

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**АНДИЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**имени З. М. БАБУРА**

**Физико-математический факультет**

**Кафедра физика**

**по специальности «Физика 5140200»**

# **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

**НА ТЕМУ: ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ**

**Выполнила студентка 4 курса ФЕ группы**

**Н.Аббосова**

**Научный руководитель:**

**д.ф-м.н.проф С. Зайнобидинов**

**Андижан-2017**

## **ВВЕДЕНИЕ**

<b>ГЛАВА I. ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ</b>	<b>3</b>
1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	4
1.2 КРАТКАЯ СПРАВКА ПО ИСТОРИИ НАНОТЕХНОЛОГИИ .	6
1.3 ОБОРУДОВАНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ .	8
1.4 ОСНОВНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НАИБОЛЕЕ ИЗУЧЕННЫЕ.	15
КРАТКИЕ ЗАКЛЮЧЕНИЯ	21
<b>ГЛАВА II. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ</b>	
2.1. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, ПРОВОЛКИ И ПЛОСКОСТИ .	22
2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ .	23
2.3. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ.	29
2.4. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ – ФУЛЛЕРЕНОВ И НАНОТРУБОК.	33
КРАТКИЕ ЗАКЛЮЧЕНИЯ	42
<b>ГЛАВА III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ</b>	
3.1 СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ	43
3.2 ПЕРИОД РЕШЕТКИ.	54
3.3 ФОНОННЫЙ СПЕКТР И ТЕПЛОЕМКОСТЬ.	58
3.4 МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	61 75
СПИСОК ИСПОЛЗУЕМЫЕ ЛИТЕРАТУРЫ.	78

## **Введение**

**Актуальность исследования.** Узбекистан в соответствии с выработанными принципами и приоритетами последовательно и уверенно продвигается по собственному пути обновления и прогресса. Притворяется в жизнь стратегия действий по развитию Узбекистана. Уже реально ощутимыми стали результаты процесса реформирования во всех сферах общественной жизни. В XXI веке нанотехнология, наноматериалы, наноинструменты, наноэлектроника, нанофотоника, наносенсорика, наномедицина и другие области стремительно развиваются. Настоящая выпускная квалификационная работа была посвящена исследованию наночастиц и их физических свойств. Исходя из актуальности проблемы в этой работе, основные исследования направлены на изучение физических веществ наноразмерных процессов.

**Цель исследования.** Основной целью было изучение истории развития исследований в области нанофизики и нанотехнологий, особенностей основных типов наноматериалов и их физических свойств .

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задания:

- Создать краткую справку по истории нанотехнологий и оборудование нанотехнологий.
- Классификация наночастиц, способ получения углеродных наночастиц-фуллеренов и нанотрубок.
- Структурные и фазовые превращения, фононный спектр и теплоемкость, магнитные и оптические свойства наночастиц.

**Объектом исследования.** Фуллерены и углеродные наночастицы.

**Предметом исследования.** Фононный спектр и теплоемкость, магнитные и оптические свойства наночастиц.

**Структура и объем работы:** Данная выпускная-квалификационная работа состоит из введения, 3-х глав и выводов.

# ГЛАВА I. ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

## 1.1. Основные понятия

Задача технологии - использование законов природы на благо человека. Существуют “технологии машиностроения”, “технологии химической очистки воды”, “информационные технологии” и т.д.

Видно, что технологии в основе своей различаются природой исходного материала. Именно значительная разница между такими видами сырья, как металлические конструкции и информация, определяет и существенные различия в методах их обработки и преобразования. Ведь еще лет 15-20 тому назад сотовые телефоны, например, считались устройствами типа “high-tech”. Однако сегодня “мобилой” уже никого не удивишь. Поэтому мы полагаем, что уместно называть “высокими” все передовые технологии, характерные для того или иного этапа развития общества. Теперь дадим определение собственно “нанотехнологии”. В начале главы мы уже упоминали о том, что приставка **нано** (от греч. “nannos” — “карлик”) означает одну миллиардную ( $10^{-9}$ ) долю какой-либо единицы (в нашем случае - метра). Атомы и мельчайшие молекулы имеют размер порядка 1 нанометра. Нанотехнология призвана прецизионно (сверхточно) манипулировать индивидуальными атомами и молекулами. Она изменит наш мир больше, чем мы можем себе представить.

*Нанотехнология - это совокупность методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами.*

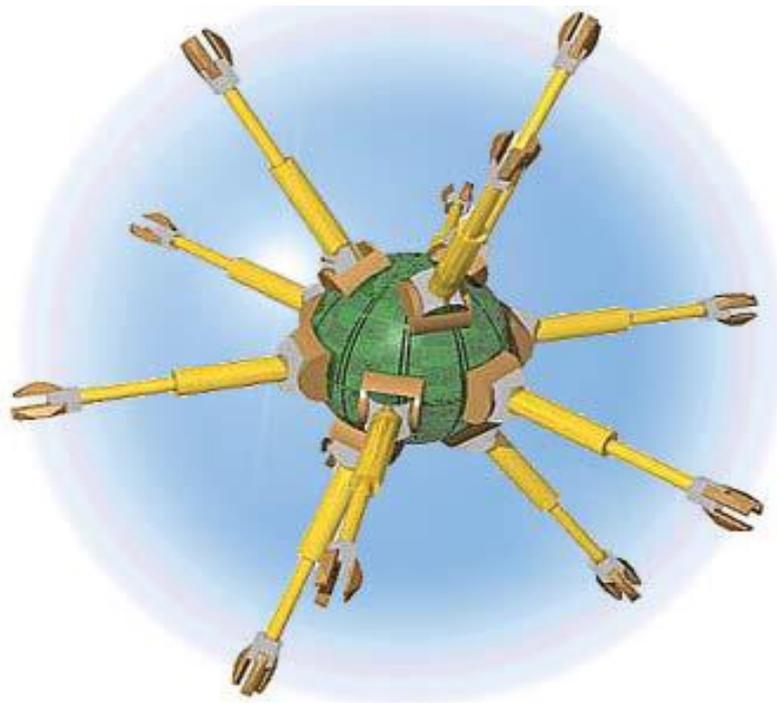
В связи с данным определением нанотехнологий возникает естественный вопрос: каким же образом мы можем манипулировать веществом на уровне атомов и молекул? Ведь наши руки слишком громадны для наномасштаба. Самое изящное решение этой проблемы, способное совершить новую технологическую революцию, предложил Эрик Дрекслер в

книге “Машины созидания”. Для манипулирования атомами он изобрел специальные наномашинны, или **ассемблеры**.

*Ассемблер — это молекулярная машина, способная к саморепликации, которая может быть запрограммирована строить практически любую молекулярную структуру или устройство из более простых химических строительных блоков.*

Главная задача ассемблера - соединение атомов и молекул в заданном порядке. Он должен уметь строить наносистемы любого назначения - двигатели, станки, вычислительные устройства, средства связи и т.д. Это будет универсальный молекулярный робот со сменными программами на “перфолентах” типа цепочек РНК или ДНК. Внешний вид сборщика можно представить себе как “ящик” нанометрового размера с “рукой” - манипулятором длиной в сотню атомов. Исходным материалом для манипулятора могут служить атомы, молекулы и химически активные молекулярные конструкции. Внутри сборщика размещены устройства, управляющие работой манипулятора и содержащие программу всех его действий. Поскольку составление больших молекул со сложной структурой потребует особой точности в позиционировании, ассемблер должен иметь несколько таких манипуляторов. Возможно, ассемблер будет чем-то похож на паука, при этом одними “лапами” он будет держаться за поверхность, а другими складывать сложные молекулярные структуры атом за атомом. Наиболее популярная схема наноассемблера представлена на рис.1.

Управлять сборщиками должны будут нанокomпьютеры, программируемые на каком-нибудь обычном языке управления промышленными роботами и имеющие связь с обычным компьютером, которым управляет человек. Представим, что человек-оператор моделирует на компьютере некоторую конструкцию, особым образом задавая её молекулярную структуру. “Нарисовав” нужный объект, он передает команду ассемблерам, которые начинают создавать его атом за атомом.



*Рис 1. Внешний вид ассемблера*

И через некоторое время у конструктора появляется готовая вещь с заданными характеристиками при минимальном вмешательстве человека.

## 1.2. Краткая справка по истории нанотехнологии

Дедушкой нанотехнологий можно считать греческого философа Демокрита. 2400 лет назад он впервые использовал слово “атом” для описания самой малой частицы вещества.

1905 Швейцарский физик Альберт Эйнштейн опубликовал работу, в которой доказал, что размер молекулы сахара составляет примерно 1 нанометр.

1931 Немецкие физики Макс Кнолл и Эрнст Руска создали электронный микроскоп, который впервые позволил исследовать нанообъекты.

1959 Американский физик Ричард Фейнман впервые опубликовал работу, где оценивались перспективы миниатюризации. Основные

положения нанотехнологий были намечены в его легендарной лекции “Там внизу — много места” (“There’s Plenty of Room at the Bottom”), произнесенной им в Калифорнийском Технологическом Институте. Фейнман научно доказал, что с точки зрения фундаментальных законов физики нет никаких препятствий к тому, чтобы создавать вещи прямо из атомов.

Тогда его слова казались фантастикой только лишь по одной причине: еще не существовало технологии, позволяющей оперировать отдельными атомами (то есть опознать атом, взять его и поставить на другое место). 1968 Альфред Чои Джон Артур, сотрудники научного подразделения американской компании Bell, разработали теоретические основы nano-обработки поверхностей.

1974 Японский физик Норио Танигучи ввел в научный оборот слово “нанотехника”, предложив называть так механизмы размером менее 1 микрона.

1981 Германские физики Герд Бинниг и Генрих Рорер создали сканирующий туннельный микроскоп - прибор, позволяющий осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне. Через четыре года они получили Нобелевскую премию.

1985 Американские физики Роберт Керл, Хэрольд Крото и Ричард Смолли создали технологию, позволяющую точно измерять предметы диаметром в один нанометр.

1986 Создан атомно-силовой микроскоп, позволяющий, в отличие от туннельного микроскопа, осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими.

1986 Нанотехнология стала известна широкой публике. Американский футуролог Эрик Дрекслер опубликовал книгу, в которой предсказал, что нанотехнология в скором времени начнет активно развиваться.

1989 Дональд Эйглер, сотрудник компании IBM, выложил название

своей фирмы атомами ксенона. 1998 Голландский физик СеезДеккер создал нанотранзистор.

2000 Администрация США объявила “Национальную нанотехнологическую инициативу” (National Nanotechnology Initiative).

Стремительное развитие нанотехнологий вызвано еще и потребностями общества в быстрой переработке огромных массивов информации.

Современные кремниевые чипы могут при всевозможных технических ухищрениях уменьшаться ещё примерно до 2012 года. Но при ширине дорожки в 40-50 нанометров возрастут квантовомеханические помехи: электроны начнут пробивать переходы в транзисторах за счет туннельного эффекта (о нем речь пойдет ниже), что равнозначно короткому замыканию. Выходом могли бы послужить наночипы, в которых вместо кремния используются различные углеродные соединения размером в несколько нанометров. В настоящее время ведутся самые интенсивные разработки в этом направлении.

### 1.3. Оборудование нанотехнологии

Всякая технология, будь то обработка материала на макро-, микро- или наноуровне, не может обходиться без средств измерения соответствующих величин. Среди многообразия измерительных приборов существуют специальные приборы для измерения как больших, так и малых расстояний.

Так, малые расстояния вплоть до миллиметрового ( $10^{-3}$  м) порядка легко измеряются с помощью обычной линейки. Ею можно измерить, например, толщину куска плотного картона. Не так уж трудно измерить толщину тонкого листа бумаги, если таких листов много. Сложите в стопку сто листов, возьмите линейку и разделите получившуюся величину на 100. В результате такого измерения мы получаем толщину одного листа, исходя из

того, что все листы совершенно одинаковые.

*Туннельный эффект* является принципиально квантово-механическим эффектом, не имеющим аналога в классической физике, и потому представляет огромный интерес для исследователей. Он основан на корпускулярно-волновом дуализме — двойственной природе элементарных частиц.

С точки зрения классической механики очевидно, что никакое материальное тело, имеющее энергию  $E$ , не может преодолеть потенциальный барьер высотой  $V_0$ , если  $V_0 > E$ . Например, если принять за материальное тело мяч, а за потенциальный барьер — очень высокий бетонный забор, то понятно, что если кинуть мяч в сторону забора недостаточно высоко — так, что его энергии не хватит на перелет стоящего перед ним барьера, то он, ударившись о преграду, отскочит назад.

Однако если в качестве материального тела рассмотреть электрон, то оказывается, что даже если высота потенциального барьера выше, чем собственная энергия электрона, то он с определенной вероятностью может оказаться с другой стороны барьера, лишь незначительно изменив свою энергию, как если бы в “заборе” оказалась некая “дырка” или туннель.

Это необъяснимое, на первый взгляд, туннелирование является следствием того, что электрону присущи как корпускулярные, так и волновые свойства. Будь электрон классической частицей, обладающей энергией  $E$ , он, встретив на своем пути преграду, требующую для преодоления большей энергии, должен был бы отразиться от этой преграды. Однако, будучи одновременно и волной, он проходит сквозь эту преграду, подобно тому, как рентгеновские волны свободно проходят сквозь материальные объекты.

Таким образом, над поверхностью любого проводника или полупроводника всегда наблюдается некоторое количество свободных электронов, “вышедших” за его пределы не в результате термоэлектронной эмиссии, а благодаря туннельному эффекту.

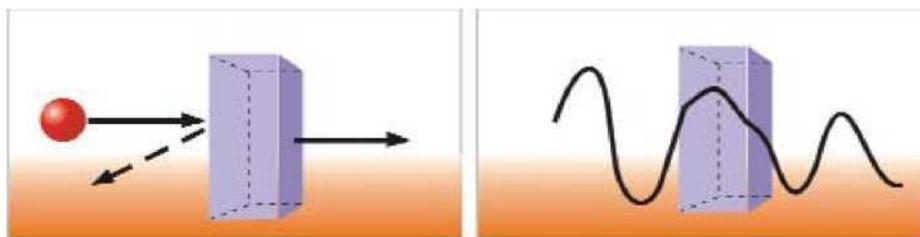


Рис 2. Туннельный эффект

Если взять два проводящих вещества, расположить их на расстоянии 0,5 нм друг от друга и приложить к ним сравнительно малую разность потенциалов (0,1-1 В), то между ними возникнет электрический ток, обусловленный туннельным эффектом, который называется туннельным током. Если повторить тот же опыт, но к поверхности интересующего тела поднести острый предмет, например, очень тонкую иглу с кончиком в атом толщину, то, проводя ею над изучаемым объектом (сканируя его поверхность) можно получать информацию о строении объекта на атомном уровне.

В 1981 году сотрудники компании ИВМ Г. Бининг и Г. Рорер на основе этого явления построили первый *сканирующий туннельный микроскоп* (СТМ) и в 1982г. с его помощью впервые в истории получили изображение поверхности золота, а затем и кремния с атомарным разрешением.

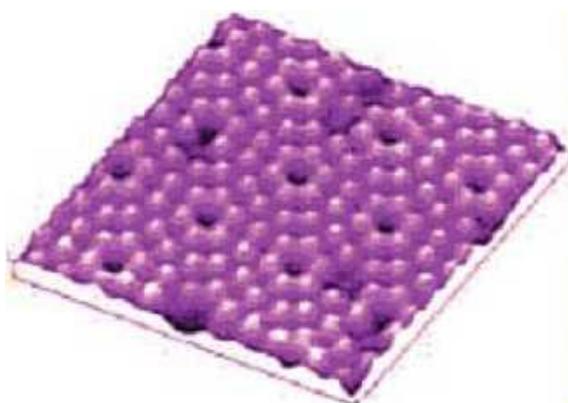


Рис.3. СТМ изображение поверхности монокристаллического кремния

Рабочим органом СТМ — зондом — служит токопроводящая металлическая игла. Зонд подводится к изучаемой поверхности на очень близкое расстояние ( $\sim 0,5$  нм) и при подаче на зонд постоянного напряжения между ними возникает туннельный ток, который экспоненциально зависит от расстояния между зондом и образцом. Это значит, что при увеличении расстояния лишь на 0,1 нм туннельный ток уменьшается почти в 10 раз! Именно это и обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа, поскольку незначительные изменения по высоте рельефа поверхности вызывают существенное изменение туннельного тока.

