

Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов

А.А.Ремпель

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620041 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 374–4495*

Рассмотрены основные методы получения наноструктурированных металлов, сплавов, полупроводников и керамики. Проанализированы механизмы формирования наноструктур, основанные на двух принципах — принципе сборки («снизу вверх») и принципе размельчения («сверху вниз»). Показано, что полученные с использованием этих механизмов изолированные наночастицы, нанопорошки и компактные наноматериалы могут проявлять разные свойства. Рассмотрены области применения различных классов наноструктурированных материалов и подчеркнута актуальность создания nanoиндустрии.

Библиография — 271 ссылка.

Оглавление

I. Введение	474
II. Конденсация паров и газозольный синтез	475
III. Плазмохимический синтез	477
IV. Осаждение из коллоидных растворов	478
V. Пиролиз	482
VI. Механосинтез	483
VII. Детонационный синтез	485
VIII. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	486
IX. Компактирование нанопорошков	486
X. Кристаллизация аморфных сплавов	488
XI. Интенсивная пластическая деформация	488
XII. Электровзрыв	490
XIII. Упорядочение нестехиометрических соединений как метод создания наноструктуры	490
XIV. Свойства и применение наноматериалов	493
XV. Заключение	496

I. Введение

Большой объем накопленных экспериментальных данных по наноматериалам и нанотехнологиям стал основой для обобщения фундаментальных и прикладных результатов в обзорах и монографиях.^{1–20}

Благодаря развитию нанотематики в последнее время сведения о нанотехнологиях и наноматериалах расширяются и показывают их новые, порой неожиданные, свойства. В связи с этим в начале данного обзора хотелось бы изложить свою точку зрения на терминологию и дать сравнительную характеристику понятию о наноматериалах и других близких (а часто родственных) понятиях.

А.А.Ремпель. Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории тугоплавких соединений ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343) 374–7306, e-mail: rempel@ihim.uran.ru
Область научных интересов: наноструктурированные материалы и нанотехнологии, получение новых материалов, процессы упорядочения и самоорганизации, фазовые превращения порядок–беспорядок, физикохимия оксидов, нитридов, карбидов металлов.

Дата поступления 25 октября 2006 г.

Под нанотехнологиями понимают методы создания наноматериалов, наноприборов и способы оперирования с нанообъектами. С помощью нанотехнологий получают частицы вещества, размер которых составляет несколько нанометров. В нанотехнологиях применяют методы, позволяющие создавать объекты в тысячи и даже миллион раз меньшие, чем видит глаз человека. Систематическая и целенаправленная разработка фундаментальных основ нанотехнологий началась несколько десятков лет назад. В настоящее время результаты исследований в этой области внедряются в производство. В данном обзоре основное внимание уделено методам получения наноструктурированных материалов, а также их свойствам и перспективным областям применения.

Нанотехнологии, направленные на получение наноструктурированных материалов условно можно разделить на две группы: «снизу вверх» и «сверху вниз». Такая классификация проводится с учетом ключевой стадии (или процесса) нанотехнологии, на которой образуется наноструктура. В первой группе используют методы, в которых наночастицы образуются из атомов и молекул, т.е. происходит укрупнение исходных частиц до нанометровых размеров; во второй — методы, в которых нанометровые размеры частиц достигаются с помощью размельчения крупных частиц, порошков или зерен. Методы первой группы нанотехнологий в основ-

ном базируются на химическом подходе, а второй — на физическом. Часто, используя эти две принципиально разные группы технологий, получают наноматериалы одного и того же химического состава, но с разными свойствами.

Уменьшение размеров частиц твердого вещества ниже некоторого порога приводит к значительному изменению их свойств. Пороговый размер частиц, при котором происходит скачкообразное изменение свойств, — размерный эффект — для большинства известных к настоящему времени материалов варьируется от 1 до 100 нм.

