**Теоретическая часть к дистанционному курсу**

**«Новые материалы науки и техники»**

**Раздел 1. Наноматериалы и нанотехнологии**

**1.1. Типы наноматериалов**

Согласно рекомендации 7-й Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004 г.), выделяют следующие типы наноматериалов:

\* нанопористые структуры;

\* наночастицы;

\* нанотрубки и нановолокна;

\* нанодисперсии (коллоиды);

\* наноструктурированные поверхности и пленки;

\* нанокристаллы и нанокластеры.

Нанокристаллы и нанокластеры представляют собой частицы упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов. Обычно наночастицы имеют диаметр от 5 до 100 нм и состоят из 103-106 атомов.

Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Соотношение линейных размеров наночастиц позволяет рассматривать их как одно-, двух- или трехмерные. Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве основного рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента.

Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, последние также подразделяют на одно-, двух- и трехмерные (нульмерные).

**1.2. Классификация консолидированных наноматериалов**

Физико-механические характеристики наноматериалов зависят от их структуры, а также от включений других материалов. Существуют четыре основных типа структур, которые имеют разный химический состав и распределение фаз: однофазные, статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные. В зависимости от формы структуры они подразделяются на пластинчатую, столбчатую и содержащую равноосные включения.

Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих приведена в табл. 1.

*Таблица 1*

Классификация консолидированных наноматериалов

по составу, распределению и форме структурных составляющих





Эта классификация учитывает возможность неоднородности химического состава, возникающая при их кристаллизации на межкристаллитных границах (идентичные и неидентичные поверхности раздела), поскольку сплавы, в отличие от чистых металлов, кристаллизуются не при одной температуре, а в интервале температур. В действительности количество структур может быть и более широким из-за наличия пористости, трубчатых и луковичных структур, смешанных структур, полимерных составляющих и т.д.

Наиболее распространенными являются одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры, которые имеют место в большинстве случаев у пленок.

**1.3. Методы получения консолидированных наноматериалов**

Основные способы получения консолидированных наноматериалов приведены в табл. 2. Такая классификация имеет условный характер, поскольку в ряде случаев возможна комбинация способов, причем каждый из них имеет свои преимущества и недостатки и имеет строго ограниченную область применения.

Основным элементом структуры консолидированных наноматериалов является зерно или кристаллит, которые являются областями когерентного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов при рентгеноструктурном анализе (РСА).

*2*

Методы получения консолидированных наноматериалов

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

По рентгенограммам образцов, подвергнутых пластической деформации, получают сведения о размере кристаллитов в наноматериалах, величина которых составляет 2-3 нм и зависит от направления их ориентации. Форма и размер зерен могут быть изучены с помощью электронномикроскопических исследований и темнопольных изображений с компьютерной обработкой результатов измерений для массивов, содержащих обычно не менее 1000-2000 кристаллитов.

От размеров зерен и от их соотношения зависят свойства наноматериалов, кроме того, это указывает на способ их получения и влияет на температурную стабильность.

Помимо основных методов изучения структуры наноматериалов в отдельных случаях используют спектры комбинационного рассеяния, мессбауэровскую спектроскопию и др.

Для изучения поверхности пленок используют сканирующий электронный микроскоп и атомно-силовой микроскоп. Планарные металлопроводящие наноструктуры изготавливают и исследуют с помощью сканирующего туннельного микроскопа, который, за счет приложенного потенциала, позволяет вырывать и переносить атомы из одного места в другое, а также по величине туннельного тока можно распознавать атомы различных элементов.

Изучение размеров кристаллитов является важной и достаточно сложной задачей, и для исключения ошибок целесообразно одновременно использовать два независимых метода измерений.

**Раздел 2. Процессы получения наноматериалов**

**2.1. Плазмохимический синтез нанопорошков**

Одним из самых распространенных методов получения высокодисперсных порошков плазмохимический синтез. В лабораторных условиях плазма (частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы) образуется в электрическом разряде в газе, в процессах горения и взрыва. Носителями заряда в плазме являются электроны и ионы, образовавшиеся в результате ионизации газа. Отношение числа ионизованных атомов к полному их числу в единице объема плазмы называют степенью ионизации плазмы (*а*). В зависимости от величины *а* говорят о слабо ионизованной (*а* – доли процента), частично ионизованной (*а* – несколько процентов) и полностью ионизованной (а близка к 100%) плазме. Средние кинетические энергии различных типов частиц, составляющих плазму, могут быть разными. Поэтому в общем случае плазму характеризуют не одним значением температуры, а несколькими – различают электронную температуру *Т*е*,* ионную температуру *Тi* и температуру нейтральных атомов *Т*а. Плазму с ионной температурой *Тi* < 105 К называют низкотемпературной, а с *Тi* > 106 К – высокотемпературной. Высокотемпературная плазма является основным объектом исследования по УТС (управляемому термоядерному синтезу). Низкотемпературная плазма находит применение в газоразрядных источниках света (лампы дневного света), газовых лазерах, МГД – генераторах и др. При плазмохимическом синтезе нанопорошков используется низкотемпературная плазма, которая может быть получена газовым разрядом в плазмообразующем газе (аргоне, водороде, азоте, аммиаке, углеводороде и т.д.) в вакуумной камере. Используется несколько видов разряда: тлеющий, дуговой и сверх- высокочастотный (СВЧ).

Тлеющий разряд зажигают в невысоком вакууме (0,1 – 100 Па) при малом токе (0,01 – 1,5 А) и высоком напряжении (500-1500 В). При многократных столкновениях происходит ионизация атомов газа и образующиеся положительные ионы бомбардируют поверхность катода. При этом разряде устанавливается режим автоэлектронной эмиссии, когда испускание электронов твёрдым катодом происходит под действием электрического поля высокой напряженности у поверхности катода. Зона эмиссии равномерно распределена по всей поверхности катода, плотность ионного тока мала: 1 – 50 А/м2.

