины.

Таким образом, при низких температурах на металлических УНТ наблюдается ступенчатое увеличение тока (квантование проводимости) при росте приложенного напряжения. Квант проводимости определяется уравнением:

$$G_0 = 4e^2 / \hbar ,$$

где e – заряд электрона; \hbar – постоянная Планка. При этом коэффициент квантовой проводимости может быть целочисленным и нецелочисленным, например $0,5G_0$. Электрическое сопротивление ОНТ не зависит от ее длины и равно $6,5$ кОм. При комнатной температуре баллистический транспорт электронов в ОУНТ наблюдался на расстояниях, превышающих 1 мкм.

Функции плотности состояний для МУНТ с 20 и более слоями и графита практически совпадают (Котосонов, Атражев, 2000).

Электрические свойства полупроводниковых ОУНТ, в отличие от металлических, сильно меняются за счет переноса заряда при взаимодействии с адсорбированными молекулами. Акцепторы (например, NO_2 , O_2) и доноры электронов (NH_3 , R-NH_2) повышают или понижают плотность дырок и таким образом влияют на транспортные свойства. Это свойство используется для создания газовых сенсоров. Адсорбция на трубках с металлической проводимостью не влияет на их электропроводность.

Плотность тока у ОУНТ теоретически может достигать 10^9 (по некоторым данным – даже 10^{13}) A/cm^2 , что на много порядков выше, чем у известных проводников и сверхпроводников. Бездефектные МУНТ, как показано экспериментально, допускают плотность тока до 10^7 A/cm^2 , а при использовании контактов из Au и Ga – до 2×10^8 A/cm^2 . Электропроводность МУНТ, даже если они имеют малодефектную структуру, определяется в основном свойствами их внешнего слоя.

Медный проводник диаметром около 3 мм проводит 2 млн. электронов в секунду, в то время как УНТ диаметром 3 нм – на 6 порядков больше.

Интересной особенностью МУНТ является нелинейная зависимость электрического сопротивления трубки, телескопически удлиняемой путем вытягивания ее внутренних частей. Схема измерений, проведенных в США (Камингс, Зеттл, 2002), и полученные результаты приведены на рис.3.58 и 3.59.

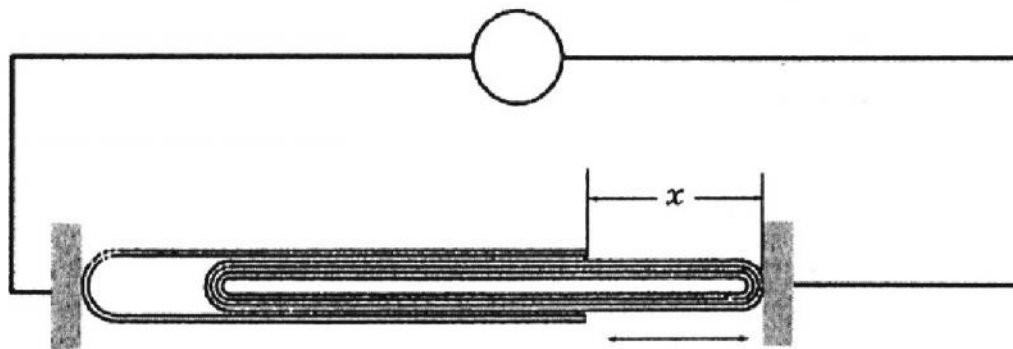


Рис.3.58. Схема измерения электропроводности телескопических многослойных углеродных нанотрубок