Конечно, наноматериалами можно назвать все материалы, «строительные блоки» в которых имеют размер порядка нанометра. Строительными блоками могут быть большие молекулы, кластеры, частицы вещества или зерна поликристалла. Однако суть термина «наноматериал» была бы тогда сужена до простой констатации размера блоков, и было бы непонятно, почему появление нанотехнологий отождествляют с новой революцией в технике. В связи с этим в понятие о наноматериале необходимо включать не только размер строительных блоков, но и то скачкообразное изменение свойств вещества, которое происходит при достижении нанометрового размера составляющих его блоков.

Авторы некоторых публикаций под наноматериалами понимают высокодисперсные системы, ультрамелкозернистые, сверхмелкозернистые или сверхтонкие вещества. Это неоправданно, поскольку понятие о наноматериале включает количественную характеристику: размер частиц, зерен или строительных блоков отражен приставкой «нано». В других перечисленных выше понятиях размер строительных блоков отражен лишь качественно — малый или сверхмалый размер без указания конкретной величины, — т.е. они неопределенны, относительны и потому их использования по возможности следует избегать.

Понятие о наноматериале также нельзя смешивать с другим широко распространенным понятием о субмикроструктурном материале. Свойства субмикроструктурных материалов, как и наноматериалов, отличаются от свойств крупнокристаллических, крупнозернистых и монокристаллических веществ. Однако отличие свойств связано в основном с повышенной удельной поверхностью, что приводит к ускорению различных процессов с их участием, например химических реакций, но не ведет к уменьшению энергии активации (т.е. к снижению температур начала реакций). В субмикроструктурных материалах размер частиц, зерен или строительных блоков предполагается меньшим микрометра. Микрометр, как и нанометр, — количественная характеристика, однако между наноматериалами и субмикроструктурными материалами существует принципиальное различие. Именно наносостояние, а не субмикроструктурное состояние, является промежуточным между молекулярным и твердотельным состояниями. Именно на нанометровых расстояниях формируются свойства твердого тела. В этом же заключается и физическая причина того, что значительное изменение свойств наблюдается в нанометровом масштабе. Дело в том, что длины, на которых проявляются основные физические силы в веществе, варьируются в диапазоне от 1 до 100 нм. Необходимо отметить, что разные типы взаимодействия — электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные, магнетон-магнетонные и т.д. — «простираются» на разные расстояния в одном и том же веществе. В связи с этим в конкретном веществе они могут проявляться при разных размерах наночастиц. Понятно, что ни о каком фундаментальном значении размера наночастиц как для одного и того же, так и для разных веществ говорить не приходится.

Наноматериалы часто называют нанокристаллическими материалами. Это также не всегда оправдано. Строительные блоки нанокристаллических материалов — кристаллические

частицы или зерна. Однако наноматериалы, как правило, являются термодинамически неравновесными системами, а значит, и их строительные блоки не обязательно обладают совершенной кристаллической структурой.²¹ Скорее, наоборот. Строительные блоки в наноматериалах часто имеют сильно дефектную структуру, иногда их состояние близко к аморфному. Другими словами, в строительных блоках наноматериалов дальний порядок может быть сильно нарушен, а многочастичные корреляции в расположении атомов в таком случае определяются ближним порядком. В связи с этим более точное и полное название наноматериалов должно звучать как «наноструктурированные материалы».

Существование различных типов классификации наноматериалов обусловлено их многообразием. Наиболее удачная классификация — по размерности строительных блоков, или структурных элементов, из которых они состоят. Основные типы наноматериалов — нуль- (0D), одно- (1D), дву- (2D) и трехмерные (3D). К нульмерным относят нанокластерные материалы и нанодисперсии с изолированными друг от друга наночастицами; к одномерным — нановолоконные (нанопрутковые) и нанотубулярные материалы, причем длина волокон (прутков) или трубок может составлять от 100 нм до десятков микрометров. К двумерным наноматериалам относят пленки нанометровой толщины. Часто наночастицы в 0D-, 1D- и 2D-наноматериалах расположены в какой-либо жидкой или твердой матрице или находятся на подложке. К трехмерным наноматериалам относят порошки, волоконные, многослойные и поликристаллические материалы, в которых 0D-, 1D- и 2D-частицы плотно прилегают друг к другу, образуя между собой поверхности раздела — интерфейсы. Пример трехмерного наноматериала — поликристалл с нанометровым размером зерен; в нем весь объем заполняется нанозернами, свободная поверхность зерен практически отсутствует, имеются только границы раздела зерен. Образование интерфейсов и «исчезновение» поверхности наночастиц в трехмерных наноматериалах принципиально важно для понимания природы их свойств. Действительно, свойства сильно агломерированного нанопорошка могут существенно отличаться от свойств компактного наноматериала, состоящего из частиц такого же размера, как порошок. Получению 3D-наноматериалов в последние два десятилетия уделялось огромное внимание. Именно трехмерные наноматериалы будут в ближайшем будущем применять для получения твердых сплавов, в авиационной, в водородной энергетике и т.д.