Дуговой разряд реализуется так же при низком вакууме (0,1 – 100 Па), но при больших токах (10 – 300 А) и малых напряжениях (30 – 40 В). Здесь ток на катоде, а в месте с ним и зона эмиссии электронов стянуты в малое, очень яркое пятно (катодное пятно), беспорядочно перемещающееся по всей поверхности катода. Плотность тока на катодном пятне велика: 103 – 105 МА/м2 при высокой частоте колебаний порядка 105 – 107 Гц. Дуга играет роль импульсного мощного источника теплоты, и температура поверхности катода в пятне может достигать больших значений.

И тлеющий, и особенно, дуговой разряды сопровождаются распылением (эрозией) катодов, что может загрязнять газовую атмосферу при разряде и получаемые при плазмохимическом синтезе наноматериалы.

Этого недостатка лишён сверхвысокочастотный (СВЧ) разряд, при котором электроды не применяются и может быть использована любая газовая атмосфера. Однако здесь ограничения вносят сравнительно малая мощность и низкий коэффициент полезного действия перевода энергии высокой частоты в тепловую энергию. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазменные реакторы.

Температура плазмы, доходящая до 104 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов, и нейтральных частиц, находящихся в возбуждённом состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (за 10-3 – 10-6 с) прохождению реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Основными условиями получения высокодисперсных порошков методом плазмохимического синтеза являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

В данной работе при плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000–8000 К) азотная плазма тлеющего разряда; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения.

Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа реактора. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100 – 200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью.

Главные недостатки плазмохимического синтеза – широкое распределение частиц по размерам и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1 – 5мкм) частиц, т. е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия. Наиболее широко плазмохимический метод применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V групп.

Плазмохимический синтез включает несколько этапов. На первом этапе происходит образование активных частиц в плазменном реакторе. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Выбор места и скорости закалки позволяет получить порошки с заданными составом, формой и размером частиц. Получаемые плазмохимическим синтезом порошки имеют правильную форму и размер частиц от 10 до 100 нм и более. Плазмохимические порошки карбидов металлов, бора и кремния обычно получают взаимодействием хлоридов соответствующих элементов с водородом и метаном или другими углеводородами в аргоновой высокочастотной или дуговой плазме; нитриды получают взаимодействием хлоридов с аммиаком или смесью азота и водорода в низкотемпературной СВЧ-плазме. С помощью плазмохимического синтеза можно получать также многокомпонентные субмикрокристаллические порошки, представляющие собой смеси карбида и нитрида, нитрида и борида, нитридов разных элементов и т. д. Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислородсодержащей плазме. Плазмохимическим синтезом были получены наночастицы оксида алюминия со средним размером 10 – 30 нм. Образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного вдувания воздуха, за счет чего происходит быстрое уменьшение температуры. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы. Плазмохимический синтез с окислением частиц алюминия в потоке кислородсодержащей плазмы приводит к образованию более крупных частиц оксида по сравнению с окислением предварительно полученного пара металла. Плазмохимический метод используется и для получения порошков металлов. Например, субмикрокристаллические порошки меди с размером частиц менее 100 нм и сравнительно узким распределением частиц по размеру получают восстановлением хлорида меди водородом в аргоновой электродуговой плазме с температурой до 1800 К.

**2.2. Получение нанопорошков методом осаждения
из колоидного раствора**

Благодаря тому, что коллоидные растворы по размеру частиц занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами, их можно получить двумя принципиально различными путями:

- измельчением крупных частиц до коллоидной степени дисперсности (*методы диспергирования);*

- укрупнением частиц путем соединения (конденсации) атомов, молекул, ионов в агрегаты коллоидной степени дисперсности *(методы конденсации).*

Как в тех, так и в других методах необходимы стабилизаторы – вещества, создающие защитные адсорбционные слои вокруг частиц. Их роль могут выполнять молекулы или ионы, являющиеся продуктами взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой, или специальные добавки электролитов и ПАВ.

Методы диспергирования подразделяются на механические (дробление и размол), физические (ультразвуковое и электрическое диспергирование) и физико-химические (перевод свежего осадка -коагеля - в золь путь обработки его пептизаторами: растворами электролита, ПАВ или растворителем).

Конденсацию частиц истинных растворов до размеров коллоидных частиц можно вызвать действием физических и химических факторов: резким охлаждением паров вещества, заменой лучшего растворителя на худший, образованием золей при химических реакциях, И в том, и в другом случае в основе лежит образование в гомогенной среде новой фазы, имеющей коллоидную дисперсность.

*При физической конденсации* общим условием образования новой фазы является состояние перенасыщения раствора или пара. С возникновением местных пересыщений в каких-то участках раствора образуются агрегаты из нескольких молекул, которые и становятся зародышами новой фазы. Роль зародышей обычно выполняют имеющиеся или вносимые в систему центры кристаллизации – пылинки, небольшие добавки готового золя и др. Чем больше число центров кристаллизации и меньше скорость роста кристаллов, тем выше дисперсность получаемых золей. В противном случае образуются крупные частицы, которые не обладают кинетической устойчивостью и выпадают в осадок.

*При химической конденсации* новая фаза возникает в результате протекания реакций, приводящих к образованию нерастворимых в данной среде веществ. Таковыми являются реакции восстановления, окисления, обмена, гидролиза. Для них оптимальные условия образования и роста зародышей подбирают опытным путем. Как правило, высокодисперсные золи получают внесением в разбавленный раствор одного из реактивов небольшого количества концентрированного раствора второго реактива при интенсивном перемешивании.