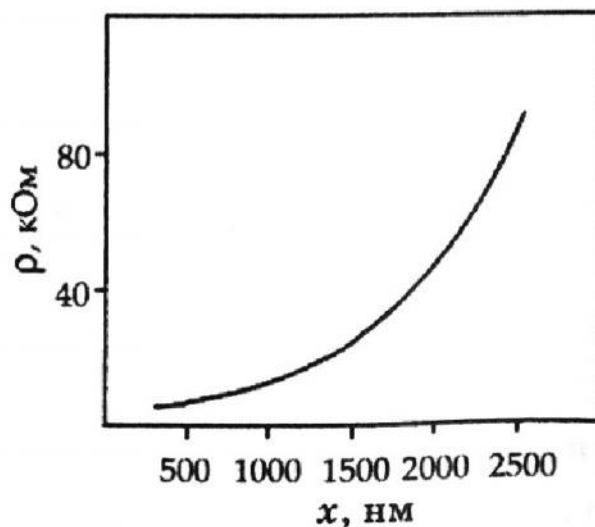


Рис.3.59. Электропроводность телескопических многослойных углеродных нанотрубок

Вытягивание внутренней трубки из внешней полностью обратимо: ван-дер-ваальсовы силы, которыми она удерживается внутри, уменьшаются по мере вытягивания из-за уменьшения поверхности контакта внешней и внутренней трубок, поэтому внутренняя трубка самопроизвольно стремится втянуться в полость внешней. Система может рассматриваться как пружина с постоянной упругой силой. Статический и динамический коэффициенты трения между трубками в расчете на атом С оцениваются величинами, не превышающими соответственно $2,3 \cdot 10^{-14}$ Н и $1,5 \cdot 10^{-14}$ Н.

3.14. Перенос электронного спина

В обычных электронных устройствах используется только перенос заряда электронами проводимости. Однако возрастает интерес к «спин-электронным» устройствам, работа которых зависит дополнительно и от электронного спина. Спин-поляризованные электроны можно инжектировать из ферромагнитных веществ, в которых они присутствуют в естественном состоянии, в неферромагнитные материалы. Скорость рассеяния электронов на границе между ферромагнитным и неферромагнитным материалами зависит от полярности спина, и это свойство используется в спин-электронных устройствах. Замечательные электрические свойства углеродных нанотрубок дают основания ожидать, что нанотрубки могут с успехом использоваться в таких устройствах.

Для проверки этих предположений было изучено инжектирование спин-поляризованных электронов из ферромагнитных электродов в многостенные нанотрубки диаметром 10 – 40 нм с сопротивлением при комнатной температуре 10 – 150 кОм (рис.3.60). В качестве электродов использовали пленки поликристаллического Со толщиной 65 нм. Длина проводящего канала, т.е. расстояние между электродами, составляла около 250 нм.

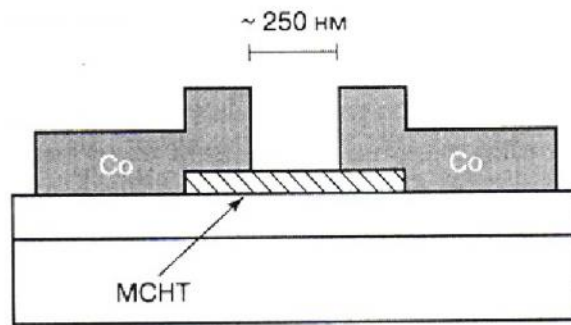


Рис.3.60. Многостенная нанотрубка на подложке Si/SiO₂ в контакте с ферромагнитными электродами из кобальта

Магнитосопротивление измеряли при температуре 4,2 К. Магнитное поле, ориентированное параллельно подложке, варьировали в интервале от – 100 мТл до 100 мТл (сплошная линия) и обратно до -100 мТл (пунктирная линия на рис.3.61) со скоростью менее 10 мТл/мин.