В настоящее время круг наноматериалов довольно широкий.^{11–20} В данном обзоре обсуждены методы получения плотных объемных и двумерных наноструктурированных материалов.

II. Конденсация паров и газофазный синтез

Один из наиболее простых способов получения наночастиц заключается в конденсации пара вещества в разреженной инертной атмосфере. Этим методом можно получать наночастицы как простых, так и сложных веществ. Если необходимы наночастицы соединений металлов, например оксидов, нитридов, карбидов и т.д., то в атмосферу необходимо добавить соответствующий реакционный газ — кислород, азот, диоксид углерода, метан и т.д. Для получения пара вещества проще всего использовать процесс испарения. Атомы вещества, перешедшие в пар, из-за столкновений с атомами инертного газа быстро теряют кинетическую энергию и образуют наночастицы. В случае соединений металла происходит также взаимодействие металла с реакционным газом. Чтобы сформировались частицы нужного размера, необходимо подбирать давление инертного газа. Систематическое исследование образования наночастиц в этом методе

выполнено на примере металлов — Zn, Cd, Se, As и Au. В работах ^{22–24} получены частицы размерами от 2 до 100 нм и показано, что оптимальное давление инертного газа находится в интервале от 40 до 400 Па.

Сбор наночастиц, полученных конденсацией, — сложная задача, поскольку они не осаждаются под действием силы тяжести, а находятся в газе во взвешенном состоянии и в постоянном броуновском движении. Наночастицы обычно собирают на какой-либо холодной поверхности или на фильтрах.

Наночастицы можно также получать методом диспергирования металла с помощью электрической дуги в жидкости и последующей конденсации металлического пара в парах жидкости.²⁵ Особенности конденсации в пересыщенном паре, которая протекает через стадии образования и роста зародышей, рассмотрены в обзорах ^{26–28}.

Форма наночастиц, получаемых методом газозафазного синтеза, зависит от их размера: наночастицы размером < 20 нм имеют сферическую форму, что обусловлено изменением относительного вклада поверхностной энергии в общую энергию наночастицы при уменьшении ее размера. Более крупные частицы обладают огранкой. Еще один интересный факт, обусловленный малым размером изолированных нанокристаллов и связанный с энергией, — отсутствие в них дислокаций, которые энергетически менее выгодны, чем дисклинация.²⁹

При газозафазном синтезе наночастицы образуются в результате охлаждения парогазовой смеси, содержащей наряду с инертным газом один, два (или более) химических элемента. Охлаждение происходит в зоне конденсации, размер которой в данном реакционном сосуде можно регулировать, изменяя давление инертного газа: с уменьшением давления зона конденсации увеличивается, а с ростом давления — уменьшается. Влияние изменения давления инертного газа на размер получаемых наночастиц проявляется как непосредственно, так и опосредованно — через размер зоны конденсации. С повышением давления газа его плотность увеличивается и ускоряется теплоотвод, при этом снижается скорость образования центров кристаллизации в газовой фазе, но увеличивается скорость роста кристаллов, а следовательно, и размер получаемых частиц. При газозафазном синтезе достаточно малых частиц (размером 20–30 нм) давление инертного газа (обычно гелия) поддерживается на уровне 40–60 Па.

