ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ

Богорош А.Т., Каюк Я.Ф., Полищук О.Б., Стогний В.И.
Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт”
37, проспект Перемоги, Киев, 03056, Украина
E-mail: obogorosh@mon.gov.ua

Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества - макроскопические ансамбли частиц с размерами до нескольких нанометров. Необыкновенные свойства этих материалов обусловленны как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, которое зависит от характера взаимодействия между наночастицами.

При изучении нанокристаллического состояния важно установить: существует ли резко выраженная граница между состоянием массивного вещества и нанокристаллическим состоянием, т.е. имеется ли некоторый критический размер зерна или частицы, ниже которого обнаруживаются свойства, характерные для нанокристала, а выше - для массивного (объемного) вещества. Иначе говоря, является ли с точки зрения термодинамики переход от массивного вещества к нанокристаллическому фазовым переходом первого рода.

На первый взгляд переход к нанокристалическому состоянию не является фазовым переходом, так как размерные эффекты на всех свойствах обнаруживаются постепенно и постепенно нарастают по мере уменьшения размера изолированных наночастиц или размера зерен в конденсированных наноматериалах. Кроме того, все без исключения экспериментальные исследования осуществлены на материалах со значительной дисперсией размеров частиц или зерен, поэтому вполне естественно предположить, что дисперсия размеров размывает фазовый переход, если таковой имеется. Доказательством этого мог бы быть эксперимент по выявлению размерного эффекта, проведенный на серии материалов одинакового химического состава, но разного четко определенного размера частиц или зерен.

Обобщенные свойства мелкодисперсных сред металлов, сплавов и полупроводников успешно используются для катализа химических реакций, которые при их присутствии протекают и при более низкой температуре. Высокую каталитическую активность маленьких частиц объясняют электронным и геометрическим эффектами, хотя такое распределение очень условно, ибо оба эффекта имеют одну и ту же природу - маленький размер частицы. Число атомов в изолированной металлической частице мало, поэтому расстояние между энергетическими уровнями $\delta \sim E_F /N$ (E_F - энергия Ферми, N - число атомов в частице) сравнимо с тепловой энергией k_BT. В пределе, когда $\delta > k_BT$, уровни оказываются дискретными и частица теряет металлические свойства. Каталитическая активность маленьких металлических частиц начинает обнаруживаться, если значение δ близко к k_BT. Это позволяет оценить размер частицы, при котором обнаруживаются каталитические свойства. Для металлов при комнатной температуре каталитические свойства начинают заметно меняться при достижении частицами размера 2-8 нм. Кроме описанного первичного электронного эффекта существует вторичный электронный эффект, который обусловлен тем, что в маленьких частицах большая часть атомов находится на поверхности и имеет другую электронную конфигурацию по сравнению с атомами, расположенными внутри частицы.

Геометрический эффект катализа связан с соотношением числа атомов, расположенных на поверхности (на гранях, на ребрах и вершинах маленькой частицы), и

таких, которые имеют различную координацию. Если наиболее каталитически активные атомы обладают малой координацией, то каталитическая активность возрастает с уменьшением размера частиц. Если же каталитически активные атомы расположены на гранях и имеют более высокую координацию по сравнению с атомами вершин и ребер, то повышение скорости реакции при катализации будут обеспечивать более крупные частицы.

Проявлением химического размерного эффекта является также повышение химической активности, которая наблюдается в тонкопленочных гетероструктурах. Например, в двухслойных оксидных гетероструктурах Mg/Nb_20_5 реакция типа

$Mg + Nb_20_5 \rightarrow MgNb_20_6$

спонтанно протекает при температуре на 800-1000 К ниже, чем та же реакция между обычными крупнозернистыми оксидами.

Проблема получения слабодисперсных порошков металлов, сплавов, соединений и сверхмелкозернистых материалов из них решается по мере развития различных технологий получения наночастиц. В **м**етоде конденсации изолированные наночастицы обычно получают испарением металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи холодной поверхности. Это простейший способ получения нанокристаллических порошков. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, полученные испарением в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию в результате столкновения с атомами газа и образуют сегрегации (кластеры).

Получаемые испарением и конденсацией нанокристаллические частицы размером менее 20 нм имеют сферическую форму, а более крупные частицы могут обладать огранкой. Распределение нанокристаллитов по размерам является логарифмически нормальным и описывается функцией $F(d)=(\sqrt{2\pi}\ 1n\sigma_g)^{-1} \exp[-(lnd-lnd_g)^{2/21}n^2\sigma_g]$, где d — диаметр частицы; d_g – средний геометрический диаметр; σ_g – дисперсия. Анализ результатов показывает, что большинство распределений наночастиц металлов, полученных методом испарения и конденсации, описывается данной формулой при σ_g = 1,4±0,2.

Самостоятельной технологической задачей является сбор полученного конденсацией нанокристаличного порошка, так как его отдельные частицы настолько мелкие, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаясь под действием силы веса. Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры или центробежное осаждение.

Основные закономерности образования нанокристаличних частиц методом испарения и конденсации сводятся к следующему.

1. Образование наночастиц происходит при охлаждении пара в зоне конденсации. Эффективность процесса тем выше, чем ниже давление газа. Внутренняя граница зоны конденсации находится вблизи испарителя, а его внешняя граница по мере уменьшения давления инертного газа может выйти за пределы реакционного сосуда.

2. При увеличении давления газа до нескольких сотен Па средний размер частиц сначала быстро возрастает, а затем медленно приближается к предельному значению в области давлений, превышающих 2500 Па.

3. При одинаковом давлении в реакционном сосуде замена инертного газа меньшего атомного веса на больший (напр., гелия на ксенон) сопровождается возрастанием размера частиц в несколько раз.

4. Особенностью нанокристаллического состояния по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества является отсутствие соответствующего ему по структуре и размытости границ равновесного состояния.