Поддерживая ток и расстояние постоянным при помощи следящей системы, зонд сканирует поверхность, перемещаясь над ней по осям X и Y, то опускаясь, то поднимаясь в зависимости от ее рельефа.

Информация об этом перемещении отслеживается компьютером и программно визуализируется, чтобы исследователь мог увидеть на экране объект с нужным разрешением.

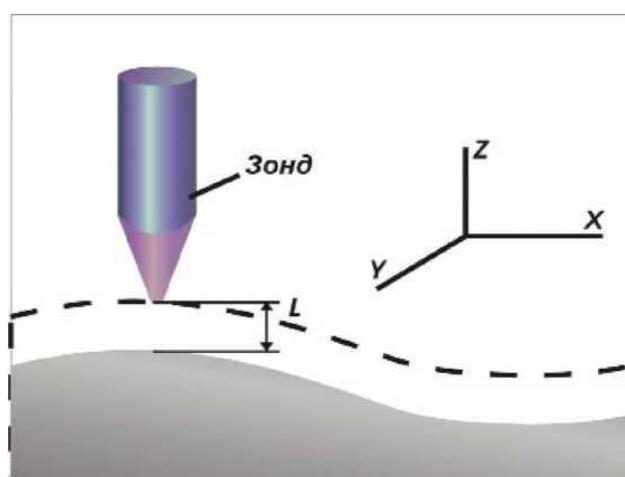


Рис 4. Схема работы СТМ

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 (рис. 5,а). Исходя из данных о величине тока туннелирования, измеренной в каждой точке поверхности, строится образ ее рельефа.

В *режиме постоянного тока* СТМ задействуется система обратной связи для поддержания постоянного тока туннелирования путем подстройки высоты сканирующего устройства над поверхностью в каждой ее точке (рис. 5,б).

У каждого режима есть преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты быстрее, так как системе не приходится передвигать сканирующее устройство вверх-вниз, но при этом можно получить полезную информацию только с относительно гладких образцов. В режиме постоянного тока можно с высокой точностью изучать сложные поверхности, но он занимает и больше времени.

Важной деталью сканирующего туннельного микроскопа является механический манипулятор, который должен обеспечивать перемещение зонда над поверхностью с точностью до тысячных долей нанометра. Обычно механический манипулятор изготавливают из пьезокерамического материала.

Удивительным свойством такого материала является *пьезоэффект*. Суть его заключается в следующем: если из пьезоматериала вырезать прямоугольную балку, нанести на противоположные стороны металлические электроды и приложить к ним разность потенциалов, то под действием тока произойдет изменение геометрических размеров балки. И наоборот: при малейшей деформации (сжатии) балки на ее противоположных концах возникнет разность потенциалов. Таким образом, управляя малыми изменениями тока, можно добиться перемещения зонда на очень малые расстояния, необходимые для работы сканирующего микроскопа.

В практических конструкциях обычно используют пьезокерамические манипуляторы, выполненные в виде тонкостенной трубки с несколькими отдельными электродами. Управляющее напряжение вызывает удлинение

или изгиб таких манипуляторов и, соответственно, перемещение зонда по всем трем пространственным координатам X, Y и Z.

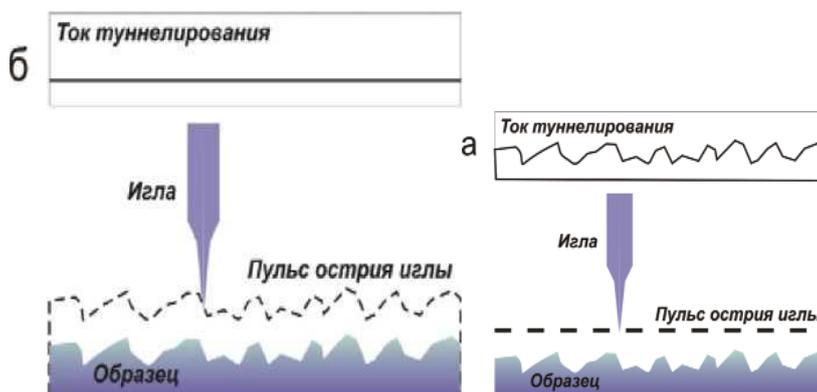


Рис 5. Режимы работы СТМ

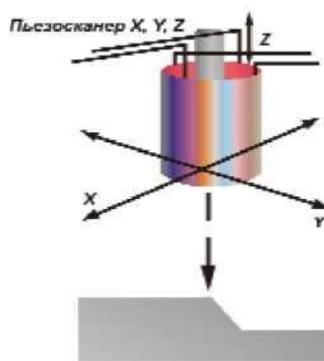


Рис 6. Схема пьезоманипулятора

Конструкции современных манипуляторов обеспечивают диапазон перемещения зонда до 100—200 мкм в плоскости и до 5—12 мкм по высоте.

Туннельный микроскоп позволил ученым исследовать поверхности на атомном уровне. Однако этот прибор имеет и ряд ограничений. Основанный на туннельном эффекте, он может применяться только для изучения материалов, хорошо проводящих электрический ток.

Но прогресс не стоит на месте, и в 1986 г в лаборатории Цюрихского отделения ИВМ были созданы микроскопы следующего поколения — **атомно-силовые** (АСМ). АСМ тоже позволяет исследовать поверхности с атомной точностью, но уже вовсе необязательно электропроводящие.

Сегодня именно он представляет наибольший интерес для исследователей.

Принципы действия атомно-силового и туннельного микроскопов практически одинаковы, только в отличие от туннельного работа атомно-силового микроскопа основана на использовании сил межатомных связей. На малых расстояниях (около 0,1 нм) между атомами двух тел действуют силы отталкивания (рис. 7б), а на больших — силы притяжения (рис. 7а).

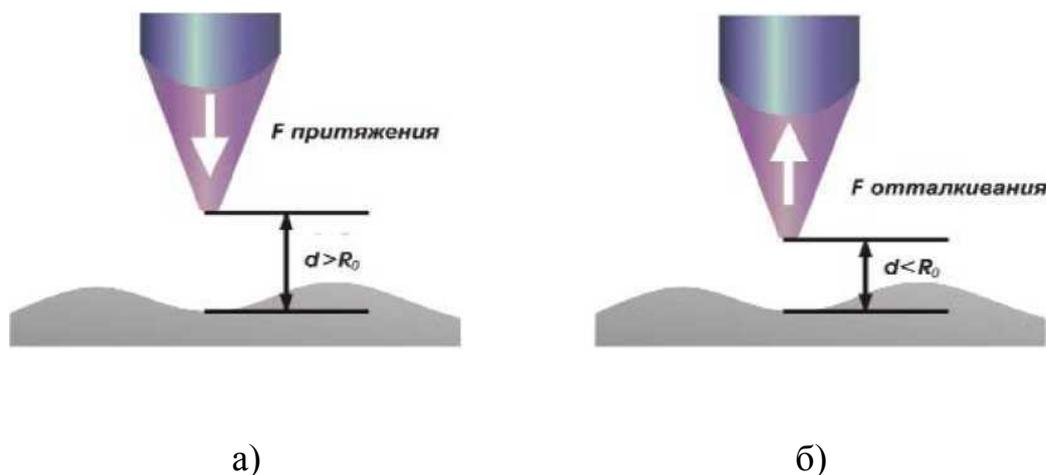


Рис 7. Принцип действия АСМ

В сканирующем атомно-силовом микроскопе такими телами служит исследуемая поверхность и скользящее над ней острие. В качестве зонда в АСМ обычно используется алмазная игла. При изменении силы  $F$ , действующей между поверхностью и острием, пружинка, на которой оно закреплено, отклоняется, и это регистрируется датчиком. Величина отклонения упругого элемента (пружинки) несет информацию о рельефе поверхности.

Подобно СТМ в АСМ сканирование поверхности может происходить двумя способами: **сканирование кантилевером** (зондом) и **сканирование подложкой**. В первом случае вдоль исследуемой поверхности движется кантилевер, во втором относительно неподвижного кантилевера движется сама подложка.

#### 1.4. Основные наночастицы наиболее изученные.

В 1985 году Роберт Керл, Гарольд Крото и Ричард Смолли совершенно неожиданно открыли принципиально новое углеродное соединение — **фуллерен**, уникальные свойства которого вызвали целый шквал исследований. В 1996 году первооткрывателям фуллеренов присуждена Нобелевская премия.

Основой молекулы фуллерена является углерод - этот уникальнейший химический элемент, отличающийся способностью соединяться с большинством элементов и образовывать молекулы самого различного состава и строения. Из школьного курса химии вам, конечно же, известно, что углерод имеет два основных аллотропных состояния: графит и алмаз. Так вот, с открытием фуллерена, можно сказать, углерод приобрел еще одно аллотропное состояние. Для начала рассмотрим структуры молекул графита, алмаза и фуллерена.

**Графит обладает** слоистой структурой.

Каждый его слой состоит из атомов углерода, ковалентно связанных друг с другом в правильные шестиугольники. Соседние слои удерживаются вместе слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Поэтому они легко скользят друг по другу. Примером этого может служить простой карандаш - когда вы проводите графитовым стержнем по бумаге, слои постепенно “отслаиваются” друг от друга, оставляя на ней след.

**Алмаз** имеет трехмерную **тетраэдрическую структуру**. Каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя другими.

Все атомы в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии (154 нм) друг от друга. Каждый из них связан с другими прямой ковалентной связью и образует в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую макромолекулу.

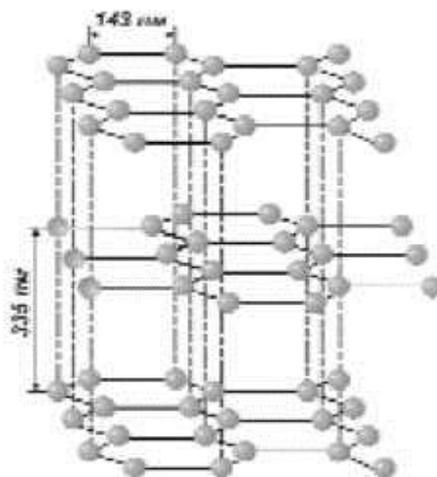


Рис 8. Структура графита



Рис.9. Структура алмаза

Благодаря высокой энергии ковалентных связей С-С алмаз обладает высочайшей прочностью и используется не только как драгоценный камень, но и в качестве сырья для изготовления металлорежущего и шлифовального инструмента (возможно, читателям доводилось слышать об алмазной обработке различных металлов).

**Фуллерены** получили свое название в честь архитектора Бакминстера Фуллера, который придумал подобные структуры для использования их в архитектуре (поэтому их также называют бакиболами). Фуллерен имеет *каркасную структуру*, очень напоминающую футбольный мяч, состоящий из “заплаток” пяти- и шестиугольной формы. Если

представить, что в вершинах этого многогранника находятся атомы углерода, то мы получим самый стабильный фуллерен  $C_{60}$ .

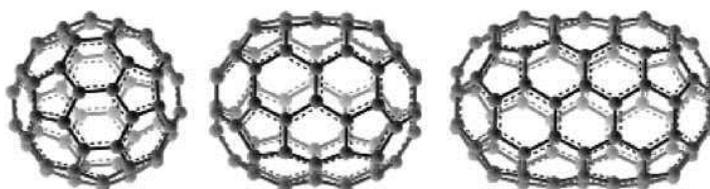
В молекуле  $C_{60}$ , которая является наиболее известным, а также наиболее симметричным представителем семейства фуллеренов, число шестиугольников равно 20. При этом каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками, а каждый шестиугольник имеет три общие стороны с шестиугольниками и три - с пятиугольниками.

Структура молекулы фуллерена интересна тем, что внутри такого углеродного “мячика” образуется полость, в которую благодаря капиллярным свойствам можно ввести атомы и молекулы других веществ, что дает, например, возможность их безопасной транспортировки.



*Рис.10. Структура фуллерена*

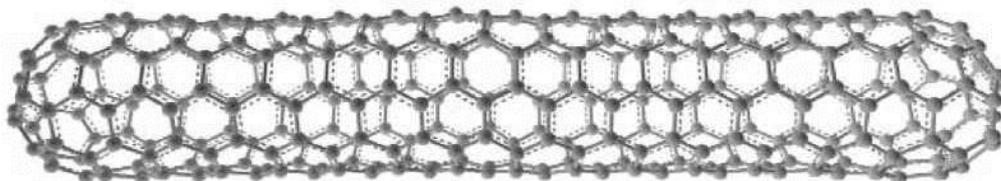
По мере исследования фуллеренов были синтезированы и изучены их молекулы, содержащие различное число атомов углерода - от 36 до 540.



*Рис.11. Представители фуллеренов а)  $C_{60}$  б)  $C_{70}$  в)  $C_{90}$*

Однако разнообразие углеродных каркасных структур на этом не заканчивается. В 1991 году японский профессор Сумио Иидзима обнаружил длинные углеродные цилиндры, получившие названия нанотрубок.

**Нанотрубка**— это молекула из более миллиона атомов углерода, представляющая собой трубку с диаметром около нанометра и длиной несколько десятков микрон. В стенках трубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников.



*Рис.12. Структура нанотрубки*

Структуру нанотрубок можно представить себе так: берем графитовую плоскость, вырезаем из нее полоску и “склеиваем” ее в цилиндр (на самом деле, конечно, нанотрубки растут совсем по-другому). Казалось бы, что может быть проще — берешь графитовую плоскость и сворачиваешь в цилиндр! — однако до экспериментального открытия нанотрубок никто из теоретиков их не предсказывал. Так что ученым оставалось только изучать их и удивляться.

А удивляться было чему — ведь эти изумительные нанотрубки в 100 тыс. раз тоньше человеческого волоса оказались на редкость прочным материалом. Нанотрубки в 50-100 раз прочнее стали и имеют в шесть раз меньшую плотность! *Модуль Юнга* — уровень сопротивления материала деформации — у нанотрубок вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. То есть трубки не только прочные, но и гибкие, и напоминают по своему поведению не ломкие соломинки, а жесткие резиновые трубки. Под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки ведут себя довольно экстравагантно: они не “рвутся”, не “ломаются”, а просто-напросто перестраиваются!

### *Ультрадисперсные наноматериалы.*

Рассмотренные выше фуллерены и нанотрубки из-за своих сверхмалых размеров относятся к ультрадисперсным.

*Дисперсность*— это степень раздробленности вещества на частицы. Чем меньше размер отдельной частицы, тем выше дисперсность. Большинство веществ окружающего нас мира существуют в виде дисперсных систем, например, грунты и почвы, многие технические материалы (песок, различные порошки и т.д.), некоторые продукты (соль, сахар, крупа). По степени дисперсности частицы можно разделить на грубодисперсные, *высокодисперсные*(или коллоидные, размер которых колеблется в пределах от  $10^{-5}$  —  $10^{-7}$ м) и *ультрадисперсные*(соответственно, нанометрового порядка).Повышенный интерес ученых к наноматериалам объясняется тем, что уменьшение дисперсности частиц какого-либо вещества может приводить к заметным изменениям их свойств. Так, еще в XIX веке Майкл Фарадей, впервые создав коллоидную суспензию золота, состоящую из крошечных частиц этого металла, обнаружил, что ее цвет менялся на фиолетовый, что свидетельствует об изменении отражающих свойств суспензии при уменьшении размеров частиц.

Такие углеродные наночастицы, как фуллерены и нанотрубки, своими удивительными свойствами тоже подтверждают тот факт, что многие вещества в наноформе не ведут себя так же, как в привычном для нас виде. Это объясняется тем, что с уменьшением размеров частиц увеличивается интенсивность их взаимодействия с окружающей средой, что приводит к изменению их газонасыщенности, окисленности, токсичности, взрывоопасности, плотности и т.д. по сравнению со свойствами тех же материалов в обычной форме.