Для получения наночастиц соединений металла в инертную газовую среду необходимо вводить реакционный газ. Разные по морфологии монокристаллические наночастицы соединения металла образуются в результате взаимодействия реакционного газа с тем или иным химическим элементом; форму частиц можно регулировать, варьируя состав газовой фазы. Например, в работах ^{30,31} показано, что за счет изменения температуры и отклонения соотношения Cd:S в газовой фазе от стехиометрического (1:1) в сторону увеличения содержания кадмия можно получать CdS в форме призматических пластин, лент, иголок, усов, нитей, трубок. Структурной основой роста кристаллов разной формы являются промежуточные кластерные частицы $[CdS]_n$, $[Cd_2S]_n$, $[Cd_3S]_n$. Таким образом, соотношение исходных компонентов газовой фазы и температура — основные факторы, определяющие форму частиц, тогда как их размер в большей мере зависит от давления инертного газа.

Монодисперсные наночастицы размером < 2 нм можно получать с помощью разделения кластеров по массе в масс-спектрометре. Например, пары металла пропускают через ячейку с гелием под давлением ~ 1000–1500 Па, затем выводят в вакуумную камеру (~ 10⁻⁵ Па); масса кластера устанавливается по времени пролета определенного расстояния в

масс-спектрометре. Таким способом получали кластеры сурьмы, висмута и свинца, содержащие 650, 270 и 400 атомов соответственно; температура газообразного гелия в случае паров Sb и Bi составляла 80 К, а в случае паров Pb — 280 К.³²

Наночастицы алмаза можно получать из газовой фазы, пересыщенной по углероду (CO₂, метан, ацетилен, пропан, другие углеводороды), при давлении ниже атмосферного.^{33,34} Конденсации углерода из газовой фазы и образованию зародышей алмаза способствует избыточная поверхностная энергия на границе раздела твердое тело – газ. Метод осаждения алмазных наночастиц широко применяют для создания алмазных и алмазосодержащих пленок и покрытий.³⁵

Нанокристаллические порошки оксидов Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃ получают соответственно испарением оксидных мишеней в атмосфере гелия,³⁶ магнетронным распылением циркония в смеси аргона и кислорода,³⁷ контролируемым окислением нанокристаллов иттрия.³⁸ Для получения высокодисперсных порошков нитридов переходных металлов используют электронно-лучевой нагрев мишеней из соответствующих металлов, испарение проводят в атмосфере азота или аммиака при давлении 130 Па.³⁹

Синтез наночастиц карбидов, оксидов и нитридов металлов проводят с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере метана (в случае карбидов), кислорода (в случае оксидов), азота или аммиака (в случае нитридов).⁴⁰ При импульсном лазерном испарении металлов в атмосфере инертного газа (He или Ar) и газореагентов (O₂, N₂, NH₃, CH₄) образуются смеси нанокристаллических оксидов различных металлов, а также оксидно-нитридные или карбидно-нитридные смеси. Состав и размер наночастиц в них можно контролировать, варьируя давление, состав атмосферы, мощность лазерного импульса, температурный градиент между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация.

Наночастицы сплавов Fe–Ni, Fe–Mn, Fe–Cr, Fe–Pt, Fe–Co, богатых железом, получают в аргоне при давлении 400 Па.⁴¹ Осажденные частицы имеют сферическую форму, их средний размер составляет 25 ± 5 нм. Наночастицы, как правило, двухфазные (с ОЦК- и ГЦК-решетками), что соответствует термодинамическому равновесию компонентов в этих сплавах.

С помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов кислорода и последующего осаждения оксидов на подложку с температурой 350–700 К получена пленка из оксида циркония, легированного оксидом иттрия, со средним размером кристаллитов 10–30 нм.⁴²

Нанопорошки керамических материалов можно получать из металлоорганических и элементоорганических соединений. Например, авторы работы ⁴³ исходное вещество смешивали с несущим инертным газом в нагреваемом трубчатом реакторе, выполняющем роль испарителя. В результате термического разложения предшественника возникает непрерывный поток кластеров или наночастиц, который попадает из реактора в рабочую камеру и конденсируется в холодильнике, выполненном в форме вращающегося цилиндра. При использовании в качестве предшественника такого соединения, как гексаметилдисилазан, этим методом удалось получить нанокристаллические порошки SiC_xN_y. Путем введения в несущий газ наряду с тем же предшественником воды, водорода или аммиака можно синтезировать нанопорошки SiO₂, SiC и Si₃N₄ соответственно. Успешное проведение процесса обеспечивается за счет малой концентрации элементоорганического соединения в инертном газе, быстрого расширения и охлаждения газового потока при выходе из реактора в рабочую камеру, низкого давления в рабочей камере.