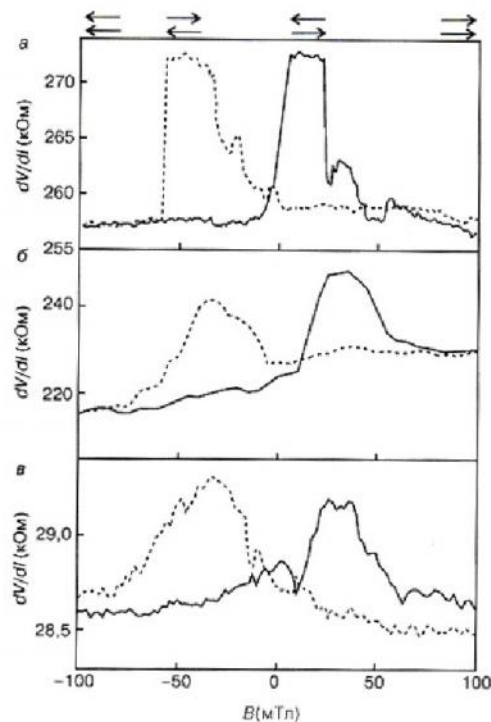


Рис.3.61. Зависимость сопротивления для трех различных нанотрубок, находящихся в контакте с ферромагнитными кобальтовыми электродами, от величины и направления магнитного поля; стрелками обозначены ориентации намагниченности контактов

При каждом прогоне сопротивление возрастает после прохождения точки $B = 0$ Тл. Ширина пика сопротивления равна 50 мТл. Наблюдаемый значительный гистерезис положения пиков связывают с влиянием контактной намагниченности, приводящей к различной плотности состояний для электронов со спином вверх и вниз на уровне Ферми. В отсутствие спинового рассеяния сопротивление зависит от взаимной ориентации спинов электронов двух контактов. При антипараллельной

ориентации сопротивление больше, чем при параллельной. Контактные намагниченности ориентируются параллельно внешнему магнитному полю при $B = \pm 100$ мТл. При уменьшении магнитного поля намагниченность на каждом контакте меняется независимо и происходит их распараллеливание. Максимальная величина приращения сопротивления под действием магнитного поля достигает 9% и, по оценкам, длина пролета спин-поляризованных электронов без изменения спина составляет не менее 130 нм, что считается неплохим результатом и свидетельствует о перспективности использования нанотрубок в спин-электронных устройствах.

3.15. Эффект Ааронова-Бома и магнитосопротивление

Нанотрубки обладают ярко выраженным магнитосопротивлением: электропроводность сильно зависит от индукции магнитного поля. Если приложить внешнее поле в направлении оси нанотрубки, наблюдаются модуляции электропроводности (рис.3.62): колебательный характер зависимости последней от потока магнитной индукции Φ через нанотрубку объясняется квантовомеханическим эффектом Ааронова-Бома (зависимостью фазы электронной волны от Φ). В случае многостенных нанотрубок экспериментальные данные хорошо укладываются в теоретические предсказания для эффекта Ааронова-Бома на полом цилиндре с радиусом цилиндра, равным радиусу внешней оболочки.

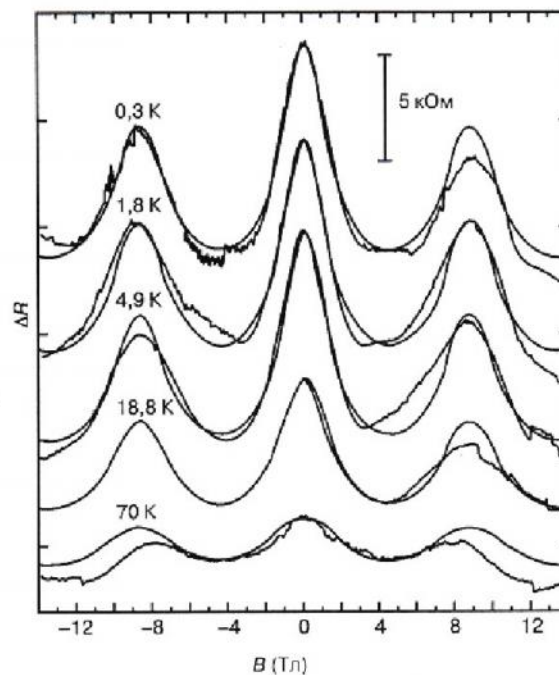


Рис.3.62. Осцилляции электросопротивления многостенной нанотрубки, когда поле направлено вдоль ее оси. Эксперимент и результаты расчета для цилиндрического проводника диаметром 8,6 нм и длиной 170 нм для случая, когда угол между осью цилиндра и полем равен $4,4^\circ$. В отсутствие поля сопротивление равно 30,6, 30,1, 29,8, 25 и 21,4 кОм при температурах от 0,3 до 70 К

Амплитуда вариаций сопротивления составляет около 30% его величины и сравнима с квантом сопротивления $h/2e^2$. Хорошее согласие между экспериментом и теорией достигается в предположении о том, что ток идет только по одному или двум внешним слоям многослойной нанотрубки.