Учение о строении коллоидных частиц базируется на современных представлениях о строении двойного электрического слоя.

В настоящее время общепринятой теорией строения коллоидных частиц (растворов) является *мицеллярная теория*.

Согласно этой теории, золь состоит из двух частей: *мицелл и интермицеллярной жидкости.*

Интермицеллярная (межмицеллярная), т.е. разделяющая мицеллы жидкость представляет собой дисперсионную среду, в которой растворены электролиты, неэлектролиты и поверхностно-активные вещества (ПАВ), являющиеся стабилизаторами коллоидной системы.

Мицелла – это электрически нейтральная структурная единица, т.е. частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем.

Мицелла имеет более сложное строение, чем молекула. Она состоит из ядра и ионогенной части, образованной ***двумя ионными слоями – адсорбционным и диффузионным.***

При электрофорезе к электроду перемещается не вся мицелла, а только часть ее, ограниченная адсорбционным слоем и *называемая гранулой или частицей.*

Центр и основную массу гранулы составляет ядро, обладающее кристаллическим строением и представляющее собой скопление большого числа атомов (например, в золях золота, серебра, меди) или молекул (например, в золях As2S3, Fe(OH*)*3, канифоли) вещества, образующего данный золь. Число атомов или молекул в ядре непостоянно и может колебаться от сотен до миллионов, в зависимости от степени дисперсности и размеров атомов и молекул.

Вещество ядра нерастворимо в дисперсионной среде. На поверхности ядра из дисперсионной внешней среды адсорбируются ионы того или иного знака. Их называют *ионогенными группами* или *ионами, определяющими потенциал.* Обычно ионногенные группы содержат элементы, общие с веществами ядра.

Ионы, противоположные по знаку потенциалопределяющим ионам, *- противоионы* – окружают ядро в виде ионного облака, распределяясь между адсорбционным и диффузным слоями. При этом в адсорбционном слое (слой ионов, располагающийся в пленке жидкости, смачивающей поверхность ядра) преобладают потенциалопределяющие ионы, а в диффузном – противоионы.

Возникновение на поверхности частиц двойного электрического слоя обуславливает многие важные свойства золей и, в частности, их устойчивость. Силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными частицами не позволяют им приблизиться друг к другу и слипнуться.

Введение электролитов может изменить структуру двойного электрического слоя, уменьшить или увеличить потенциал и, следовательно, увеличить или уменьшить электростатическое отталкивание.

Под действием электролитов коагуляция наступает, если электрокинетический потенциал мицеллы уменьшается до 30 мВ. Это значение потенциала называется критическим.

**2.3. СВС нанопорошков**

**нитридов с использованием азида натрия**

В случае процесса СВС-Аз в качестве азотирующего реагента используется не газообразный азот, а связанный, в виде конденсированных азотсодержащих соединений и появляется возможность твердофазного смешивания горючего и окислителя (азота) до синтеза. В результате получается смесь исходных реагентов, при горении которой резко повышается концентрация реагирующих веществ в зоне синтеза, и исчезают фильтрационные затруднения. При этом примеси исходного горючего элемента в целевом нитриде (карбонитриде) практически отсутствуют.

В качестве твердых азотирующих реагентов могут использоваться неорганические азиды щелочных или щелочно-земельных металлов, например, азид натрия (NaN3) или азид бария (BaN6), но реально используется только азид натрия, который не обладает взрывчатыми свойствами и производится в промышленных масштабах.

Исследовательские работы по использованию неорганических азидов в процессах СВС для синтеза тугоплавких порошков нитридов и карбонитридов были начаты в 1970 году в Самарском государственном техническом университете. Первые исследования были проведены по изучению процесса получения нитридов переходных металлов (TiN, ZnN, HfN) в режиме горения с использованием азида аммония (NH4N3). Как показали результаты проведенных исследований, наиболее эффективным с точки зрения безопасности, химической активности и степени чистоты целевого нитрида или карбонитрида, зарекомендовал себя азид натрия. В результате его разложения при горении исходной шихты образуется азот в активной форме (радикал N3) и натрий. Натрий способен удалять оксидную пленку на поверхности частиц порошка исходного элемента, например, SiO2, Al2O3, TiO2, B2O3, а азидогруппа N3 более эффективно по сравнению с молекулярным азотом азотирует горючий элемент до получения соответствующих тугоплавких соединений Si3N4, AlN, TiN, BN, TiCxNy, а также композиций Si3N4-SiC, Si3N4-AlN, BN-AlN и др.

Процесс СВС с использованием азида натрия и галоидных солей для получения порошков тугоплавких соединений принято обозначать как «СВС-Аз». В качестве галоидных солей, используемых в исходных шихтах СВС-Aз, применяются неорганические соединения, содержащие в своем составе помимо галогена различные радикалы. Дополнительный эффект при использовании азида натрия и галоидных солей может быть достигнут за счет того, что при синтезе образуется большое количество паро- и газообразных продуктов реакции при их разложении и взаимодействии. Эти газообразные продукты, в свою очередь, разрыхляют реакционную массу, не позволяя спекаться при высоких температурах конечному целевому продукту. В результате после синтеза образуется не спек нитрида или карбонитрида, что имеет место в печной технологии и технологии традиционного СВС, а рыхлый, иногда и порошкообразный целевой продукт. Кроме того, известно, что галогениды катализируют процесс азотирования, что является еще одним достоинством использования систем «металл (неметалл) - азид натрия - галоидная соль» для получения порошков нитридов и карбонитридов в режиме горения.