III. Плазмохимический синтез

Плазмохимический синтез — наиболее распространенный метод получения высокодисперсных порошков боридов, карбидов, нитридов и оксидов. В этом методе используют низкотемпературную (4000–10 000 К) азотную, аммиачную, водородную, углеводородную либо аргоновую плазму, которую создают с помощью дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа реактора. Частицы таких порошков чаще всего представляют собой монокристаллы размерами от 10 до 100–200 нм и более. Основные условия получения наночастиц этим методом — протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей твердой фазы при малой скорости их роста. При плазмохимическом синтезе обеспечиваются высокие скорости образования и конденсации соединения и достаточно высокая производительность. Главные недостатки этого метода — широкое распределение частиц по размерам (т.е. низкая селективность процесса), а также большое содержание примесей в порошке. С использованием плазмохимического синтеза получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия.^{32, 36–51}

При высокой температуре плазмы все исходные вещества переходят в газообразное ионизированное состояние. Наличие ионов приводит к большим скоростям взаимодействия и короткому (10^{-3} – 10^{-6} с) времени реакций. В дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазменных реакторах образуются активные частицы. Наиболее высокие мощность и коэффициент полезного действия у дуговых плазменных реакторов, однако полученные в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные и плазменные СВЧ-реакторы лишены этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Варьируя место и скорость закалки, можно получать порошки с заданным составом, формой и размером частиц.

Наночастицы, синтезированные плазмохимическим методом, имеют большую избыточную энергию, поэтому их химический и фазовый состав может не соответствовать равновесной фазовой диаграмме. Получить наночастицы требуемой стехиометрии помогает кратковременный дополнительный отжиг продукта в контролируемой атмосфере. Например, авторы работы⁵² проводили плазмохимический синтез порошка WC из оксида вольфрама (WO_3) и метана в потоке низкотемпературной (~ 4000 – 5000 К) водородной плазмы. Удалось получить нанокристаллический порошок со средним размером частиц 20–40 нм. Рентгенофазовый анализ (рис. 1,а) показал, что порошок содержит две карбидные фазы — W_2C (> 75 мас.%) и WC (~ 5 мас.%) — и вольфрам (~ 18 мас.%). По данным химического анализа, в порошке также присутствовал свободный углерод. Для достижения однофазного состояния синтезированный порошок был дополнительно отожжен в атмосфере аргона при 800–1000 К. Отожженный порошок содержал только гексагональный (пр. гр. $P6_3/m2$) карбид вольфрама (рис. 1,б). Размер областей когерентного рассеяния излучения в отожженном порошке по сравнению с исходным практически не увеличился, но размер частиц, определенный с помощью электронной сканирующей микроскопии,⁵³ вырос до 60–120 нм. Это свидетельствует об агрегации наночастиц в отожженном порошке. Сохранение размера наночастиц WC в порошке после отжига при 800–1000 К связано, как показали измерения магнитной восприимчивости,⁵³ с высокой термической стабильностью этого соединения.