В случае перпендикулярной ориентации поля наблюдается возрастание электропроводности, которое отражает модификацию энергетического спектра – образование уровня Ландау в точке пересечения валентной зоны и зоны проводимости, что дает рост плотности состояний на уровне Ферми.

3.16. Индуцированная сверхпроводимость

Углеродные нанотрубки оказались сверхпроводниками. Первоначально было установлено, что жгут примерно из сотни одностенных нанотрубок или даже одностенная нанотрубка, которые находятся при температурах около 1 К в контакте с двумя сверхпроводящими электродами, могут сами становиться сверхпроводниками. Этот эффект (индуцированной сверхпроводимости) связан с тем, что куперовские электронные пары, образующиеся в сверхпроводящих электродах, не распадаются при прохождении через нанотрубку.

В качестве электродов использованы бислои Re/Au или Ta/Au с температурами перехода в сверхпроводящее состояние T_c около 1,1 и 0,4 К. (Чтобы избежать возмущающего влияния подложки, нанотрубку подвешивали между двумя электродами.) В зависимости от качества контактов между электродами и нанотрубками и от структуры нанотрубок, сопротивление жгутов при комнатной температуре R_0 варьировалось в интервале от менее 0,1 до 100 кОм. Как видно из рис.3.63,А, эффект индуцированной сверхпроводимости наблюдается только на жгутах с самым низким сопротивлением R_0 . Индуцированная сверхпроводимость обнаружена также на одностенной нанотрубке ST_1 с сопротивлением $R_0 = 27$ кОм близким к обратной величине кванта проводимости $h/e^2 = 25,8$ кОм (рис.3.63,Б). Под действием магнитного поля, ориентированного параллельно плоскости контактов и перпендикулярно нанотрубке, критическая температура понижается. Критический ток $i_c = 2,5$ и 0,104 мкА для образцов R_{03} и ST_1 соответственно, при $T \sim 0$ К.

3.17. Собственная сверхпроводимость

Позднее и при использовании несверхпроводящих металлических контактов была зафиксирована собственная сверхпроводимость на жгуте из нескольких сотен параллельных одностенных нанотрубок. Первоначально при охлаждении нанотрубок до 10 К наблюдался степенной рост сопротивления, но при 0,55 К – резкое (на два порядка) падение сопротивления. В магнитном поле с $H = 1$ Тл и при увеличении тока до 2,5 мА эта аномалия исчезала.

Согласно расчетам, электрон-фононное взаимодействие и температура перехода в сверхпроводящее состояние должны возрастать при уменьшении диаметра нанотрубки. Изучение магнитных и транспортных свойств углеродных одностенных нанотрубок с диаметром 0,4 нм, полученных пиролизом трипропиламина в каналах кристаллов цеолита, обнаружило сверхпроводящие свойства нанотрубок, включая эффект Мейсснера, при температурах ниже 20 К.