Радикал галоидной соли может быть также эффективно подобран для получения целевых порошков высокой степени частоты. Например, если в качестве радикала использовать аммонийную группу NH4+, то в комплексе с азидом натрия в ходе химической реакции образуется аммиак NH3, являющийся также более активным, чем молекулярный азот при азотировании и водород, способствующий так же, как и натрий, восстановлению оксидной пленки на поверхности частиц исходного порошка металла (неметалла).

Практически полезные результаты исследований получены при использовании в системах СВС-Аз комплексных галоидных солей. При этом обнаружена возможность получения порошков перспективных керамических композиций в режиме СВС-Аз, таких как Si3N4-SiC, Si3N4-AlN, BN-AlN, Si3N4-BN и др.

Более поздние экспериментальные исследования были направлены на определение механизма и закономерностей СВС-Аз различных тугоплавких нитридов и карбонитридов. Выявлено, что горение азидных СВС-систем имеет в большинстве случаев сложный характер. Для него характерно наличие многозонной структуры волны горения. Были определены и количественно оценены параметры, влияющие как на волну горения, так и на полноту превращений в ней, то есть на качество конечных продуктов. Эти данные позволили оптимизировать азидный СВС-процесс большого числа нитридов и карбонитридов и разработать технологию их производства.

В последнее время все большее внимание в азидной технологии СВС уделяется синтезу наноразмерных материалов: нанопорошков и нановолокон. Особенности процесса СВС-Аз, благоприятные для синтеза наночастиц:

1) низкая температура горения, вследствие которой процессы агломерации и рекристаллизации первичных наночастиц затруднены, и продукты горения могут быть сохранены наноразмерными;

2) образование газообразных и конденсированных побочных продуктов реакций СВС-Аз, которые также затрудняют процессы слияния образовавшихся при синтезе первичных наночастиц;

3) возможность использования в качестве добавок газифицирующихся реагентов (галоидных солей), которые снижают температуру горения, дают много газа и препятствуют спеканию частиц целевых продуктов, могут приводить к образованию летучих соединений с исходными реагентами и реализации газофазного механизма синтеза, модифицировать размер и форму частиц целевого продукта.

Указанные особенности процесса СВС-Аз позволили синтезировать ряд наноразмерных порошков нитридов с волокнистой структурой некоторых из них. Удельная поверхность порошков марки СВС-Аз такова: от 36-40 до 120-130 м2/г для BN, 6-14 м2/г для Si3N4, 4-8 м2/г для AlN.

**2.4. Растворный СВС нанопорошков оксидов**

В процессе СВС-Р синтез оксидов горением протекает в жидких растворах горючих и окислителей. Схему процесса можно представить следующим образом

Горючее + Окислитель + Растворитель → Оксид + Газы.

В качестве горючих используются как органические вещества (мочевина CH4N2O, глицин C2H5NO2, карбогидразид CH6N4O, лимонная кислота С6H8O7 и другие), так и неорганические, например, гидразин N2H4. Окислителем служат нитраты металлов, оксиды которых необходимо получить: Fe(NO3)3, Mg(NO3)2 и другие. В качестве растворителя используется вода, но могут использовать и другие растворители.

Для реализации процесса СВС-Р готовятся водные растворы реагентов, они смешиваются и нагреваются до 150-200 °С с помощью внешнего источника (нагревательная электрическая плитка, микроволновая печь). После испарения заметного количества воды температура образовавшейся вязкой смеси реагентов быстро увеличивается, вызывает интенсивное пенообразование и достигает температуры спонтанного самовоспламенения Тв в каком-то локальном месте. После этого фронт горения распространяется по всему объему смеси реагентов, оставляя после себя рыхлый спек твердых продуктов горения. Длительность процесса горения составляет несколько секунд. После остывания спек легко разрушается от руки и перетирается в мелкодисперсный порошок, состоящий из агломератов наночастиц оксидов.

В инициировании быстрых химических реакций горения большую роль играют фазовые превращения реагентов. Например, температура воспламенения Тв системы «нитрат железа-глицин» равна температуре разложения окислителя Fe(NO3)3, а при использовании гидразина N2H4 в качестве горючего температура воспламенения Tв равна температуре кипения этого горючего.

Кислород воздуха также играет важную роль в протекании процесса СВС-Р, влияя как на параметры процесса, так и на фазовый состав продуктов горения. Например, гидразин начинает взаимодействовать с кислородом воздуха на самых ранних стадиях нагрева раствора реагентов, а глицин более интенсивно взаимодействует с кислородом воздуха после воспламенения. При реализации растворного СВС оксида железа в среде аргона формируется магнетит, а на воздухе – магнетит и гематит.

Режим горения зависит от химической природы образовавшегося реакционного раствора. Если системы имеют сопоставимую энергию для формирования продукта, то активность группы NH2 представляется более высокой по сравнению с OH, которая, в свою очередь, активнее группы COOH.

Большое количество газофазных продуктов горения приводит к уменьшению размеров (увеличению удельной поверхности) синтезированных твердых частиц оксидов. Этот процесс можно контролировать, изменяя соотношение горючее / окислитель, используя смеси топлив и / или добавляя инертные легко газифицируемые прекурсоры, например, нитрат аммония NH4NO3.