Суспензии металлических наночастиц (обычно железа или меди) размером от 30 нм используют как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы.

Ультрадисперсные материалы обычно не встречаются в природе в свободном состоянии, а представляют собой искусственный продукт. В настоящее время существует большое количество способов измельчения веществ, например: механическое дробление (для получения различных порошков), резание (получение стружки), измельчение в шаровых, вибрационных и вихревых мельницах, измельчение ультразвуком и др.

Наночастицы производятся и при помощи нанотехнологии, в частности, туннельно-зондовыми методами, использующими “умение” современных сканирующих микроскопов манипулировать отдельными атомами. И, конечно же, большие успехи в этом направлении будут достигнуты после создания ассемблеров - сборщиков атомных структур.

## Краткое заключение по первой главе.

В первой главе дано определение термину „Нанотехнология”, их сущности и технологиям .

*Нанотехнологии*- это технологии манипулирования веществом на уровне атомов и молекул с целью получения продуктов с наперед заданной структурой.

Для эффективного манипулирования атомами Эрик Дрекслер ввел понятие *ассемблера* - молекулярной наномашинки, способной к саморепликации, которая может построить любую молекулярную структуру. В настоящий момент главным оборудованием нанотехнологий являются сканирующие зондовые микроскопы, наиболее популярны среди которых *туннельный* и *атомно-силовой* микроскопы.

Работа АСМ основана на измерении сил межмолекулярного взаимодействия, возникающих между зондом и поверхностью на малых расстояниях (порядка ангстрема).

В 1985 году Р. Керл, Г.Крото и Р. Смолли открыли третье-аллотропное состояние углерода - *фуллерен*, обладающее удивительными свойствами. Молекула фуллерена имеет форму футбольного мяча, и состоит из правильных пяти- и шестиугольников. Свое название фуллерен получил в честь архитектора Бакминстера Фуллера, впервые придумавшего использовать подобные структуры в строительстве.

В 1991 году Сумио Иидзима открыл *нанотрубки* - цилиндрические углеродные образования, поразившие ученых физико-химическими свойствами. Нанотрубки бывают однослойные и многослойные, они гораздо легче дерева и в десятки раз прочнее стали, могут быть как проводниками тока, так и диэлектриками, обладают капиллярным эффектом и могут использоваться во многих областях науки и техники.

## ГЛАВА II. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

### 2.1. Квантовые точки, проволоки и плоскости

Одно из промышленных применений нанотехнологий связано с квантовыми точками и плоскостями.

**Квантовая плоскость** — это многослойная твердотельная структура из тонких пленок различных веществ толщиной в один атом, сложенных одна на другую. Из-за малой толщины пленок в таких структурах начинают проявлять себя квантовые эффекты, которые весьма сильно воздействуют на поведение электронов внутри квантовых плоскости, что позволяет произвольным образом менять физические и химические свойства таких веществ.

**Квантовые точки** — это крохотные пирамидки в 50-100 атомов одного материала, размещенные на монокристалле другого материала.

Размер одной квантовой точки составляет единицы-десятки нанометров. Электронный спектр идеальной квантовой точки соответствует электронному спектру одиночного атома, хотя реальный квантовый объект при этом может состоять из сотен тысяч атомов. Именно по этой причине квантовые точки называют также “искусственными атомами”.

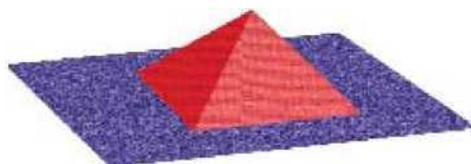


Рис.13. Квантовая точка

Ввиду малости величины квантовой точки на ее основе можно строить различные полупроводниковые устройства, использующие для своей работы квантовые размерные эффекты.

**Квантовые проволоки** — это совокупность квантовых точек, нанесенных с помощью сканирующего микроскопа на кристаллическую подложку. Они позволяют изменять свойства кристаллов и создавать различные электропроводящие пути.

## 2.2.Классификация наночастиц

Поскольку нанохимия — наука сравнительно молодая, пока нет ни единой терминологии, ни классификации того, что она изучает. Более того: можно сказать, что классификаций столько же, сколько ученых. Относительно общепризнанным считается, что нанохимия исследует получение и свойства различных **наносистем**.

**Коллоиды** занимают промежуточное место между растворами и суспензиями. Они состоят из **диспергированных частиц** (от "dispetsio" - рассеяние) и **дисперсионной среды**, в которой распределены частицы, и отличаются меньшими, по сравнению с суспензий, размерами частиц (1-500 нм.) В отличие от суспендированных частиц, коллоидные частицы не осаждаются и не отделимы от дисперсионной среды обычными методами. Примеры коллоидов: дым, все виды аэрозолей, взбитые сливки, фруктовое желе, молоко, майонез, мыльная пена и т.п. Более мелких единиц — **кластеров** — минимальных строительных “кирпичиков” вещества. Размер кластера не превышает 10 нм. Именно на уровне кластеров активно проявляются всевозможные квантовые эффекты. В науке было немало попыток классифицировать объекты нанохимии. Следующая таблица поможет вам не запутаться в определениях:

Табл. 1. Объекты нанохимии

<b>Фазовое состояние</b>	<b>Единичные атомы</b>	<b>Кластеры</b>	<b>Наночастицы</b>	<b>Компактное вещество</b>
<b>Диаметр, нм</b>	0,1-0,3	0,3-10	10-100	свыше 100
<b>Кол-во атомов</b>	1-10	10-10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup> -10 <sup>9</sup>	свыше 10 <sup>9</sup>

Итак, примерами наносистем могут быть многоатомные кластеры и молекулы, нанокაпли и нанокристаллы. Такой подход позволяет рассматривать единичные атомы как нижнюю границу нанохимии, а верхняя граница — это такое количество атомов в объекте, дальнейшее увеличение которого ведет к потере специфических свойств наночастицы — они становятся аналогичными свойствам компактного вещества. Количество атомов, определяющих верхнюю границу, индивидуально для каждого вещества. *По геометрическому признаку* (мерности) нанообъекты можно классифицировать с разных точек зрения. Одни исследователи предлагают характеризовать мерность объекта количеством измерений, в которых объект имеет макроскопические размеры. Другие берут за основу количество наноскопических измерений. Мы попробуем ввести классификацию, интегрирующую оба подхода:

Таблица 2. Объединенная классификация объектов нанохимии

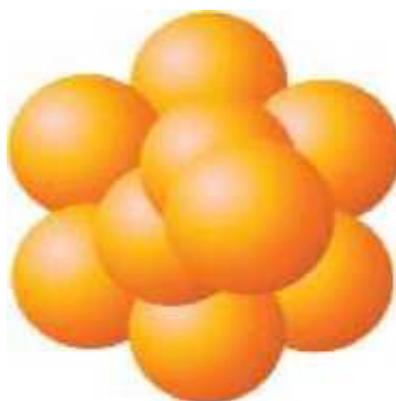
<b>Характеристики объекта</b>	<b>Количество измерений</b>	<b>Количество измерений</b>	<b>Примеры</b>
	<b>менее 100нм</b>	<b>более 100нм</b>	
Все три размера (длина, ширина и высота) менее 100 нм	3-мерный объект	0-мерный объект	фуллерены, квантовые точки, коллоидные растворы, микроэмульсии

Поперечные размеры менее 100 нм, а длина сколь угодно	2-мерный объект	1-мерный объект	нанотрубки, нановолокна, нанокапилляры и
Только один размер (толщина) менее 100 нм, а длина и ширина	1-мерный объект	2-мерный объект	наноплёнки и нанослои
Все три измерения превышают 100 нм	0-мерный объект	3-мерный объект	обычные макротела

Классификация нанообъектов по их мерности важна не только с формальной точки зрения. Геометрия существенно влияет на их физико-химические свойства. В зависимости от *вещества, формы кластеров и типа связи между атомами* существует величайшее множество нанообъектов. Вот некоторые из них:

*Частицы из атомов инертных газов.*

Это самые простые нанообъекты. Атомы инертных газов с полностью заполненными электронными оболочками слабо взаимодействуют между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса. При описании таких частиц с достаточно хорошей точностью применима модель твердых шаров. Энергия связи, то есть энергия, затрачиваемая на отрыв отдельного атома от 16 атомов аргона такой наночастицы, очень мала, поэтому они существуют при температурах не выше 10-100 К.

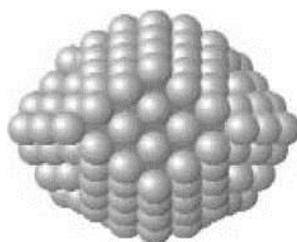


*Рис. 14. Наночастица из атомов инертных газов*

### *Частицы металлов.*

В металлических кластерах из нескольких атомов может быть реализован как ковалентный, так и металлический тип связи. Наночастицы металлов обладают большой реакционной способностью и часто используются в качестве катализаторов.

Наночастицы металлов обычно принимают правильную форму - октаэдра, икосаэдра, металла тетрадекаэдра.



*Рис.15. Наночастица металлов*



*Рис.16. Возможные формы металлических наночастиц*

Топливная ячейка заправляется метиловым спиртом, который в ходе реакции расщепляется на кислород и водород, и в результате выделяется тепло и электричество. Эффективность же этого процесса зависит от размера катализатора, а потому наночастицы платины, нанесенные на нанотрубки, служат отличным катализатором.

### *Ионные кластеры*

Ионные кластеры представляют собой классическую картину, характерную для иллюстрации ионной связи в кристаллической решетке *NaCl*. Если ионная наночастица достаточно велика, то ее структура близка к структуре объемного кристалла. На рисунке изображен типичный пример ионной частицы с химической формулой  $\text{NaCl}$ . Такие ионные соединения находят применение в создании фотопленок с высоким разрешением, молекулярных фотодетекторов, различных областях микроэлектроники и электрооптики.



*Рис.17. Кластер NaCl*

### *Фрактальные кластеры*

Фрактальным называется объект с разветвленной структурой. Таковы сажа, коллоиды, различные аэрозоли и аэрогели.

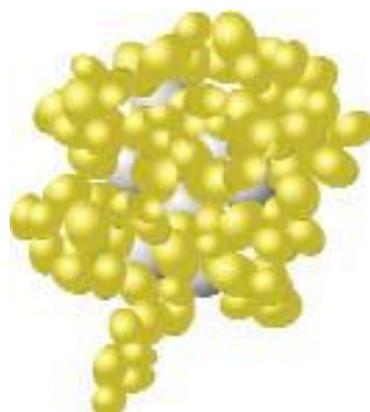
Фрактал — это такой объект, в котором при возрастающем увеличении можно увидеть, как одна и та же структура повторяется в нем на всех уровнях и в любом масштабе.



*Рис. 18. Фрактальный кластер*

### *Молекулярные кластеры.*

Большинство кластеров являются молекулярными. Их число и разнообразие огромны. В частности, к молекулярным кластерам относятся многие биологические макромолекулы. На рисунке 70 изображена молекула белка — ферредоксина.



*Рис.19. Молекулярный кластер*

В таблице приведены примеры различных наночастиц и наносистем объектов изучения нанохимии.

Таблица 3.

Основные объекты нанохимических исследований

<b>Наночастицы</b>	<b>Наносистемы</b>
Фуллерены	Кристаллы, растворы
Нанотрубки	Агрегаты, растворы
Молекулы белков	Растворы, кристаллы
Полимерные молекулы	Золи, гели
Неорганические нанокристаллы	Аэрозоли, коллоидные растворы
Мицеллы	Коллоидные растворы
Наноблоки	Твердые тела
Пленки Ленгмюра—Блоджетт	Тела с пленкой на поверхности
Кластеры в газах	Аэрозоли
Наночастицы в слоях веществ	Наноструктурированные пленки

### 2.3. Кремний

Хорошо известно, что кремний - это базовый элемент микроэлектроники и солнечной энергетики. Использование кремниевых транзисторов с уменьшением длины канала проводимости с 10 мкм до 50-50 нм позволило значительно увеличить быстродействие транзисторов. Обстоятельное обсуждение закономерностей синтеза, структуры, свойств и областей применения нанокремния содержат монографии .

На рис. III. 8 приведены расчетные данные для квантово-размерного эффекта в кремниевых нанокристаллах различной конфигурации. Штриховой линией обозначена ширина запрещенной зоны для обычного поли- или монокристаллического кремния. Вполне очевидно ощутимое расширение запрещенной зоны в нанокристаллах Si. Энергия запрещенной зоны сдвигается в область больших энергий, непрямозонные полупроводники превращаются в прямозонные и начинают излучать.

Нанокристаллы Si характеризуются оптическими свойствами, значительно отличающимися от таковых для обычного Si. Реализация квантово-размерных эффектов в нанокремнии сделала перспективным его использование для развития новых направлений в светоизлучательной оптоэлектронике и в системах преобразования энергии, а также в биологии и медицине (лечение раковых опухолей, доставка лекарств и др.). Ниже излагаются некоторые недавно полученные результаты изучения синтеза и свойств нанокремния.

Значительное внимание уделяется двухфазным кремниевым пленкам, синтезируемым плазмохимическим осаждением из газовой фазы ( $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$  или  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$ ), в том числе стимулированным высокочастотным тлеющим разрядом, и состоящим из нанокристаллов Si в аморфной кремниевой матрице. Аттестация фазового и структурного состава пленок проводится несколькими методами (РФА, ПЭМ, ВРПЭМ, СЭМ, АСМ, комбинационное

рассеяние (КР) и др.). Детальное сравнение различных методов аттестации тонких пленок Si выявило удовлетворительное совпадение результатов .

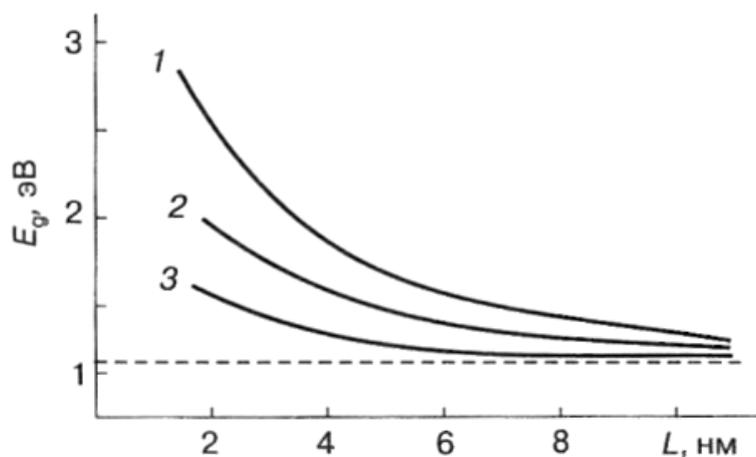


Рис. 20. Влияние размера нанокристаллов Si на ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ): 1 - квантовые точки; 2 - нанопроволоки; 3 - нанопластины .

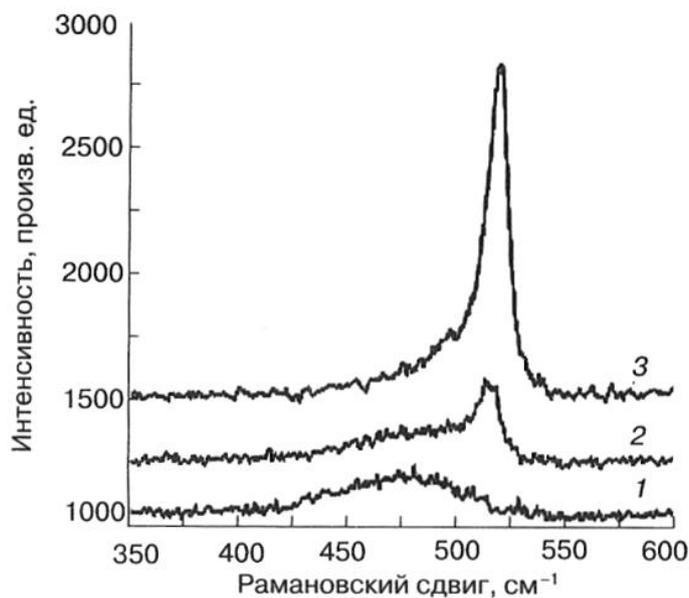


Рис. 21. Спектры КР пленок, полученных при различном объемном содержании водорода в смеси  $H_2 + SiH_4$ : 5% (1), -17% (2) и 40% (5).