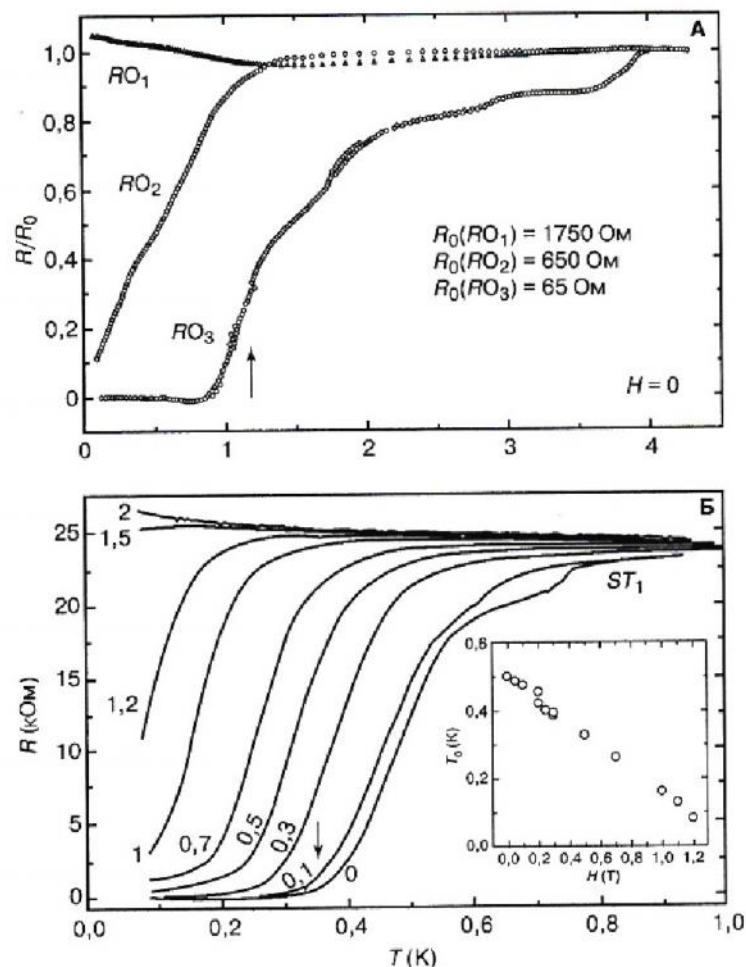


Рис.3.63. (А) Температурная зависимость сопротивления трех жгутов из нанотрубок RO_1 , RO_2 и RO_3 , находящихся в контакте со сверхпроводящим электродом Au/Re; стрелкой показана температура перехода в сверхпроводящее состояние для электрода. (Б) Зависимость сопротивления одностенной нанотрубки ST_1 в контакте с Au/Ta от температуры и величины магнитного поля (указана в единицах Тесла рядом с кривыми температурных зависимостей)

Таким образом, одностенные углеродные нанотрубки представляют собой уникальную одномерную систему взаимодействующих электронов. Расчеты показывают, что заполненные нанотрубки могут быть сверхпроводниками с более высокой критической температурой.

Подвижность носителей у ОУНТ полупроводникового типа может достигать 10 000 и даже 20 000 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, что заметно выше, чем у приборов с кремнием. Измерения, проведенные в 2004 г., показали, что в транзисторах с УНТ, имеющих длину канала более 300 мкм, подвижность при комнатной температуре в условиях полевого эффекта достигает 79 000 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Трубчатая форма УНТ обеспечивает также баллистический характер проводимости фононов.

Магнитные свойства УНТ заметно отличаются от свойств алмаза и графита. Уже первые измерения магнитной восприимчивости (1994) показали, что она сильно падает с уменьшением температуры от 300 К. УНТ проявляют анизотропность магнитных свойств. Диамагнитная восприимчивость МУНТ вдоль осей практически совпадает с атомной восприимчивостью углерода, а их большой средний диамагнетизм связан с нормальной к углеродным слоям составляющей восприимчивости (Котосонов, 1999).

По оптическим свойствам нанотрубки отличаются проявлением нелинейности. Эти свойства зависят от диаметра и строения УНТ. Оптическая активность хиральных УНТ исчезает при увеличении их диаметра.

Свойства наностручков $C_{60}@УНТ$, т.е. трубок, заполненных молекулами фуллеренов, заметно отличаются от свойств обычных, «пустых» нанотрубок. Так, электрическое сопротивление наностручков в виде нанобумаги меньше примерно в семь раз при 1,5 К и в 1,5 раза – при 300 К, что предполагает минимальный перенос заряда от C_{60} к УНТ. Теплопроводность наностручков, напротив, на ~20% выше, чем незаполненных контрольных УНТ, поскольку молекулы C_{60} вносят в систему дополнительные фононы. Более сложным образом меняются термоЭДС и коэффициент Зеебека, который ниже, чем для контрольных образцов.