Процесс СВС-Р обладает следующими замечательными особенностями. Во-первых, начальная реакционная среда находится в жидком состоянии и позволяет смешивать реагенты на молекулярном уровне. Это формирует однородную смесь реагентов с точно заданным составом. Во-вторых, температура горения составляет всего около 10000С. С одной стороны, она достаточно высокая, чтобы обеспечить хорошую чистоту и кристалличность (степень кристаллизации) продукта горения и исключить такую дополнительную операцию как высокотемпературная кальцинация продукта, которая обычно используется в традиционном золь-гель методе для получения требуемого фазового состава. С другой стороны, она достаточно низкая, для процессов СВС, чтобы не дать развиться процессам агломерации и перекристаллизации первичных наночастиц оксидов, приводящих к укрупнению наночастиц и переводу их в микрочастицы. В-третьих, малая длительность процесса и образование большого количества газов во время растворного СВС также замедляет рост первичных частиц и способствует формированию наноразмерных порошков с высокой удельной поверхностью. В-четвертых, процесс СВС-Р позволяет получать широкую гамму оксидов различных металлов, в том числе двойных и сложных, таких как ферриты, перовскиты, цирконолиты, голландиты, пирохлориты и другие. В-пятых, реализация растворного СВС достаточно проста, не требует специального оборудования, использования токсичных реагентов, продукты горения также не токсичны и экологически безопасны.

В связи с изложенным исследование и разработка технологий на основе процесса растворного СВС весьма перспективно для создания сравнительно простых и недорогих производств нанопорошков разнообразных оксидов.

**Раздел 3. Процессы получения материалов –
накопителей водорода**

Сплавы на основе магния потенциально являются наиболее важными материалами-накопителями водорода благодаря их легкости, высокой удельной накопительной способности (3.6 масс.% от теоретической), огромным запасам сырья для их производства (~ 2.33% в земной коре и ~ 1,29 г/дм3 в мировом океане), слабому загрязнению окружающей среды при их производстве и многочисленным областям применения. Однако с использованием традиционного процесса (металлургия слитков), в принципе, невозможно получить этот сплав необходимого состава (например, Mg2Ni) из-за большой разницы точек плавления магния (923 К) и никеля (1726 К). Магний легко испаряется благодаря высокому давлению его паров во время металлургического процесса. Поэтому необходима повторная переплавка с дополнительной подпиткой магнием для получения сплава Mg2Ni с необходимой химической композицией. Кроме того, продукт должен быть активирован в течение более чем десяти циклов гидрирования/дегидрирования после процесса измельчения, чтобы получить соединение Mg2NiH4, пригодное для практического использования. Процесс активирования обычно заключается в абсорбции при комнатной температуре и давлении водорода 7,0 MПа и десорбции при 673 К и 0,1 MПа.

Новый метод получения магний-никелевого сплава Mg2Ni с использованием процессов горения - синтез в режиме горения, или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в основе которого лежит высокоэкзотермическая реакция, является новым технологическим процессом получения материалов. Типичным примером СВС является синтез TiC. После нагревания нижнего края заготовки из смеси титана и углерода, инициируется высокоэкзотермическая реакция, в ходе которой высвобождается большое количество тепла. Тепло, образованное реакцией в нижней части, распространяется вверх. В результате температура в верхней части заготовки может возрасти настолько, что там инициируется и поддерживается реакция синтеза без участия какой-либо дополнительной внешней энергии. Более того, процесс прямого синтеза магний-никелевого гидрида Mg2NiH4 из смеси магния и никеля, получивший название синтеза в режиме горения, совмещенного с реакцией гидрирования. В этом случае синтез Mg2Ni осуществлялся в атмосфере водорода с целью обеспечения одновременного протекания реакции гидрирования сплава до Mg2NiH4. По сравнению с традиционным процессом синтез в режиме горения, совмещенный с реакцией гидрирования, представляется весьма привлекательным ввиду кратковременности процесса, простоты аппаратурного оформления и низких энергозатрат. После проведенных предварительных экспериментов началось систематическое исследование этого процесса.

Как было отмечено ранее, сплав на основе магния является многообещающим материалом с точки зрения его использования в качестве накопителя водорода, благодаря его экологической чистоте, легкости и значительным сырьевым ресурсам. В частности, в данной системе популярным соединением является Mg2Ni, имеющий высокую накопительную способность: 3,6 масс.% H2 в Mg2NiH4. Более того, существует возможность увеличения накопительных свойств за счет уменьшения добавок никеля в магний. Однако этот процесс трудно контролировать в условиях традиционной металлургии слитков из-за очень высокого давления паров магния.

**Раздел 4. Методы оценки качества материалов**

**4.1. Общие принципы зондовой микроскопии**

С момента изобретения Г.Биннингом и Г.Рорером первого варианта сканирующего туннельного зондового микроскопа в 1982 г. прошло всего несколько десятков лет, но за это время из остроумной игрушки он превратился в один из мощнейших инструментов нанотехнологии. Сейчас известны десятки различных вариантов зондовой сканирующей микроскопии.

Как видно из названия, общее у этих методов - наличие зонда (чаще всего это хорошо заостренная игла с радиусом при вершине ~10 нм) и сканирующего механизма, способного перемещать его над поверхностью образца в трех измерениях. Грубое позиционирование осуществляют трехкоординатными моторизированными столами. Тонкое сканирование реализуют с помощью трехкоординатных пьезоактюаторов, позволяющих перемещать иглу или образец с точностью в доли ангстрема на десятки микрометров по х и y и на единицы микрометров - по z. Все известные в настоящее время методы SPM можно условно разбить на несколько основных групп:

– сканирующая туннельная микроскопия; в ней между электропроводящим острием и образцом приложено небольшое напряжение (~0,01-10 В) и регистрируется туннельный ток в зазоре, зависящий от свойств и расположения атомов на исследуемой поверхности образца;

– атомно-силовая микроскопия; в ней регистрируют изменения силы притяжения иглы к поверхности от точки к точке. Игла расположена на конце консольной балочки (кантилевера), имеющей известную жесткость и способной изгибаться под действием небольших ван-дер-ваальсовых сил, которые возникают между исследуемой поверхностью и кончиком острия. Деформацию кантилевера регистрируют по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в самом кантилевере при изгибе;

– ближнепольная оптическая микроскопия; в ней зондом служит оптический волновод (световолокно), сужающийся на том конце, который обращен к образцу, до диаметра меньше длины волны света. Световая волна при этом не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка «вываливается» из его кончика. На другом конце волновода установлены лазер и приемник отраженного от свободного торца света. При малом расстоянии между исследуемой поверхностью и кончиком зонда амплитуда и фаза отраженной световой волны меняются, что и служит сигналом, используемым при построении трехмерного изображения поверхности.