На рис. 21 показаны спектры КР, полученные на пленках, осажденных при разложении водородсилановых смесей различного состава. Спектры КР аморфно-нанокристаллических пленок формируются из трех гауссовых

линий, соответствующим: нанокристаллам Si (сдвиг КР  $\Delta\nu = 510-520 \text{ см}^{-1}$ ), аморфной кремниевой матрице ( $\Delta\nu = 480 \text{ см}^{-1}$ ) и поверхностям раздела ( $\Delta\nu = 500 \text{ см}^{-1}$ ). Для определения доли нанокристаллов используют метод декомпозиции (разложения) спектров, а размер нанокристаллов, который обычно составляет 3-9 нм, оценивается из данных РФА и ПЭМ.

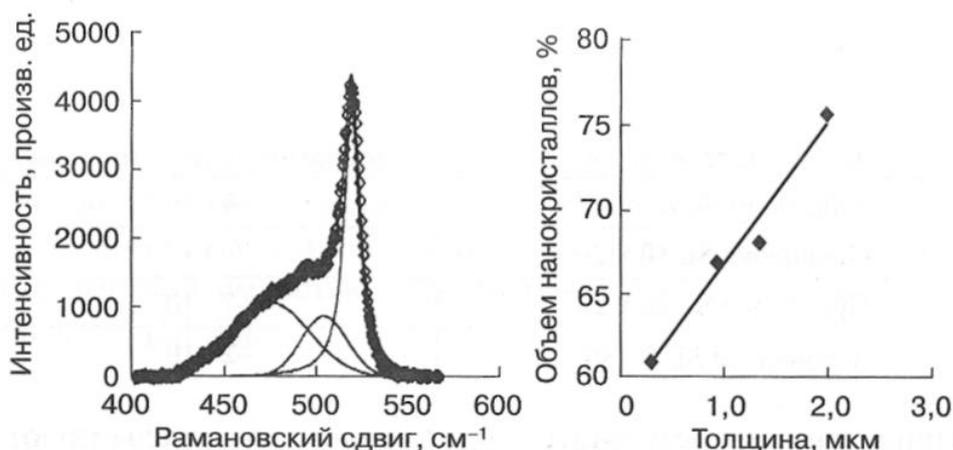
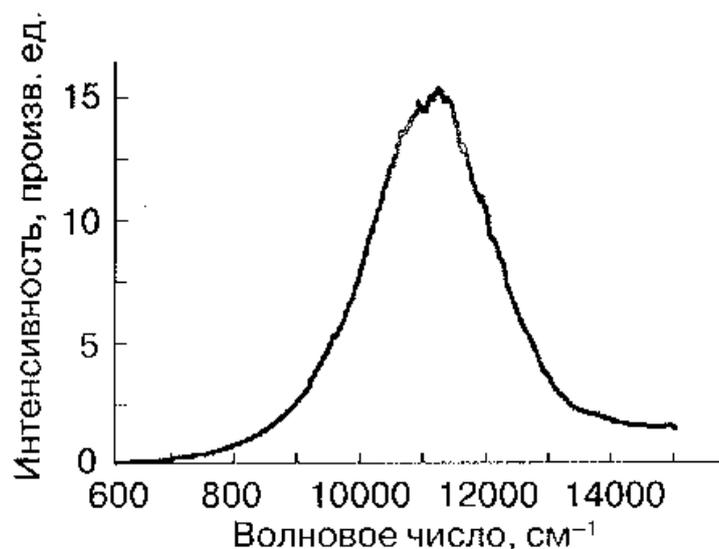


Рис. 22. Схема декомпозиции спектра КР (а) и влияние толщины пленок на содержание нанокристаллов.

Выше, в разд. 1.1.2, уже отмечались преимущества наноматериалов для термоэлектрических устройств. Переход от крупнокристаллического кремния к нанокристаллическим образцам Si также сопровождается увеличением добротности - основной характеристики термоэлектрических материалов.

Образец, размер, нм	Добротность ( $K'$ ) при 300 К
Обычный Si, $L > 10^4$	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$
Проволока Si, 10 x 20	$\sim 10^{-3}$
Проволока Si, 20 x 20	$\sim 7 \cdot 10^{-4}$
Проволока Si, $\varnothing$ -50	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$



	Положение максимума, эВ	Ширина полосы на половине высоты, эВ
Крупнокристаллический Si	~1,09	~0,1
Нанокристаллический Si	1,39	~0,23

*Рис. 23. Спектр ФЛ для пленки, полученной осаждением смеси  $H_2 + SiF_4$  на кремниевую подложку. Получено при 293 К.*

Приведенные результаты однозначно свидетельствуют в пользу наноструктурных объектов. Причем, для нанопроволок Si этот выигрыш гораздо выше, чем в случае многослойных композиций на основе теллуридов PbTe—PbSeTe и  $Bi_2Te_3$ — $Sb_2Te_3$ , для которых улучшение добротности не выходит за рамки одного порядка. Данный факт связан со значительным снижением теплопроводности в нанопроволоках Si при вполне приемлемых параметрах неблагоприятного изменения электрических характеристик

### 2.3. Способы получения наночастиц

Разработано огромное множество методов получения наночастиц, позволяющих весьма точно регулировать размеры частиц, их форму и строение. Мы не будем утомлять читателя подробностями, и описывать каждый метод в отдельности. Ограничимся лишь описанием общих принципов, хотя надо признать, что все разработанные методы по своему уникальны и заслуживают самого пристального внимания.

Итак, по принципу воздействия все методы получения можно разделить на две большие группы:

- диспергационные методы, или методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца;
- конденсационные методы, или методы “выращивания” наночастиц из отдельных атомов.

Первая группа – это подход “сверху вниз”. Исходные тела измельчают до наночастиц. Это самый простой из всех способов создания наночастиц, своего рода “мясорубка” для макротел. Вторая – подход “снизу вверх”, то есть получение наночастиц путем объединения отдельных атомов. Этот принцип основан на феномене конденсации, с которым все хорошо знакомы.

По определению, конденсация (от лат. *condensatio* – уплотнение, сгущение) – это переход вещества из газообразного состояния в конденсированное (твердое или жидкое) вследствие его охлаждения.

Если хорошенько подышать на стеклышко, оно запотеет. На самом деле это означает, что на нем образуется множество крошечных, не видимых глазу капелек воды. Если температура воздуха в помещении ниже температуры выдыхаемого нами пара, то при дальнейшем охлаждении микроскопические капельки будут собираться в более крупные и явные капли.

Примерно то же самое происходит и при конденсационном способе получения наночастиц. Исходные макротела сначала испаряют, после чего образующийся пар конденсируют до образования наночастиц нужного

размера. В результате компактное вещество превращается в ультрадисперсное. Нечто похожее происходит и при восстановлении наночастиц из ионных растворов, только используется не пар, а жидкость.

*Во всех методах получения наночастиц требуется мощный приток энергии от внешнего источника, поскольку эти методы приводят к получению наночастиц в неравновесном метастабильном состоянии.*

Как только приток энергии прекращается, система стремится вернуться к равновесию. Почему это происходит?

Рассмотрим, например, *конденсационный метод*: монокристалл нагревают до плавления и последующего испарения. Затем образовавшийся пар резко охлаждается. По мере охлаждения зарождаются и укрупняются наночастицы. Они начинают упорядочиваться и объединяться в наноагрегаты. Если предоставить такую систему самой себе, то постепенно границы между наночастицами в агрегатах исчезают, и они превращаются в микрокристаллы. При длительном выдерживании микрокристаллов в паре наиболее мелкие и дефектные из них испаряются, а более крупные и совершенные продолжают расти. И так до тех пор, пока в системе не воссоздастся исходный монокристалл.

В течение всего интервала времени от момента, когда в паре уже накопилось заметное количество наночастиц, до момента, когда большинство наночастиц достигнет размера 100нм, система находится в наносостоянии. Затем она переходит в равновесие, появление наночастиц прекращается. И если не создать искусственные условия для их консервации, то возникшие частицы тоже могут перейти в стадию компактного вещества.

При *диспергационном способе*, в условиях достаточного притока механической энергии, размер фрагментов, на которые распадается монокристалл, уменьшается. Пока приток механической энергии велик, большинство фрагментов имеют нано- метровый размер и система остается в наносостоянии. Когда же “мясорубка” останавливается, некомпенсированность поверхностных связей приводит к тому, что

наночастицы начинают срастаться и укрупняться. Все это продолжается до тех пор, пока в системе не будет воссоздан исходный монокристалл.

Чтобы предотвратить этот нежелательный эффект, в систему вводится некоторый *стабилизатор*, который обычно представляет собой молекулярный раствор белков, полимеров или поверхностно активных веществ (ПАВ). На определенной стадии агрегации стабилизатор вступает в действие: его молекулы облепляют растущую наночастицу со всех сторон, что препятствует ее дальнейшему росту. Регулируя состав и концентрацию стабилизатора, можно получать наночастицы любого диаметра.

Итак, мы выяснили, что большинство наносистем, получаемых промышленными методами, нестабильны, и если не создать необходимых условий для их консервации, они будут стремиться вернуться в свое компактное состояние. Но как же тогда объяснить стабильность некоторых наночастиц, например, уже известных нам фуллеренов и нанотрубок? Ведь несмотря на свои нанометровые размеры, они превосходно существуют и “по одиночке”, отнюдь не стремясь объединяться с себе подобными.

Ввиду этой уникальной особенности, фуллерены, нанотрубки и некоторые другие наночастицы были названы *“магическими”*, а числа входящих в них атомов — *“магическими числами”*. Например, для щелочных металлов магические числа — 8, 20 и 40, для благородных металлов — 13, 55, 137 и 255, для углеродных кластеров — 60, 70, 90 и т.д.

*Все атомы “магических” наночастиц крепко связаны между собой, что придает им необходимую стабильность.*

Измельчать вещество в наночастицы можно не только механически. Российская компания «Передовые порошковые технологии» получает, наночастицы взрывая металлическую нить мощным импульсом тока.

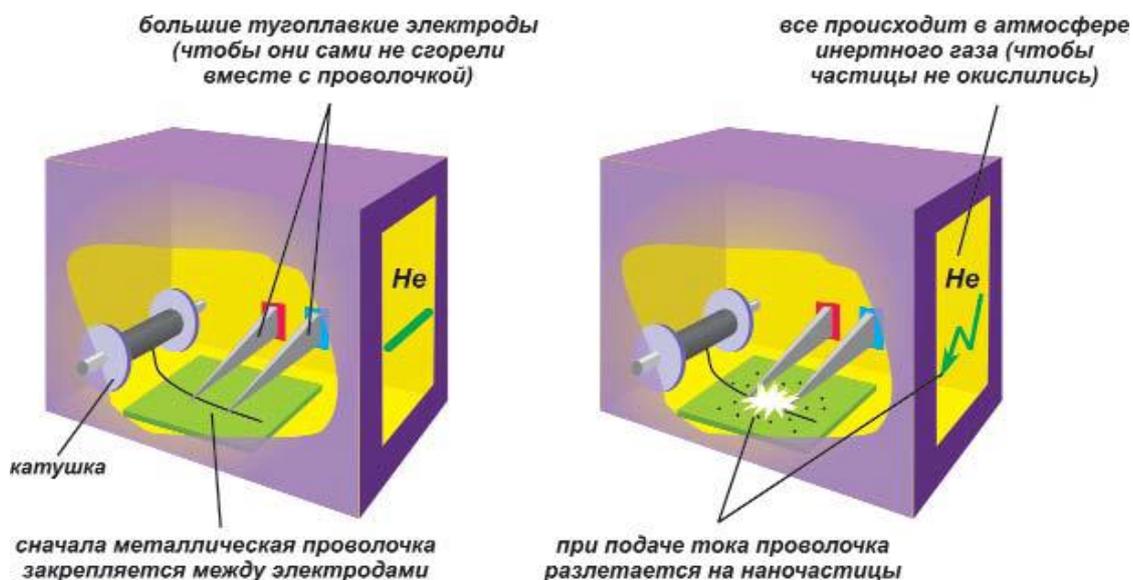


Рис 24. Электровзрывной метод получения наночастиц

#### 2.4. Получение углеродных наночастиц – фуллеренов и нанотрубок

Конец XX века ознаменовался открытием новых форм углерода — фуллеренов и нанотрубок. Научная и практическая значимость этих открытий настолько велика, что они даже были отмечены Нобелевской премией. А ведь найдены были эти уникальные вещества в обычной саже, тысячами получаемой при сгорании любых углеродсодержащих веществ — древесины, графита, природного газа и т.п.!

Сегодня разработано много методов получения углеродных наноструктур с разными размерами и свойствами, но суть всех методов одна: нанотрубки и фуллерены образуются в результате химических превращений углеродсодержащих материалов в условиях повышенных температур. Мы рассмотрим несколько наиболее популярных методов.

##### *Электродуговое распыление графита.*

Это самый распространенный метод, разработанный Кречмером. Именно так японский ученый Сумио Иджима впервые получил нанотрубки в 1991 году.

Суть метода такова: в камере, заполненной инертным газом, между графитовыми электродами горит электрический разряд, ионизирующий

атомы газа. Катод и стенки камеры охлаждаются при помощи воды или жидкого азота.

При токе дуги порядка 100 А, давлении газа в несколько раз меньше атмосферного и напряжении на электродах 25-35В температура образующейся между электродами плазмы достигает 4000К. При такой температуре поверхность графитового анода интенсивно испаряется. В результате резкого перепада температур атомы углерода уносятся из горячей в более холодную область плазмы и конденсируются в осадок на стенках камеры и поверхности катода.

Рассматривая этот осадок в электронный микроскоп, можно увидеть наряду с сажей и графитом новые структуры – фуллерены и нанотрубки. При этом часть осадка, содержащая графит, сажу, и фуллерены осаждаются на холодные стенки камеры, а часть, содержащая графит и нанотрубки – на катод.

#### *Лазерное испарение графита.*

В этом методе испаряемый лазером графит конденсируется на охлаждаемом коллекторе. Графитовая мишень расположена в длинной кварцевой трубке внутри цилиндрической печи с температурой 1000°C.

Вдоль трубки с невысокой скоростью прокачивается буферный газ (гелий или аргон). Мишень облучают лазером с энергией 140 мДж, длительностью импульса 8 нс и диаметром сфокусированного пучка около 1,6 мм.

Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области и осаждаются на поверхности охлаждаемого коллектора. В получаемом осадке помимо наночастиц графита обнаруживаются также фуллерены и нанотрубки.

Важной особенностью лазерного метода является высокая чувствительность характеристик синтезируемых нанотрубок к параметрам лазерного излучения.

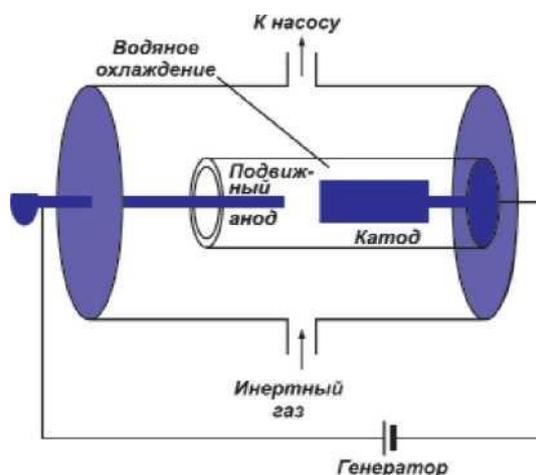


Рис 25. Схема установки

В частности диаметра нанотрубок прямо зависит от мощности излучения. Это дает возможность получения нанотрубок с заданными структурными параметрами. К недостаткам метода следует отнести его относительно невысокую производительность и трудность масштабирования.