– электросиловая микроскопия, в которой зонд и исследуемая поверхность образуют конденсатор ёмкостью *С*. На зонд наносится проводящее покрытие и подаётся переменное напряжение различной частоты. На поверхности возникает потенциал, зависящий от диэлектрических характеристик поверхности, что позволяет изучать состояние поверхности с высоким разрешением.

– магнитно-силовая микроскопия, в которой микромагнит в виде заострённой иглы перемещают над поверхностью образца, регистрируя силы взаимодействия иглы и образца.

В лучших модификациях туннельной и атомно-силовой микроскопии удается обеспечить атомное разрешение, за которое пучковая электронная микроскопия боролась более полувека и сейчас достигает ее в крайне редких случаях. Размеры и стоимость зондовых микроскопов значительно ниже, чем у традиционных электронных, а возможностей даже больше: они могут работать при комнатной, повышенной и криогенной температуре, на воздухе, в вакууме и в жидкости, в условиях действия сильных магнитных и электрических полей, СВЧ- и оптического облучения и т.п. Зондовыми методами можно исследовать самые разнообразные материалы: проводящие, диэлектрические, биологические и другие - без трудоемкой подготовки образцов. Они могут использоваться для локального определения атомных конфигураций, магнитных, электрических, тепловых, химических и других свойств поверхности. Особенно интересны попытки зарегистрировать спин-зависимые явления, определяющие величину туннельного тока в зависимости от поляризации одного-единственного электрона в атоме на исследуемой поверхности. Это прямой путь к решению задач одноэлектроники и спинтроники.

Очень важно, что помимо исследовательских функций сканирующая туннельная микроскопия может выполнять еще и активные - обеспечивать захват отдельных атомов, перенос их в новую позицию, атомарную сборку проводников шириной в один атом, локальные химические реакции, манипулирование отдельными молекулами.

В настоящее время в мире в широком ассортименте выпускаются СЗМ и принадлежности к ним. Среди наиболее известных фирм можно назвать Digital Instruments, Park Scientific Instruments, Omicron, Topometrix, Burleigh и др. Цены на СЗМ-устройства промышленного производства колеблются в широких пределах — от 40 тыс. долл. за простейший АСМ до 100–200 тыс. долл. и выше в зависимости от комплектации и спектра решаемых задач. Изготавливаются СЗМ также в России (фирмы Nanotechnology MDT, HTE) и Республике Беларусь (ИММС НАНБ).

Терминология, сложившаяся в сканирующей зондовой микроскопии, несет на себе отпечаток своего англоязычного происхождения. Для большинства терминов несложно найти русский эквивалент, однако достаточно часто можно слышать и читать, к примеру, не «острие», а «тип», не «консоль», а «кантилевер». Некоторую неопределенность вносят в терминологию появляющиеся в последнее время новые методики. Так, фирма Digital Instruments, впервые реализовавшая в своих устройствах «режим обстукивания», зарегистрировала само название этого режима как торговую марку – Tapping Mode. В итоге сходные режимы в СЗМ других фирм, остающиеся по сути тем же процессом, называются иначе.

Все СЗМ содержат компоненты, схематично представленные на рисунке. В конструкции каждого сканирующего зондового микроскопа есть свои отличия. В комплекте прибора могут также присутствовать дополнительные устройства, позволяющие модифицировать базовый блок для решения специальных задач. Однако общая структура СЗМ остается более или менее одинаковой. В состав СЗМ-комплекса обычно входит компьютер, который управляет работой электромеханической части микроскопа, принимает и записывает регистрируемые зондом данные, производит на их основе построение СЗМ-изображения и, кроме того, позволяет обрабатывать полученное изображение, без чего подчас бывает трудно или вообще невозможно проанализировать наблюдаемую картину.

***Кантилевер*** – это всего лишь крошечная балка; толщина которой составляет от 0.1 до 5 мкм, ширина - от 10 до 40 мкм, а длина - от 100 до 200 мкм. С его помощью ученые могут «ощупать» поверхность и лежащие на ней отдельные молекулы, перемещать их, производить химические опыты со столь малыми количествами веществ, которые нельзя взвесить даже на самых точных лабораторных весах.

От длины, ширины, толщины, а также природы материала, из которого сделан кантилевер, зависит его жесткость. Чем кантилевер длиннее и тоньше – тем легче он гнется. Можно сделать такой мягкий кантилевер, что с его помощью возможно будет надавить на поверхность с силой в одну миллиардную долю ньютона. Это в тысячу раз меньше, чем сила, с которой пылинка давит на стол, на котором она лежит.