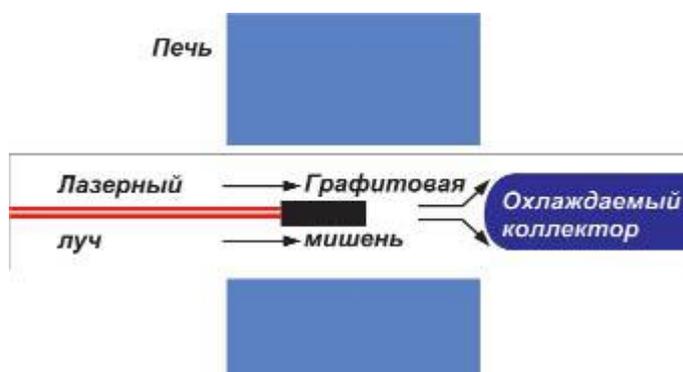


Рис.26. Схема установки для получения фуллеренов и нанотрубок лазерным испарением графита

Сегодня получение нанотрубок в небольших количествах, достаточных для изучения, стало обычным делом. Проблема теперь состоит в снижении их себестоимости и получении в промышленных масштабах, поскольку рассмотренные выше методы не позволяют достичь этого. С этой

точки зрения интереснейший метод, разработанный российскими учеными под руководством М.М. Томишко.

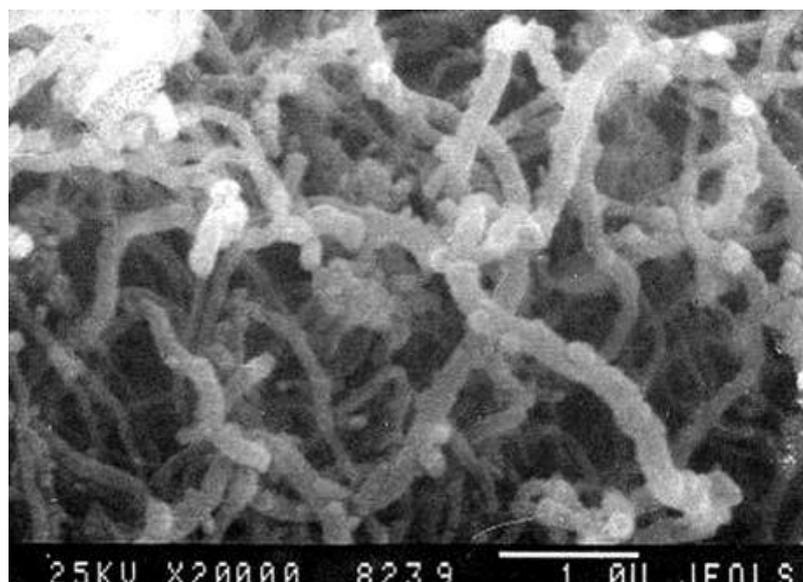
#### *Метод химического осаждения из пара*

Этот наиболее практичный и массовый способ получения углеродных нанотрубок основан на термохимическом осаждении углерод содержащего газа на поверхности горячего металлического катализатора. Данный метод также получил название метода каталитического разложения углеводородов.



*Рис.27 . Схема установки для получения фуллеренов и нанотрубок химическим осаждением из пара*

Углерод содержащая газовая смесь (обычно смесь ацетилена  $C_2H_2$  или метана  $CH_4$  с азотом) пропускается сквозь кварцевую трубку, помещенную в печь при температуре около  $700-1000^\circ C$ . В трубке находится керамический тигель с катализатором—металлическим порошком. Разложение углеводорода, происходящее в результате химической реакции атомов газа с атомами металла, приводит к образованию на поверхности катализатора фуллеренов и нанотрубок с внутренним диаметром до 10 нм и длиной до нескольких десятков микрон. Геометрические параметры нанотрубок в существенной степени определяются условиями протекания процесса (времени, температуры, давления и сорта буферного газа и пр.), а также степенью дисперсности и сортом катализатора.



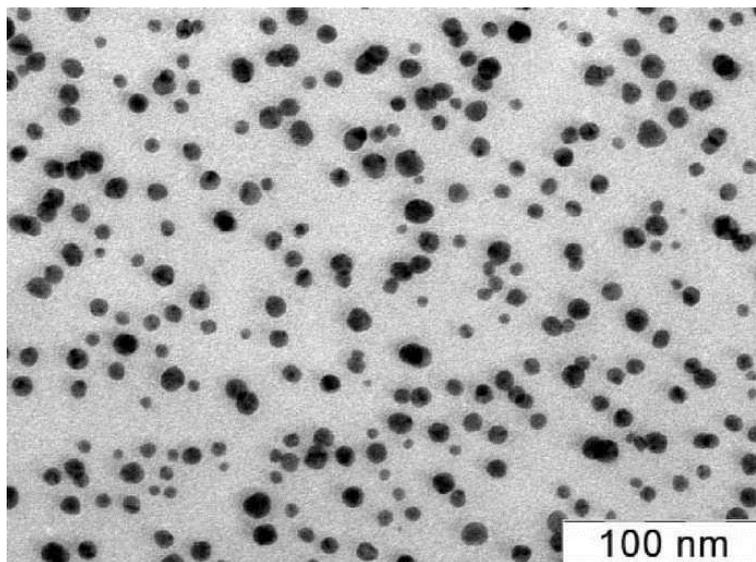
*Рис 28. Так под микроскопом выглядит нанотрубки, полученные химическим осаждением из пара*

Получение нанотрубок и фуллеренов методом химического парового осаждения особенно интенсивно развивается в последнее время, так как позволяет получать большое количество одинаковых нанотрубок на поверхности шаблона. Это открывает путь крупномасштабному получению фуллеренов и нанотрубок и созданию на их основе промышленного производства разнообразной нанопродукции.

Как видно из описания, при всех методах получения фуллеренов и углеродных нанотрубок конечный материал содержит часть шлака — сажу, частицы аморфного графита, а в случае использования катализаторов — частицы металлов. Для повышения чистоты полученного продукта используют различные методы очистки — как механические (фильтрация, обработка ультразвуком, центрифугирование), так и химические (промывание в химически активных веществах, нагревание и пр.). Сегодня уже возможно получение макроскопических количеств фуллеренов и нанотрубок (до нескольких литров) практически из любого углеродсодержащего газа (например, обычного природного газа), а ученые пытаются найти наиболее выгодный экономически метод, который позволит

получать их пусть не массово, но с минимумом примесей.

Надо сказать, что метод получения наноструктур играет очень важную роль. Он влияет не только на свойства наноструктуры, но и на время ее жизни — то есть период, в течение которого частица способна эти уникальные свойства проявлять. По истечении этого срока наночастицы либо окисляются, либо агрегируются в микрочастицы и приобретают свойства компактных веществ.



*Рис. 29. Фотоизображение наночастиц серебра, полученных биохимическим синтезом в обратных мицеллах*

## Краткие заключения по второй главе .

В этой главе были анализированы классификация наночастиц, способ получения наночастиц и физические события происходящие в этом процессе .Из анализа видно что в основном методы получения наночастиц можно разделить на две больше группы:

-диспергационные , т.е. путем размельчения наночастиц. Этот метод является самым простым процессом и основан на получении из частиц макроразмеров частиц в виде порошка.

-Конденсационный, т.е. получение наночастиц в процессе синтеза путем «выращивания» атомов. Этот метод основан на получении наночастиц путем соединения отдельных атомов.

Сегодня разработано много методов получения углеродных наноструктур с разными размерами и свойствами, но суть всех методов одна: нанотрубки и фуллерены образуются в результате химических превращений углерод содержащих материалов в условиях повышенных температур.

Наноматериалы по строению состоят из наночастиц и составляют отдельную наносистему. Под наносистемой понимается наночастицы из определенных скоплений средних размеров которых меньше -100 нм.

Сами наночастицы состоят из более мелкой кластерной системы. Размер кластера не больше 10 нм. В связи с этим наночастицы имеют определенной классификации .

## ГЛАВА III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ

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

### 3.1 Структурные и фазовые превращения

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

$$F_v^{(2)} + F_s^{(2)} \leq F_v^{(1)} + F_s^{(1)}, \quad (3.1)$$

и при достаточно малых размерах частицы устойчивой будет фаза 2.

Поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объёмной энергией. Поэтому из условия (3.1) следует, что для уменьшения полной энергии системы может оказаться более выгодной такая деформация кристалла, при которой поверхностная энергия будет уменьшаться. Подобное уменьшение может быть реализовано изменением кристаллической структуры наночастицы по сравнению с крупнозернистым массивным образцом. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому для нанокристаллических частиц наиболее предпочтительны гранцентрированная кубическая (ГЦК) или гексагональная плотно-упакованная (ГПУ) структуры, что и наблюдается экспериментально. Уменьшение размера частиц некоторых элементов (Fe, Cr, Cd, Se) приводило к потере кристаллической и появлению аморфной структуры. Отмечено, что уменьшение поверхностной энергии частицы может происходить не только путем полного изменения её кристаллической структуры, но и при некоторой деформации структуры — например, малые частицы могут иметь множественно двойниковую структуру, которая в массивных образцах существует только как метастабильная.

Особо следует остановиться на структуре кластеров — частиц, содержащих менее  $2 \cdot 10^3$  атомов (гигантские кластеры могут содержать до 20 тысяч атомов). Отличительной чертой кластеров является немонотонная зависимость свойств от количества атомов в кластере. В нанокристаллических дисперсных и объёмных материалах такая зависимость свойств отсутствует, но появляется зависимость свойств от размера частиц (зёрен, кристаллитов). Кластер представляет собой группу из небольшого (счетного) и, в общем случае, переменного числа взаимодействующих атомов, ионов или молекул (рис.30). Минимальное число атомов в кластере равно двум. Верхней границе кластера соответствует такое число атомов, когда добавление еще одного атома уже не изменяет свойства кластера. С

химической точки зрения большая часть изменений заканчивается, когда число атомов в группе достигает 1-2 тысячи.

Теоретические расчеты показали, что наряду с ГЦК структурой, характерной для массивного кристалла, кластеры могут иметь кристаллографическую симметрию, для которой характерны оси симметрии 5-го порядка. При моделировании структуры малоатомных кластеров учитывают две основные посылки.

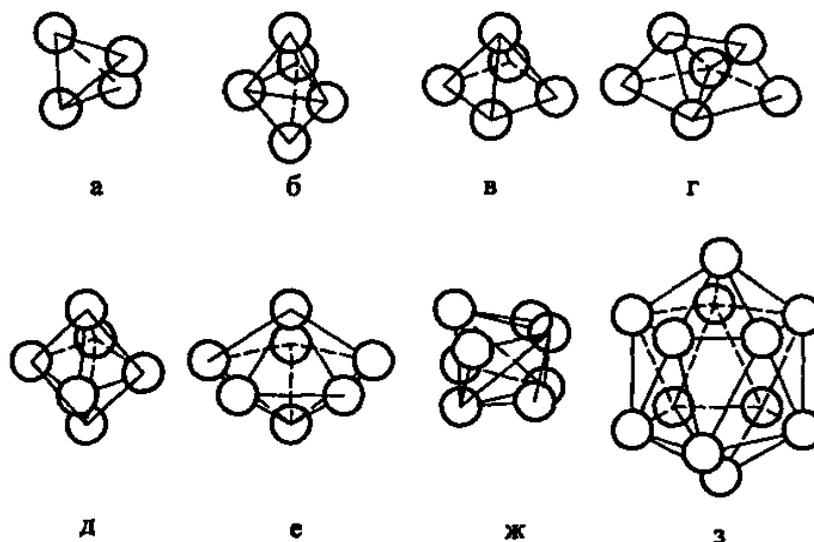
1. Кластеры должны иметь плотную упаковку и должны быть построены из простейших стабильных атомных конфигураций; относительная доля тетраэдров (наименьшей по объёму стабильной атомной конфигурации) среди всех атомных конфигураций кластера должна быть как можно больше.

2. Кластеры должны быть энергетически устойчивы. В качестве структурных элементов кластеров обычно рассматривают тетраэдр, октаэдр, куб, кубооктаэдр, пентагональная пирамида, икосаэдр *et al.* Наименьший устойчивый кластер с осью симметрии 5-го порядка содержит семь атомов и имеет форму пентагональной бипирамиды, следующая устойчивая конфигурация с осями симметрии 5-го порядка — кластер в форме икосаэдра из 13 атомов (рис. 30).

Все кластеры представляют собой различные сочетания группировок из трех атомов, в которых атомы расположены на равных расстояниях друг от друга и образуют равносторонний треугольник.

Устойчивые конфигурации (изомеры) кластера определяются теми координатами составляющих его  $n$  атомов, которые соответствуют минимумам поверхности потенциальной энергии в  $(3n - 6)$ -мерном пространстве. Кластеры с  $n > 10$  имеют десятки и даже сотни изомеров. Рассмотрение относительной стабильности разных структурных модификаций показало, что для кластеров, содержащих менее 150-300 атомов, наиболее стабильными должны быть икосаэдрические формы. Существование стабильных икосаэдрических частиц металлов размером

менее 10 нм подтверждено многочисленными экспериментами, обобщенными в монографиях.



*Рис. 30. Наименьшие кластеры, состоящие из патомов: а — тетраэдр ( $n = 4$ ); б — тригональная бипирамида ( $n = 5$ ) как сочение двух тетраэдров; в — квадратная пирамида ( $n = 5$ ); г — трипирамида ( $n = 6$ ), образованная тремя тетраэдрами; д — октаэдр ( $n = 6$ ); е — пентагональная бипирамида ( $n = 7$ ) — наименьший устойчивый кластер с осью симметрии 5-го порядка; ж — звездообразный тетраэдр ( $n = 8$ ) образован пятью тетраэдрами — к каждой из 4 граней центрального тетраэдра присоединен еще один тетраэдр; з — икосаэдр ( $n = 13$ ) содержит центральный атом, окруженный 12 атомами, объединенными в 20 равносторонних треугольников, и имеет шесть осей симметрии 5-го порядка.*

Наименьший икосаэдр содержит 13 атомов, двенадцать из которых располагаются на равных расстояниях вокруг центрального атома. Икосаэдр из 13 атомов можно представить как фигуру, составленную из 20 идентичных тетраэдров, имеющих общую вершину и соединенных друг с другом общими гранями, которые являются плоскостями двойникования.

Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому росту энергии упругой деформации, которая пропорциональна объёму; в результате в кластере большого размера рост упругой энергии превышает уменьшение поверхностной энергии, следствием чего является

дестабилизация икосаэдрической структуры. Таким образом, есть некоторый критический размер, выше которого икосаэдрические структуры становятся менее стабильными, чем кубические или гексагональные, характерные для наночастиц размером более 10 нм.

Приложение всестороннего гидростатического давления к наночастице тоже может приводить к уплотнению её структуры. Действительно, под действием гидростатического давления нанокристалл CdSe, имеющий структуру вюртцита ZnS, приобретает структуру *B1*. При уменьшении размера наночастицы её поверхностная энергия увеличивается, поэтому и давление, требуемое для изменения кристаллической структуры наночастицы, также должно расти. Такая зависимость давления от размеров наночастиц в коллоидных растворах наблюдалась, в частности, для CdSe (рис. 31), CdS, Si и InP.

Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между размером наночастицы, с одной стороны, и давлением насыщенного пара над ней и температурой плавления наночастицы, с другой стороны. В наиболее общем виде условия равновесия многофазных и многокомпонентных систем были получены Гиббсом. Применительно к равновесию малых твёрдых частиц с паром или расплавом многие термодинамические уравнения и формулы следуют из теории капиллярности Гиббса, в которой были получены общие соотношения, описывающие равновесие на границе раздела жидкость-газ.

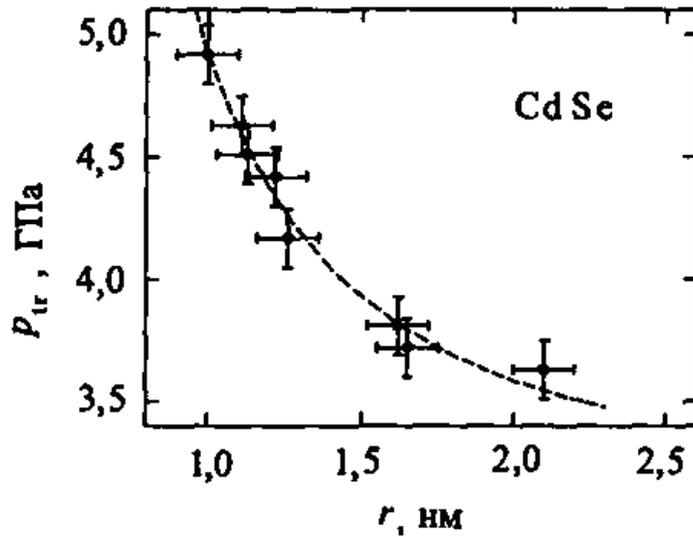


Рис. 31. Размерная зависимость гидростатического давления  $p_{tr}$  необходимого для перехода наночастиц CdSe от гексагональной (типа вюртцита) к кубической структуре типа В1

Рассмотрим систему, представляющую собой жидкую каплю, окруженную своим паром, или твёрдую сферическую изотропную частицу, находящуюся в своем расплаве. Если ввести в качестве поверхности, разделяющей две фазы, поверхность натяжения Гиббса, то мы будем иметь три подсистемы: конденсированную фазу 1, окружающую её фазу 2 (пар или расплав) и поверхность раздела фаз 3. В условиях равновесия общая энергия системы не меняется, поэтому суммарное изменение энергии трех подсистем равно 0, т. е.  $\delta E_1 + \delta E_2 + \delta E_3 = 0$ . Легко показать, что для выполнения этого равенства необходимо и достаточно, чтобы температура и химические потенциалы были одинаковы во всех подсистемах, т. е.  $T_1 = T_2 = T_3$  и  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$ , а давление в фазе 1 превышало давление в фазе 2 на величину  $2\sigma/r$  (давление Лапласа), обусловленную кривизной поверхности раздела фаз:

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{r}. \quad (3.2)$$

Учитывая равенство химических потенциалов фаз 1 и 2 и соотношение (3.2), можно получить известные формулы, описывающие

зависимости давления насыщенного пара частицы  $p(r)$  или температуры плавления частицы  $T_{\text{melt}}(r)$  от её размера (радиуса  $r$ ).

Для плоской границы раздела фаз

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (3.3)$$

Для искривленной межфазной границы равновесные давления и температура отличаются от равновесных  $p$  и  $T$ , соответствующих плоской границе, на величины  $\Delta p$  и  $\Delta T$ . В этом случае, с учётом (3.2), равенство химических потенциалов имеет вид

$$\mu_1\left(p + \Delta p + \frac{2\sigma}{r}, T + \Delta T\right) = \mu_2(p + \Delta p, T + \Delta T). \quad (3.4)$$

Если разложить (3.4) в ряд Тейлора, ограничиваясь членами первой степени, и вычесть из полученного ряда выражение (3.3), то найдем уравнение

$$\left[ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \right] \Delta p + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \frac{2\sigma}{r} + \left[ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \right] \Delta T = 0, \quad (4.5)$$

где  $(\partial \mu_i / \partial p)_T = v_i$  есть объём единицы вещества. Если плоская и искривленная границы раздела фаз имеют одинаковую температуру, то  $\Delta T = 0$  и уравнение (3.5) преобразуется к виду

$$\Delta p = \frac{v_1}{v_2 - v_1} \frac{2\sigma}{r}. \quad (3.6)$$

Пусть давление насыщенного пара над плоской границей раздела равно  $p_\infty$ , а над искривленной границей раздела равно  $p(r)$ . Объём газовой фазы  $v_2 = RT / p_\infty$  и он гораздо больше, чем объём конденсированной фазы  $v \equiv v_1$ . Т.е.  $v_2 \gg v_1$  поэтому из (3.6) следует, что

$$\frac{\Delta p}{p_\infty} = \frac{v}{RT} \frac{2\sigma}{r}. \quad (3.7)$$

Величину  $\Delta p / p_\infty$  можно представить как  $\Delta p / p_\infty = \Delta \ln p = \ln p(r) - \ln p_\infty = \ln(p(r) / p_\infty)$ , тогда

$$\ln \frac{p(r)}{p_\infty} = \frac{v}{RT} \frac{2\sigma}{r}, \quad \text{или} \quad p(r) = p_\infty \exp \left\{ \frac{v}{RT} \frac{2\sigma}{r} \right\}. \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8), описывающее давление насыщенного пара над жидкой каплей, имеющей радиус  $r$ , известно как уравнение Томсона-Гиббса. Впервые оно было теоретически получено Томсоном (лордом Кельвином), а затем в несколько ином и более общем виде термодинамически выведено Гиббсом. В показано, что уравнение Томсона-Гиббса (3.8) хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными данными. В частности, подтвердили применимость уравнения (3.8) при электронно-микроскопическом изучении испарения малых частиц свинца и серебра размером менее 50 нм.

Было предложено точку плавления малых кристаллов было предложено определять как температуру, при которой твёрдая и жидкая сферические частицы одинаковой массы находятся в равновесии со своим паром. Фактически  $T_{\text{melt}}(r)$  — это равновесная температура, при которой в смеси твёрдых и жидких частиц с равными массами не происходит перенос вещества через пар от твёрдого тела к жидкости и обратно. Используя и развивая идею, в работах были получены следующие выражения для равновесной температуры плавления  $T_{\text{melt}}(r)$  твёрдых частиц,

$$T_{\text{melt}}(r) = T_{\text{melt}} \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_s L r} \left[ \sigma_s - \sigma_\ell \left( \frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (3.9)$$

и частиц, покрытых слоем расплава толщиной  $\delta$ ,

$$T_{\text{melt}}(r) = T_{\text{melt}} \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_s L} \left[ \frac{\sigma_{s\ell}}{r - \delta} + \frac{\sigma_\ell}{r} \left( 1 - \frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right) \right] \right\}; \quad (3.10)$$

здесь  $\sigma_s$ ,  $\sigma_\ell$ ,  $\sigma_{s\ell}$  — поверхностные напряжения твёрдой и жидкой частиц, а также на границе твёрдой и жидкой фаз;  $\rho_s$ ,  $\rho_\ell$  — плотности твёрдой и жидкой частиц.

Для условий термодинамического равновесия температура плавления определяется как температура, при которой полные свободные энергии твёрдой и жидкой фаз равны между собой. В работе в выражении полной

свободной энергии была учтена поверхностная энергия и для температуры плавления сферической частицы была предложена формула, дающая наименьшее возможное значение температуры плавления  $T_{\text{melt}}(r)$ . В литературе известны и другие формулы, описывающие уменьшение температуры плавления малых частиц при уменьшении их размера.

$$T_{\text{melt}}(r) = T_{\text{melt}} \left\{ 1 - \frac{3}{\rho_s L r} \left[ \sigma_s - \sigma_\ell \left( \frac{\rho_s}{\rho_\ell} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (3.11)$$

Выражения (3.9)—(3.11), полученные разными авторами для описания размерного эффекта температуры плавления нанокристаллических частиц, можно представить в форме

$$T_{\text{melt}}(r) = T_{\text{melt}} \left( 1 - \frac{\alpha}{r} \right), \quad (3.12)$$

где  $\alpha$ — постоянная, зависящая от плотности и теплоты плавления материала и его поверхностной энергии. Легко видеть, что зависимость (3.12) подобна формуле Томсона. В работе для описания экспериментальных данных по  $T_{\text{melt}}(r)$  было предложено использовать разложение в ряд:

$$T_{\text{melt}}(r) = T_{\text{melt}} (1 + \alpha r^{-1} + \beta r^{-2} + \dots), \quad (3.13)$$

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

Экспериментально уменьшение температуры плавления малых частиц наблюдалось во многих работах: Sn, Pb, In, Ag, Cu, Al, In, Au, Pb, Sn, Pb, Sn, Bi, In, Ga, Ag, Au.

Электроннографическое исследование наночастиц олова диаметром 8-80 нм обнаружило сильное отклонение экспериментальных данных по  $T_{\text{melt}}(r)$  от линейной зависимости  $T_{\text{melt}}(r) \sim 1/r$ , следующей из формулы Томсона.

Аппроксимация результатов измерений формулой (3.11) показала хорошее согласие эксперимента и расчёта (рис.32) при следующих значениях параметров, входящих в (3.11):  $\rho_s = 7,18 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $\rho_\ell = 6,98 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $\sigma_\ell = 0,58 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\sigma_{s\ell} = 0,0622 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $L = 58,5 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ ,  $\delta = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ,  $T_{\text{melt}} = 505 \text{ К}$ . Для олова формула (3.11) при этих значениях параметров имеет вид

$$T_{\text{melt}}(r) = 505 - 40 \left( \frac{3,74}{r - 3,2} - \frac{1}{r} \right), \quad (3.14)$$

где размер  $r$  даётся в нм.

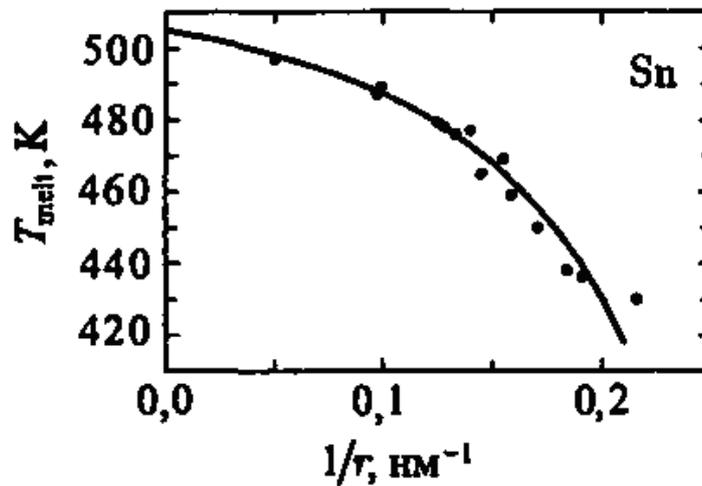


Рис.32. Понижение температуры плавления  $T_{\text{melt}}$  наночастиц олова Sn в зависимости от обратного радиуса  $r^{-1}$ ; сплошная линия-расчёт по формуле (3.11)

Найденные в работах зависимости относительной температуры плавления  $T_{\text{melt}}(r)/T_{\text{melt}}$  наночастиц Sn от их размера практически совпадали в области  $r = 10 \cdot 40$  нм. Ранее для наночастиц золота с радиусом менее 40 нм наблюдалась такая же зависимость  $T_{\text{melt}}(r)/T_{\text{melt}}$  от  $r$ , как для наночастиц Pb и Sn.

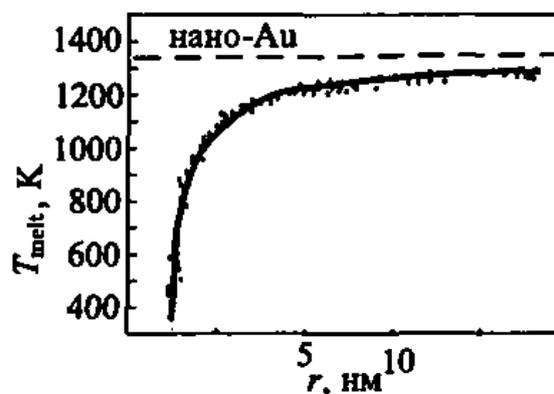


Рис. 33. Зависимость температуры плавления  $T_{melt}$  от радиуса наночастиц золота Au: сплошная линия — расчёт по формуле (3.11); пунктир — температура плавления макроскопического образца Au.

Формулой (3.11) были описаны размерные зависимости  $T_{melt}(r)/T_{melt}$  для наночастиц Pb, Sn, In, Bi с радиусом более 2 нм.

Результаты электроно графического определения зависимости  $T_{melt}(r)$  для частиц золота с радиусом более 1 нм (рис. 34) хорошо описываются как формулой (3.10), так и формулой (3.11); точность экспериментальных измерений оказалась недостаточна для того, чтобы установить разницу между моделями (3.10) и (3.11).

Из оценок следует, что температура плавления наночастицы стремится к нулю, когда её радиус становится меньше 0,5-0,6 нм.

Большинство авторов полагает, что из-за пространственной неоднородности плавление наночастиц начинается с поверхности. В этом случае наилучшее описание экспериментальной размерной зависимости  $T_{melt}(r)$  должно давать уравнение (3.11), учитывающее наличие жидкой оболочки. Однако в показано, что те же самые данные хорошо описываются формулой (3.10), не принимающей во внимание жидкую оболочку.

Таблица 5.

Параметры формулы 3.12 для расчета температур плавления наночастиц

Металл	$T_{melt}$ К	L Дж·моль <sup>-1</sup>	$\sigma_3$ Дж·м <sup>-2</sup>	$\rho_s \cdot 10^{-5}$ моль·м <sup>-3</sup>	$\sigma_\lambda$ Дж·м <sup>-2</sup>	$\rho_\lambda \cdot 10^{-5}$ моль·м <sup>-3</sup>	$\alpha \cdot 10^{10}$ м
Al	934	10700	1,032	0,926	0,865	0,894	4,43
Cu	1358	13050	1,592	1,320	1,310	1,250	4,07
Ni	1728	17470	2,104	1,400	1,750	1,350	3,82
Ti	1943	14150	1,797	0,910	1,500	0,868	5,80

Частичным подтверждением образования жидкой оболочки является компьютерное моделирование плавления частиц золота. Согласно результатам, жидкая оболочка образуется на частицах, содержащих не менее 350 атомов.

В целом на основе анализа данных разных авторов по размерной зависимости температуры плавления малых частиц можно полагать, что температуры плавления массивных кристаллов и малых частиц размером  $>10$  нм почти не различимы. Обусловленное размерным эффектом заметное уменьшение температуры плавления наблюдается, когда размер наночастиц становится меньше 10 нм.

### 3.2. 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 отмеченную в разделе 3.1 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.

Снижение периода решётки от 0,405 нм для массивного образца Al до 0,402 нм для наночастицы Al диаметром 40 нм обнаружено методом нейтронографии .

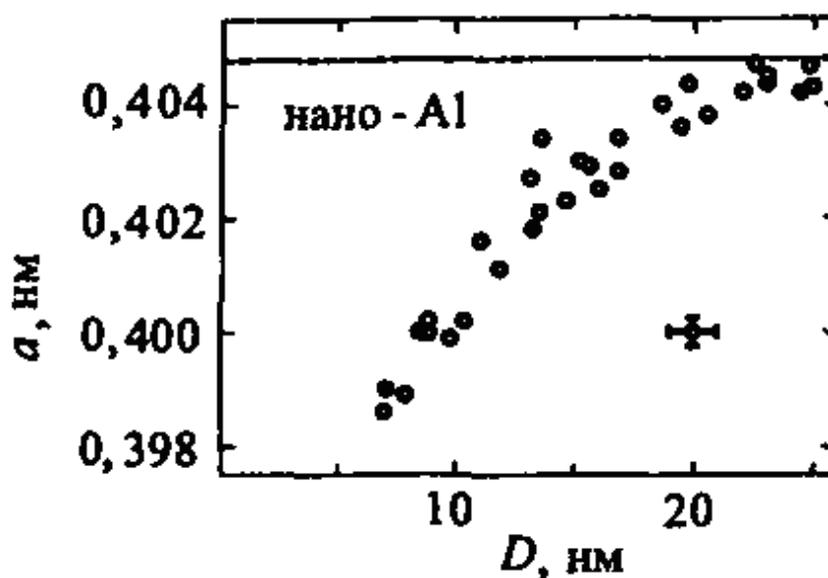


Рис.34. Зависимость периода решётки  $a$  от диаметра  $D$  наночастиц алюминия Al

Получаемые плазмохимическим способом субмикрочисталлические 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 %. Увеличение периода решётки оксида CeO<sub>2</sub> при уменьшении размера частиц от 25 до 5 нм (рис. 34) обнаружено в; 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.