Такие маленькие силы нужны для сканирования поверхности, чтобы, например, можно было отличить лежащие на ней отдельные молекулы. На кончике кантилевера обычно расположена микроскопическая и очень острая иголка. Если бы кантилевер не мог хорошо гнуться, то при подводе его к поверхности с помощью системы нанопозиционирования, игла просто повредила бы поверхность, воткнувшись в нее. Но кантилевер всегда подбирают настолько мягким, чтобы при подводе к поверхности он мог изогнуться, а поверхность оставалась бы в целости и сохранности. В какой-то степени кантилевер похож по своим функциям на инструмент лозоходца – расщепленную лозу, которая то ли воду под землей чувствует, то ли настроение ее обладателя, однако величина отколонения (или частота колебаний в особом режиме работы) кантилевера связаны с вполне физическими явлениями - взаимодействием с атомами или молекулами на поверхности исследуемого образца. Кантилеверы также применяются для модификации поверхности. Используя жесткие кантилеверы (и алмазные иглы) можно делать гравировку и проводить «наночеканку» – выдавливать на поверхности крошечные рисунки (наноинденторы).

Производство кантилеверов основано на использовании двух материалах – кремния и нитрида кремния. Острия для «атомно-силовой микроскопии» (АСМ) также изготавливают из кремния, нитрида кремния или алмаза, а также используют покрытия TiN, W2C, Pt, Au, или магнитных материалов Fe-Ni/Cr, Co/Cr, CoSm/Cr. Чтобы сделать столь маленькие детали, используют процессы литографии, химического и физического травления. Для улучшения светоотражающих свойств обратную сторону зонда АСМ обычно покрывают алюминием или золотом с помощью термического напыления в вакууме. Кроме того, покрытие кантилевера пьезоэлектрической керамикой на основе цирконата-титаната свинца позволяет управлять движением кантилевера, прикладывая к контактам разность потенциалов или непосредственно считывать частоту его свободных колебаний. Такие устройства находят сегодня широкое применение для разработки и создания «наноэлектромеханических систем», «систем нанопозиционирования», «наноактюаторов», «наносенсоров», «нановесов» и т.д.

**4.2. Туннельная микроскопия**

***Сканирующий туннельный микроскоп*** (СТМ) исторически является предшественником всех сканирующих зондовых микроскопов. СТМ был первым устройством, давшим реальные изображения поверхностей с атомным разрешением

В качестве зонда в СТМ используется острая проводящая игла. Между острием иглы и образцом прикладывается рабочее напряжение, и при подводе острия к образцу примерно до 0,5–1,0 нм электроны с образца начинают “туннелировать” через зазор к острию, или наоборот, в зависимости от полярности рабочего напряжения. На основании данных о токе туннелирования в СТМ проводится визуализация топографии. Чтобы происходило туннелирование, как образец, так и острие должны быть проводниками или полупроводниками. Изображений непроводящих материалов СТМ дать не может.

Останавливаясь на физических принципах, положенных в основу работы СТМ, отметим, что процесс туннелирования электронов происходит при перекрытии волновых функций атомов острия сканирующей иглы и поверхности. Туннельный ток между двумя металлическими телами описывается уравнением *I* = 10exp[–*C*(*z*)1/2]. При типичной высоте потенциального барьера  = 4 эВ туннельный ток снижается на порядок, если зазор *z* уменьшается на 0,1 нм. Эти свойства и являются причиной того, что острие туннельного микроскопа обычно должно находится так близко к образцу – на расстоянии 0,5–1 нм. Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния придает СТМ очень высокую чувствительность: считается, что с помощью туннелирования можно измерять объекты порядка 0,001 нм.

Основное приложение СТМ – это измерения топографии. Именно благодаря своей чрезвычайно высокой чувствительности СТМ способен формировать изображения поверхностей с субангстремной точностью по вертикали и атомным латеральным (т.е. в горизонтальном направлении) разрешением.

Существуют два варианта конструкции СТМ в зависимости от режима сканирования образцов. В режиме постоянной высоты острие иглы перемещается в горизонтальной плоскости над образцом, а ток туннелирования изменяется. Исходя из данных о величинах тока туннелирования, промеренных в каждой точке сканирования поверхности образца, строится образ топографии.

У каждого режима есть преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты более быстрый, так как системе не приходится передвигать сканирующее устройство вверх и вниз, но при этом можно получить полезную информацию только с относительно гладких поверхностей. В режиме постоянного тока можно с высокой точностью измерять нерегулярные поверхности, но измерения занимают больше времени.

***Сканирующая туннельная спектроскопия***(СТС) является наряду с измерениями топографии другой важной областью приложения СТМ. В первом приближении образ, составленный из значений тока туннелирования, отражает топографию поверхности образца. Если же говорить более точно, туннельный ток соответствует электронной плотности состояний поверхности. В действительности СТМ регистрирует количество заполненных или незаполненных электронных состояний вблизи поверхности Ферми в диапазоне значений энергии, определяемом прикладываемым рабочим напряжением. Можно сказать, что СТМ измеряет скорее не физическую топографию, а поверхность постоянной вероятности туннелирования

**4.3. Атомно-силовая микроскопия**

***Атомно-силовые микроскопы*** (АСМ) появились как развитие СТМ-технологии, однако заложенные в них совершенно иные принципы позволяют исследовать поверхности любых материалов – проводящих, полупроводников, а также изоляторов, т.е. непроводящих электрический ток. АСМ зондируют поверхность образца острой иглой длиной 1–2 мкм и диаметром обычно не более 10 нм. Игла устанавливается на свободном конце измерительной консоли.

Основной принцип работы АСМ заключается в воздействии сил со стороны поверхности образца на острие сканирующей иглы. Сила, которая чаще всего ассоциируется с АСМ, – это межатомная сила, называемая также Ван-дер- Ваальсовой.