Наиболее надёжные 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 межъядерным расстояниям в металлических димерах (кластерах из двух атомов металла) — для димеров эти расстояния меньше, чем для соответствующих массивных металлов. Так, межъядерные расстояния для кластеров Cu<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub> 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  $\sigma$ . Согласно теории упругости относительное

изменение объёма  $\Delta V/V$  частицы пропорционально  $\Delta p$ , т. е.  $\Delta V/V = -\chi_T(2\sigma/r)$ , где  $\chi_T$  — 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.

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. Аналогичный вывод об отсутствии сжимающего давления Лапласа в жидких и малых твёрдых частицах сделан в работах, где в микроскопическом приближении получено уравнение, описывающее скачок химического потенциала на поверхности частицы.

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решётки малых частиц по сравнению с массивным веществом является некомпенсированность межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри частицы, и, как следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы, т.е. поверхностная релаксация. Действительно, атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в 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 работам в наночастицах поверхностная релаксация максимальна на поверхности, уменьшается от поверхности к центру частицы и при некоторых условиях может быть осциллирующей.

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.

### 3.3. Фононный спектр и теплоёмкость

Основной причиной изменения термодинамических характеристик нанокристаллов в сравнении с массивным веществом являются изменения вида и границ фононного спектра, т.е. изменение функции распределения частот атомных колебаний (далее для краткости будем использовать термин "функция распределения частот"). 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.

Согласно 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  $\omega_{min}$  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.

Распределение собственных колебаний при наличии ограничений со стороны низких частот можно представить в виде выражения, описывающего число собственных колебаний  $n(\omega)$  прямоугольной частицы с учётом её геометрических характеристик. Полученное в работе выражение для  $n(\omega)$  в несколько модифицированном виде было применено в работе для описания размерного эффекта на низкотемпературной теплоёмкости. Согласно функция распределения частот  $g(\omega)$  фононного спектра малой частицы прямоугольной формы с ребрами  $L_x, L_y, L_z$  имеет вид

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c_3} + \frac{S\omega}{8\pi c_2} + \frac{L}{16\pi c_1}, \quad (3.15)$$

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  $g(v)$ , приведенной в [111], к функции  $g(\omega)$  использовано выражение  $g(\omega) = (1/2\pi)g(y = \omega/2\pi)$ ). Следует заметить, что в теории упругости физически точно определена только величина  $c_3^{-1} = c_l^{-3} + 2c_t^{-3}$ , соответствующая эффективной скорости звука в теле большого объёма,  $V \rightarrow \infty$ , когда граничные условия, обусловленные наличием поверхности, несущественны. Корректное выражение для величины  $c_2^{-1}$ , найденное с учётом точных граничных условий,  $\sum_k [\delta_{kk} (A - B) \text{div} \mathbf{u} + B (\partial_{kk} \mathbf{u}_k + \partial_{kk} \mathbf{u}_l)] = 0$ ,  $(A + B)^{1/2} = c_\lambda$  и  $B^{1/2} = c_t$ , имеет вид

$$c_2^{-1} = \frac{2c_l^4 - 3c_l^2 c_t^2 + 3c_t^4}{c_l^2 c_t^2 (c_l^2 - c_t^2)}. \quad (3.16)$$

В выражении (3.16) учтен эффект взаимоперемешивания мод, обусловленный конечными размерами частицы. Правильное выражение для величины  $c_1^{-1}$  до сих пор неизвестно.

Но более точное спектральное распределение найдено в работе. Общее число нормальных мод для частицы, содержащей  $N$  атомов, равно

$$3N = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega, \quad (3.17)$$

откуда, с учётом (3.16),

$$\omega_{\max} \approx \omega_{\min} + \left( \frac{18\pi^2 N c_3}{V} \right)^{1/3} \times \left[ 1 - \frac{S}{144\pi c_2 N^{1/3}} \left( \frac{18\pi^2 c_3}{V} \right)^{2/3} + \Delta(N^{-2/3}) \right], \quad (3.18)$$

где  $\Delta(N^{-2/3})$  — поправочные члены порядка  $N^{-2/3}$ . Поскольку  $\omega = 2\pi\nu$ , то при  $\omega_{\min} = 0$  выражение (3.18) полностью совпадает с аналогичным выражением для  $\omega_{\max}$ , полученным в. С учётом границ фононного спектра теплоёмкость малой частицы можно найти как

$$C_V = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T} g(\omega) d\omega, \quad (3.19)$$

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

$$C_V(T) = \frac{4k_B V \omega_{\max}^3}{\pi^2 c_3} \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\max}} \right)^3 I_4 + \left( \frac{k_B S \omega_{\max}^2}{2\pi c_2} \right) \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\max}} \right)^2 I_3 + \left( \frac{k_B L \omega_{\max}}{8\pi c_1} \right) \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\max}} \right) I_2, \quad (3.20)$$

где  $I_m = (4m!/2^{m+1}) \sum_{N=1}^{\infty} N^{-m} \equiv (4m!/2^{m+1}) \zeta(m)$ ;  $\zeta(m)$  — дзета-функция Римана ( $I_4 = \pi^4/30$ ;  $I_3 = 1,8031$ ;  $I_2 = \pi^2/6$ ). Если принять, что  $\omega_{\max} = (18\pi^2 N c_3/V)^{1/3}$ , т.е. совпадает с максимальной частотой массивного кристалла, то в (3.20) первый член представляет собой Дебаевский вклад в теплоёмкость  $(12\pi^4 N k_B/5)(T/v_D)^3$ . где  $v_D = \hbar\omega_{\max}/k_B$  — температура Дебая массивного кристалла. Выражение (3.20) можно записать как

$$C_V(r) = a_3 VT^3 + a_2 ST^2 + a_1 LT, (3.21)$$

где  $\alpha_{1, 2, 3}$  — положительные постоянные. Из (3.20) и (3.21) 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.

### 3.4. Магнитные свойства

Особенности магнитных свойств наночастиц связаны с дискретностью их электронных и фононных состояний. Одной из таких особенностей является осцилляционная зависимость восприимчивости наночастиц парамагнитных металлов от напряженности  $H$  магнитного поля. Кроме того, по причине малых размеров парамагнетизм Кюри может заметно перекрывать парамагнетизм Паули. Теоретические вопросы и экспериментальные результаты по магнитным свойствам наночастиц парамагнетиков рассмотрены в обзорах.

Влияние дискретности электронных состояний на магнитную восприимчивость малых частиц парамагнитных металлов с учётом четного или нечетного числа электронов в них обсуждалось в работах. В малых магнитных полях  $\mu_D H < \Delta$  ( $\mu_D$  — магнитная проницаемость,  $\Delta$  — расстояние между соседними электронными уровнями) электронный спиновый парамагнетизм металлических частиц с четным числом электронов при достаточно низкой температуре  $k_B T / \Delta \ll 1$  уменьшается почти до нуля, но не исчезает полностью благодаря имеющемуся слабому спин-орбитальному взаимодействию. У частиц с нечетным числом электронов при уменьшении температуры парамагнитная восприимчивость растёт по закону Кюри. При достаточно высокой температуре  $k_B T / \Delta > 1$  парамагнетизм частиц с четным и нечетным числом электронов асимптотически стремится к парамагнетизму Паули.

Изменение магнитной восприимчивости наночастиц  $\text{Li}$  ( $D \sim 1 \text{ нм}$ ),  $\text{Pt}$  ( $D \sim 2 \text{ нм}$ ) и  $\text{Al}$  ( $D \sim 2 \text{ нм}$ ) в низкотемпературной области по закону Кюри было обнаружено в работах. Согласно магнитная восприимчивость наночастиц лития диаметром 3,2 нм в области высоких температур соответствует парамагнетизму Паули, а в области низких температур подчиняется закону Кюри.

Размерная зависимость восприимчивости обнаружена на частицах селена  $\text{Se}$  и теллура  $\text{Te}$  размером от 1 до 1000 нм: уменьшение частиц  $\text{Se}$  приводит к росту диамагнетизма, тогда как магнитная восприимчивость  $\text{Te}$  изменяется в противоположном направлении из-за увеличения орбитального парамагнетизма Ван-Флека.

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

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

$$\Delta\varepsilon_0 = \frac{(\Delta p)^2}{2m_e} \approx \frac{\eta^2}{2m_e\delta_0^2}, \quad (3.22)$$

или, с учётом значений  $\eta$  и  $m_e$ ,

$$\Delta\varepsilon_0 \approx \frac{6,1 \cdot 10^{-39}}{\delta_0^2}, \quad (3.23)$$

где энергия  $\Delta\varepsilon_0$  измеряется в Дж, а размер  $\delta_0$  в метрах. Энергия  $\Delta\varepsilon_0$  оказывает на магнитные моменты разупорядочивающее действие, аналогичное действию тепловых колебаний.

При нарушении однородности намагниченности возникает поправка к энергии обменного взаимодействия. Эта поправка является максимальной, когда вектор намагниченности меняет свое направление на обратное на расстояниях порядка расстояния между соседними металлическими атомами, т.е. на расстояниях порядка периода решётки  $a$ . Физический смысл поправки состоит в том, что энергия обмена стремится сохранить однородность намагниченности при любом ее нарушении. Иначе говоря, энергия обмена является энергией магнитного упорядочения. Максимальная поправка к

энергии обмена равна  $\Delta\varepsilon^{\max} \approx AV/a^3$ , где  $A$  — энергия обмена,  $V$  — объём тела. Полное нарушение однородности намагниченности и разориентация магнитных моментов происходят при температуре Кюри  $T_c$ , когда исчезает самопроизвольная намагниченность ферромагнетика.

Поэтому поправка  $\Delta\varepsilon^{\max}$  должна быть равна или несколько меньше тепловой энергии  $k_B T_c V/a^3$ , откуда следует, что энергия обмена

$$A \approx k_B T_c. \quad (3.24)$$

Приравнивая разупорядочивающую энергию  $\Delta\varepsilon_0$  (3.23) и упорядочивающую энергию обмена  $A$  (3.24), можно оценить критический линейный размер  $\delta_0$  ферромагнитной частицы, при котором ферромагнетизм исчезает при всех температурах из-за разупорядочения магнитных моментов под действием энергии  $\Delta\varepsilon_0$ :

$$\delta_0 [\text{м}] \approx 2 \cdot 10^{-8} T_c^{-1/2}. \quad (3.26)$$

Выполненный анализ литературных данных по зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  от средних размеров ферромагнитных частиц подтверждает рост  $H_c$  при уменьшении частицы до некоторого критического размера; максимальные значения  $H_c$  достигаются для частиц Fe, Ni и Co со средним диаметром 20-25, 50-70 и 20 нм соответственно. Эти величины близки к теоретическим оценкам  $D_c$  однодоменных частиц.

Исследование суперпарамагнетизма наночастиц Fe, распределенных в медной матрице, содержащая около 0,01 ат.% растворённого Fe, была диамагнитной во всей изученной области температур 300-1225 К, полученная для нее зависимость  $\chi(T)$  хорошо согласуется с данными работы. В результате интенсивной пластической деформации исходной меди методом равноканального углового прессования (истинная логарифмическая степень деформации  $\epsilon$  составляла 3,5) была получена субмикроструктурная медь p-Cu с размером зёрен 130-150 нм и произошло выделение частиц железа, ранее растворённого в меди.

Магнитные измерения выполняли в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) на высокочувствительных магнитных весах в поле с индукцией 8,8 кГс. Для понимания результатов важна методика измерений: нагрев от 300 К до температуры отжига  $T$ ; выдержка в течение 1 часа при этой температуре и измерение восприимчивости в конце выдержки; охлаждение до 300 К и измерение восприимчивости; нагрев до следующей температуры отжига и т.д. (рис. 35).

Температура отжига изменялась от 300 до 1225 К через каждые 25 К. Измерения, сделанные непосредственно при температуре отжига, относятся к температурной зависимости восприимчивости и обозначаются далее  $\chi(T)$ . Измерения восприимчивости, выполненные после отжига и последующего охлаждения до 300 К, относятся к отжиговой кривой и обозначаются далее  $\chi(300, T)$ . Результаты измерений показаны на рис. 36.

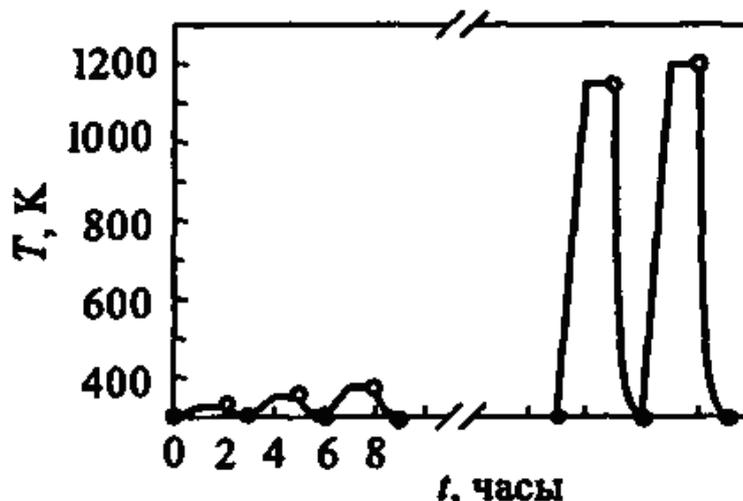


Рис. 36. Последовательность измерений в отжиговом эксперименте;  $\theta$ -измерение при температуре отжига  $T$ ;  $\bullet$ -измерение после охлаждения от температуры отжига до 300 К

Измерения показали, что восприимчивость субмикроструктурной меди заметно больше восприимчивости исходной меди. Кроме того, появилась зависимость восприимчивости  $n$ -Cu, обратно пропорциональная напряженности магнитного поля  $H$ , что указывало на присутствие в образце ферромагнитной примеси железа Fe.

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

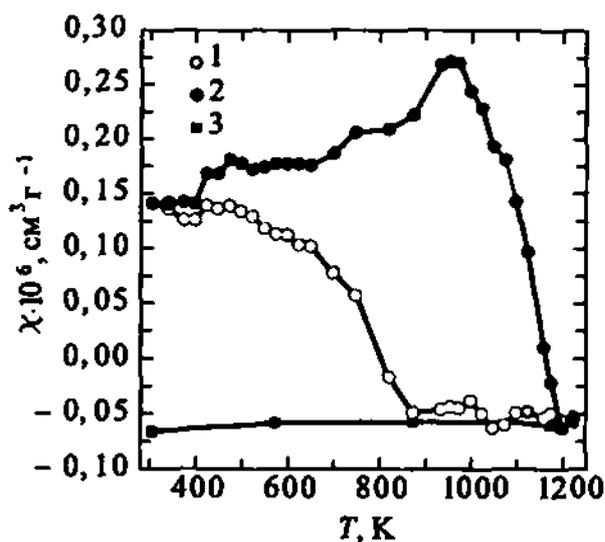


Рис. 37. Магнитная восприимчивость  $\chi$  нанокристаллической медной (*n*-Cu) матрицы с примесным железом в поле с индукцией 8,8 кГс: 1 — температурная зависимость  $\chi(T)$ ; 2 — отжиговая зависимость  $\chi(300, T)$ ; 3 — обратный температурный ход восприимчивости, соответствующий восприимчивости меди с растворённой в ней примесью железа Fe в количестве 0,01 %

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

Если предположить, что скачок на зависимостях  $\chi(T)$  и  $\chi(300, T)$  при нанопереходе в *n*-Cu связан с изменением магнитного вклада от примеси, то из  $\chi(T)$  можно вычесть восприимчивость меди  $\chi_{\text{Cu}}(T)$  и определить вклад в восприимчивость от ферромагнитной фазы  $\chi_{\text{Fe}}(T)$ . Эта фаза может быть поверхностной или объёмной. Если фаза поверхностная (двумерная), то она может располагаться на границе двух зёрен, если же фаза трёхмерная, то, скорее всего, она будет располагаться в стыках трех или более зёрен. Рассмотрим более подробно выполненную авторами аппроксимацию зависимости  $\chi_{\text{Fe}}(T)$ . Аппроксимация проводилась в приближении выделения

частиц железа одинакового размера и независимости температуры Кюри  $T_c$  железа от размера наночастиц.

Температурная зависимость восприимчивости в насыщающих магнитных полях при низких температурах для обычных ферромагнетиков не такая сильная, как наблюдалось в эксперименте. Сильная зависимость при низких температурах возможна в случае суперпарамагнетизма выделившихся частиц железа. Суперпарамагнитный вклад  $\chi_{sp}$ , выраженный в безразмерных единицах, при температуре  $T$  в магнитном поле  $H$  можно представить в виде

$$\chi_{sp} = n_{sp} V_{sp} \frac{M_s(T)}{H} L \left( \frac{V_{sp} M_s(T) H}{k_B T} \right), \quad (3.27)$$

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

Температурная зависимость намагниченности насыщения кристаллической ферромагнитной фазы  $M_s(T)$  определяется решением уравнения

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)} = \text{th} \left( \frac{M_s(T) T_c}{M_s(0) T} \right), \quad (3.28)$$

где  $M_s(0)$  — намагниченность насыщения при  $T=0\text{K}$ .

Для кристаллического железа  $M_s(0)=1740\text{Гс}$  и  $T_c=1043\text{ К}$ . Намагниченности насыщения  $M_s(0) = 1740\text{Гс}$  соответствует магнитный момент атомов железа  $2,22/\mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора).

Исчезновение ферромагнитного вклада происходит при  $850\text{ К}$  — гораздо более низкой температуре, чем температура Кюри обычного поликристаллического железа. Это может быть связано с полным растворением ферромагнитной примеси в меди уже при температуре  $850\text{ К}$ .

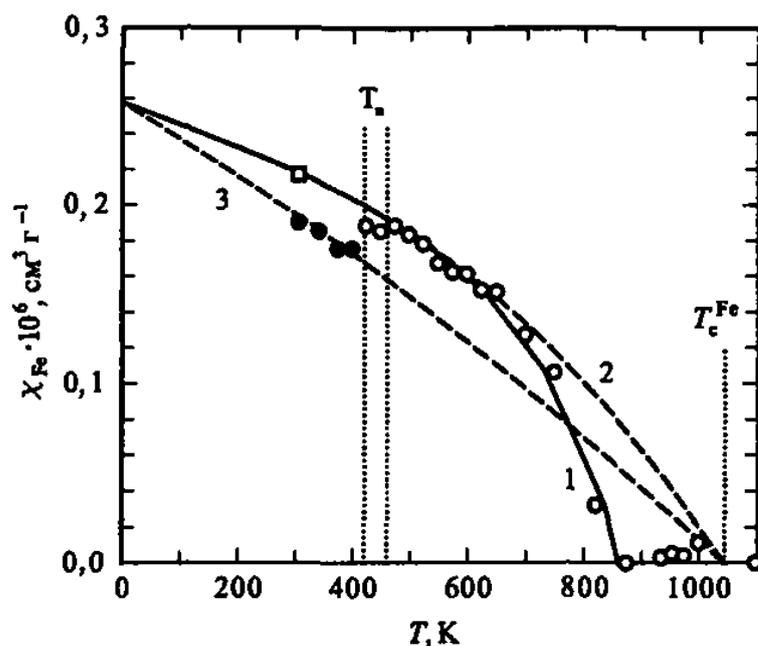


Рис.38. Аппроксимация температурной зависимости восприимчивости примесной супер парамагнитной фазы : (1, 2) — изменение восприимчивости после наноперехода с учётом и без учёта растворения примеси Fe; (3) — изменение восприимчивости до наноперехода; ( $\square$ ) — значение восприимчивости суперпарамагнитной примеси при 300 K после наноперехода в меди. Вертикальными штриховыми линиями показаны область наноперехода вблизи температуры  $T_n$  и температура Кюри  $T_c^{Fe}$  железа.

Согласно фазовой диаграмме концентрация растворённого в меди железа  $C_{Fe}(T)$  растёт при увеличении температуры в соответствии с выражением

$$c_{Fe}(T) = c_{Fe}(0) - C \exp \left\{ -\frac{E_m}{k_B T} \right\}, \quad (3.29)$$

где  $C_{Fe}(0) \approx C_{Fe}(300)$  — максимальная атомная концентрация растворённого Fe при 0 K или практически равная ей концентрация при 300 K;  $C$  — константа;  $E_m$  — энергия смещения.

Исследования показали, что измерение магнитной восприимчивости является информативным методом изучения ферромагнитных наночастиц в диамагнитной матрице. Наличие матрицы препятствует интенсивному росту наночастиц при температуре структурной релаксации ферромагнитного

поликристалла и тем самым значительно увеличивает температурный интервал существования наносостояния ферромагнетика.

#### *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  $\lambda$ ). Например, гранулированные плёнки из частиц Au диаметром 4 нм имеют явно выраженный максимум поглощения в области  $\lambda = 560-600$  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 которой 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 10-15 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  $10^{10}$  -  $10^{13}$  частиц одного размера и формы невозможно, поэтому в реальном эксперименте для ансамбля частиц эти осцилляции сглаживаются. Тем не менее, даже усредненное по ансамблю значение  $\epsilon_2$  отличается от значения диэлектрической проницаемости массивного вещества. Литературным данным мнимая часть диэлектрической проницаемости обратно пропорциональна радиусу  $r$  частицы:

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{\infty,2}(\omega) + \frac{A(\omega)}{r}, \quad (3.30)$$

где  $\epsilon_{\infty,2}(\omega)$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости макроскопического кристалла;  $A(\omega)$ — некоторая функция частоты. Экспериментальные результаты, полученные на частицах золота с  $r = 0,9-3,0$  нм при постоянной длине волны  $\lambda = 510$  нм, подтверждают зависимость  $\epsilon_2 \sim 1/r$ . От размера частиц зависят также ширина полосы поглощения и форма низкочастотного края полосы поглощения. Наблюдается уширение полосы поглощения света наночастицами Au и Ag при уменьшении их размера.

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

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau^{-1} + \frac{v_F}{r}, \quad (3.31)$$

где  $r = \lambda_{\infty}/v_F$ — время релаксации в массивном металле;  $v_F$ — скорость электрона на уровне Ферми. Согласно работе [1] в пренебрежении межзонными переходами и при учёте движения только свободных электронов

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_1^2 + 1/\tau_{ef}}, \quad (3.32)$$

где  $\omega_p = 4\pi N/e^2/m^*$  — плазменная частота;  $N, e, m^*$  — концентрация, заряд и эффективная масса свободных электронов. В теории Ми максимум поглощения света достигается при условии  $\epsilon_m = \epsilon_1(\omega_1)$ ; с учётом этого для очень малых частиц с  $\tau_{ef}^{-1} \sim v_F/r$  из (4.56) следует выражение для резонансной частоты

$$\omega_1 = \left( \frac{\omega_p^2}{1 + 2\epsilon_m} - \frac{v_F^2}{r^2} \right)^{1/2}. \quad (3.33)$$

Согласно (3.33) 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.

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  $1200 \text{ см}^{-1}$ ) 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 в работе для изучения динамики экситонов в нанокристаллическом CdSe была применена фемто-секундная 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 выделили в "гомогенной" ширине линии поглощения три вклада.

Наиболее существенный вклад 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. Вторым вкладом 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.

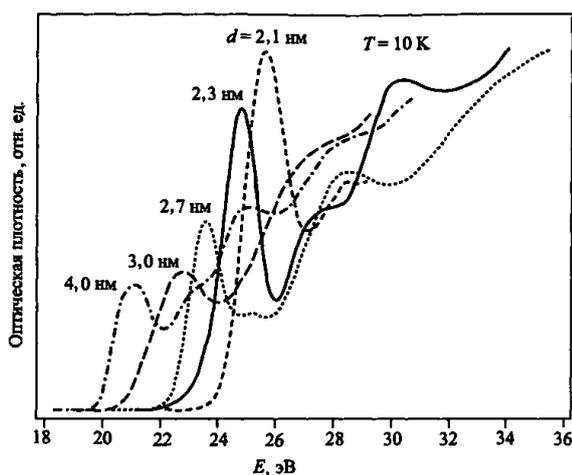


Рис. 39. Оптические спектры поглощения наночастиц  $CdSe$  диаметром от 2,1 до 4,0 нм при 10 К (указан средний диаметр ( $D$ ) частиц)

Третий вклад в ширину линии 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.

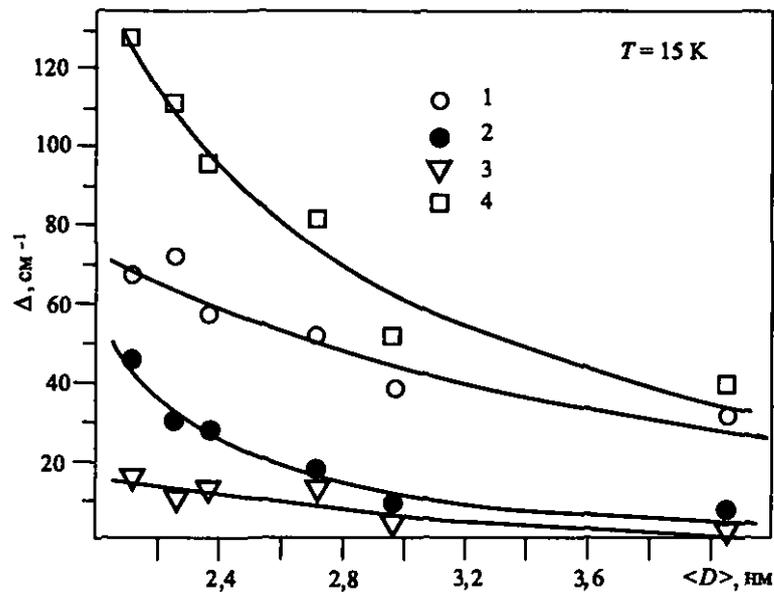


Рис.40. Зависимость истинной ("гомогенной") ширины  $\Delta$  оптической линии поглощения и вкладов в нее от диаметра наночастиц CdSe при 15 K 1 — вклад, обусловленный упругим рассеянием на примесях и дефектах решётки; 2 — фонное уширение, обусловленное связыванием низкочастотных колебательных мод; 3 — вклад, учитывающий время жизни экситона. Истинная ("гомогенная") ширина линии (4) является суммой трёх указанных вкладов

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  $\lambda$  люминесценции обусловлена вкладом кулоновского взаимодействия электрона и дырки в энергию излучаемого светового кванта,  $\eta\omega \approx 2\pi\eta c/\lambda$ :

$$\frac{2\pi\eta c}{\lambda} \approx E_{\min} - (D_h - D_e) + \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}}, \quad (3.34)$$

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  $r_{eh}$ .

## Краткие заключения по главе третий .

В третьей главе показано что в процессе получения наночастиц и использования их в науке и технике происходят разные физические явления. Например, особенности тепловых, магнитных и оптических свойства.

В связи с этим я изучила тепловыя, магнитныя и оптические свойства наночастиц. Особенности тепловых свойства наночастиц заключается в изменении их термодинамического равновесия. Они состоят вида изменения спектра фононов и границы спектров. Здесь частота колебании атомов изменяется в виде изменения функции распределения спектров .

-Магнитные свойства наночастиц проявляется в дискретности спектров их фононов и электронов. В них входит парамагниты, ферромагниты и другие. Измерены магнитные свойства получены большая информация свойствах ферромагнитных наночастиц, находящихся на диамагнитическом подложке.

-Оптические свойства наночастиц обуславливается световым рассеянием и поглощением . Размеры размерных эффектов оптических свойств играют большую роль в наночастицах длина световой волны которых в определенной степени меньше 10-15 нм.

## Основные выводы.

Узбекистан в соответствии с выработанными принципами и приоритетами последовательно и уверенно продвигается по собственному пути обновления и прогресса. Претворяется в жизнь Стратегия действий по развитию Узбекистана. Уже реально ощутимыми стали результаты процесса реформирования во всех сферах общественной жизни.

Совершенно новые теория и практика государственного и хозяйственного строительства, выдвигаемые Республикой Узбекистан, привлекают серьезное внимание ведущих специалистов мира.

Настоящая выпускная квалификационная работа была посвящена исследованию наночастиц и их физических свойств. В первой главе дано общее понятие о эволюции нанотехнологий, основных работах и исследованиях проводимых в этой области ведущими зарубежными специалистами. Во второй главе классифицируются наноматериалы и рассмотрены способы получения наночастиц, а именно: использование дугового электрического разряда в плазме между графитовыми электродами для получения фуллеренов и газофазный метод для получения фуллеренов при высоких температурах.

Заключительная третья глава посвящена изучению физических свойств наночастиц.

Нанотехнологии – это новое направление науки и технологии, активно развивающееся в последние десятилетия. Перечислить все области, в которых эта глобальная технология может существенно повлиять на технический прогресс, практически невозможно. В связи с этим я изучила тепловые, магнитные и оптические свойства наночастиц. Особенности тепловых свойства наночастиц заключается в изменении их термодинамического равновесия. Они состоят вида изменения спектра фононов и границы спектров . Здесь частота колебания атомов изменяется в виде изменения функции распределения спектров .

-Магнитные свойства наночастиц проявляется в дискретности спектров их фононов и электронов. В них входят парамагниты, ферромагниты и другие. Измеренные магнитные свойства получили большую информацию о свойствах ферромагнитных наночастиц, находящихся на диаманитическом подложке.

-Оптические свойства наночастиц обуславливаются световым рассеянием и поглощением. Размеры размерных эффектов оптических свойств играют большую роль в наночастицах длина световой волны которых в определенной степени меньше 10-15 нм.

На сегодняшний день исследований в нанотехнологий определены в числе приоритетных направлений развития науки и технологий Узбекистана на период 2012–2020 годов. В перечень Государственных научно-технических программ прикладных исследований также включено направление по развитию методов создания технологий и устройств на основе нанотехнологий.

Успех реформ находится в руках каждого из нас, всего населения Узбекистана. Если мы хотим, чтобы наша страна была свободной, богатой и процветающей, если мы хотим, чтобы наши дети были счастливыми и жили в достатке, то должны приложить все усилия для реализации поставленных целей и задач. И наш священный долг, святая обязанность перед будущим поколением — достичь этих целей. В данной работе был проведен анализ различных наноматериалов и изучены их физические свойства.

В заключение хочется выразить огромную благодарность всему профессорско-преподавательскому составу, и в частности моему научному руководителю за их огромную помощь, замечания и ценные советы, которые были учтены при написании данной работы.

## СПИСОК ИСПОЛЗУЕМЫЕ ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Тешабоев, С.Зайнобидинов, Қ.А.Исмоилов, Ш.А.Эрматов, В.А.Абдуазимов. Нанозарралар физикаси, кимёси ва технологиялари. Тошкент, “Камалак-Пресс”, 2014 г.
2. Суздалев И.П. Физико – химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. Ком. книга 2006 г. 592с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М. Физматлит. 2007 г. 416с.
4. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М. Наука 1986 г. 368с.
5. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М. Мир 1986 г. 660с.
6. Дудкин В. И., Пахомов А. Н. Квантовая электроника. Приборы и технологии. М. Техносфера2006 г. 436с.

### Интернет сайты

[www.mno.ru](http://www.mno.ru)

[www.nanonewsnet.ru](http://www.nanonewsnet.ru)

[www.nanobot.ru](http://www.nanobot.ru)

[www.microbot.ru](http://www.microbot.ru)

[www.neuroelectronics.ru](http://www.neuroelectronics.ru)