На рисунке схематически представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом. Правая часть кривой характеризует ситуацию, когда атомы острия и поверхности разделены большим расстоянием. По мере постепенного сближения они будут сначала слабо, а затем все сильнее притягиваться друг к другу. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравновешиваются при расстоянии между атомами порядка двух ангстрем, что приблизительно составляет длину химической связи. Когда суммарная межатомная сила становится положительной (отталкивающей), то это означает, что атомы вступили в контакт.

В отношении контакта между острием сканирующей иглы и поверхностью исследуемого образца работа атомно-силового микроскопа обычно проходит в одном из режимов, соответствующим обозначенным на рисунке участкам кривой межатомного взаимодействия. Это контактный и бесконтактный режимы, сочетание которых дает т.н. режим «обстукивания»

При контактном режиме, известном иначе как режим отталкивания, острие сканирующей иглы АСМ приходит в мягкий “физический контакт” с образцом. Измерительная консоль, на свободном конце которой расположена игла, обычно характеризуется низкой константой упругости, величина которой должна быть меньше, чем эффективная константа упругости, удерживающая атомы образца вместе.

Наклон кривой на графике межатомных сил в области отталкивания, или контакта, очень крутой. Вследствие этого отталкивающая сила уравновешивает практически любую силу, которая пытается сблизить атомы друг с другом. Для АСМ это означает, что если измерительная консоль прижимает острие иглы к поверхности, то консоль скорее изогнется, чем ей удастся приблизить острие к атомам образца. Даже если изготовить очень жесткую консоль, чтобы приложить огромную силу к образцу, межатомное расстояние между острием и атомами образца уменьшится ненамного. Вероятнее всего деформируется поверхность образца.

**4.4. Магнитно-силовая микроскопия**

***Магнитно-силовой микроскоп*** (МСМ) отображает пространственные вариации магнитных сил на поверхности образца. Особенностью конструкции МСМ является то, что острие сканирующей иглы покрывается тонкой ферромагнитной пленкой. МСМ работает в бесконтактном режиме и детектирует изменения в резонансной частоте измерительной консоли, обусловленные изменениями магнитного поля в зазоре между острием сканирующей иглы и образцом. МСМ может визуализировать естественно встречающиеся и свободно записанные доменные структуры в магнитных материалах.

Микромагнит в виде заостренной иглы перемещают вблизи поверхности образца, регистрируя силы взаимодействия с образцом. Для перемещения острия относительно исследуемой поверхности используется прецизионный трехкоординатный микроманипулятор. Обычно в зондовой микроскопии такой манипулятор изготавливают из пьезокерамической трубки с системой электродов. При подаче напряжения на электроды трубка может изгибаться, удлиняться или укорачиваться, производя тем самым перемещение образца (или иглы) по трем координатам *X, Y* и Z. В зависимости от размеров пьезотрубки максимальное перемещение образца может быть обеспечено в диапазоне от единиц до сотни микрон. Точность позиционирования такого манипулятора достигает сотых долей нанометра. Зондирующее острие располагают на упругой мик-роминиатюрной консоли (кантилевере), по изгибу которой, регистрируемому, например, с помощью оптической системы, можно определять силу взаимодействия между острием и поверхностью. В магнитно-силовом микроскопе при сканировании образца игла проходит по одному и тому же месту дважды. Первый раз она движется по поверхности образца в контакте с ним, при этом компьютер запоминает ее траекторию, которая в этом случае соответствует профилю исследуемой поверхности. Магнитные свойства образца, если пренебречь деформациями поверхности (они обычно невелики), не оказывают влияния на наблюдаемую траекторию. Второй раз микроконсоль проходит по той же траектории над тем жеучастком поверхности, но на некотором удалении от нее. При таком движении на иглу, расположенную на микроконсоли, действуют уже не контактные силы, как в первом случае. Если иглу отвести на расстояние 10–50 нм, то универсальное ван-дер-ваальсово притяжение затухает и остаются только более дальнодействующие магнитные силы, так что отклонение иглы от заранее обусловленной траектории будет определяться именно магнитными свойствами образца. В реальных экспериментах для достижения максимальной чувствительности кантилевер приводят в состояние резонанса, и игла проходит образец дважды: первый раз отслеживает профиль поверхности в режиме прерывистого контакта, второй раз — при свободных колебаниях, на удалении от поверхности. Регистрация в процессе измерений амплитуды, фазы или частоты колебаний дает более точную информацию о магнитных включениях (доменах, кластерах) в исследуемом объекте.

Магнитно-силовой микроскоп нашел практическое применение при разработке и конструировании магнитных носителей информации — магнитных лент, винчестеров, магнитооптических дисков и пр. Он позволяет увидеть в материале отдельные магнитные области (до 10 нм).

 Изображения, полученные с помощью МСМ, содержат информацию как о топографии, так и о магнитных свойствах поверхности. Какая информация преобладает на изображении, зависит от величины расстояния между острием и поверхностью, потому что межатомная магнитная сила существует при больших зазорах, чем это наблюдается для Ван-дер-Ваальсовой силы. Если острие находится близко к поверхности (<10 нм), то в режиме работы стандартного бесконтактного АСМ на изображении будет отражена преимущественно топография. При увеличении зазора между острием и образцом (примерно до 30–300 нм) влияние топографии снижается, и становятся видны магнитные эффекты. Анализируя ряд изображений, полученных при различной высоте острия над поверхностью, можно успешно отделить магнитные эффекты от влияния топографии. Подобное поведение характерно также и для электростатических сил.

**4.5 Электросиловая микроскопия**

***Электросиловая микроскопия***. В электросиловой микроскопии для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. Рассмотрим систему, состоящую из зондового датчика, у которого зонд имеет проводящее покрытие, и образца, представляющего собой тонкий слой материала на хорошо проводящей подложке.