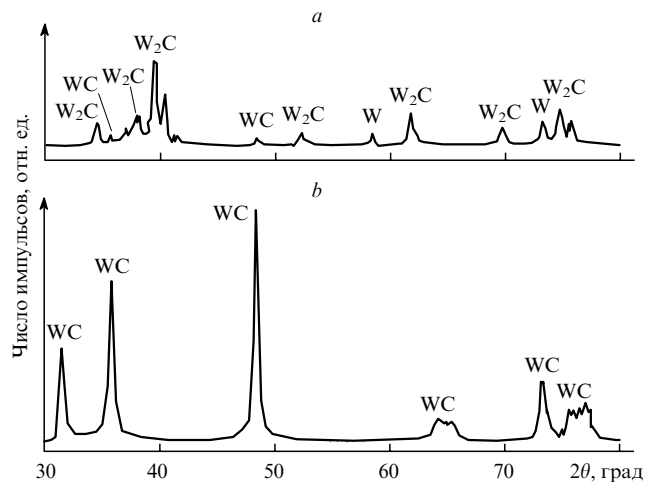


Рис. 1. Рентгенограммы порошков карбида вольфрама, полученных непосредственно после плазмохимического синтеза (а) и после дополнительного гомогенизирующего отжига (б).⁵²

Синтезированный порошок является многофазным, но после дополнительного отжига в атмосфере аргона становится однофазным, средний размер наночастиц порошка 20–40 нм.

Разновидностью плазмохимического синтеза является газозафазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей смеси.^{54, 55} Конкуренетоспособность этого метода обусловлена его надежностью и экономичностью. При лазерном нагреве исключено загрязнение смеси и обеспечена возможность контроля гомогенного зародышеобразования. Другие преимущества лазерного нагрева — отсутствие поверхностей, вызывающих гетерогенное зародышеобразование, возможность управления процессом. Лазер — источник монохроматического излучения с большой яркостью, благодаря чему достигается высокая степень его преобразования в тепло. Лазерный синтез нанокристаллических порошков Si, Si_3N_4 и SiC подробно описан в работе⁵⁴. Порошки кремния получали пиролизом газообразного силана (SiH_4) с использованием CO_2 -лазера. Зерна кремния имели форму сферы диаметром 50 ± 20 нм и состояли из нескольких кристаллитов размером ~ 15 нм. Порошки нитрида кремния синтезировали из газовой смеси силана и аммиака. Полученный порошок был аморфным, зерна имели сферическую форму со средним диаметром 17 ± 4 нм, причем распределение зерен по размерам было более узким, чем в случае кремниевого порошка (для Si_3N_4 разброс по размерам зерен составлял от 10 до 25 нм). В отличие от наночастиц кремния зерна Si_3N_4 не имели внутренней структуры. Для синтеза карбида кремния использовали газовые смеси силана с метаном или этиленом. Размер зерен в полученном кристаллическом порошке SiC изменялся от 18 до 26 нм, средний размер составлял 21 нм. Исследование⁵⁴ показало, что размер наночастиц уменьшается с ростом интенсивности лазерного излучения вследствие повышения температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Зерна нанопорошков, синтезированных с применением лазерного нагрева, отличаются узким распределением по размерам и сферической формой.

Плазмохимический газозафазный синтез с использованием лазерного излучения для создания и поддержания плазмы оказался эффективным для получения молекулярных кластеров. Последние имеют каркасные полиморфные атомные структуры и занимают особое место среди наночастиц. Наиболее известны среди них фуллерены^{56–58} — аллотроп-

ные модификации наноглерода, отличающиеся от его известных модификаций — графита и алмаза.

Фуллерены получают путем электродугового распыления графита в атмосфере гелия; давление газа составляет $1.33 \cdot 10^4$ Па. В результате горения дуги образуется сажа, которая конденсируется на холодной поверхности. Собранную сажу обрабатывают кипящим толуолом или бензолом. После упаривания раствора образуется конденсат черного цвета, содержащий ~ 10 – 15% смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} . Для получения фуллеренов вместо электрической дуги можно использовать электронно-лучевое испарение и лазерный нагрев. Диаметр молекулы фуллерена C_{60} составляет 0.72 – 0.75 нм. При кристаллизации C_{60} образуются молекулярные кристаллы с ГЦК-решеткой, параметр которой равен 1.417 нм. Среди наночастиц углерода фуллерены C_{60} отличаются повышенной стабильностью (это было предсказано теоретически^{59,60}).

С использованием плазмохимического синтеза получены и другие важные молекулярные нанокластеры: фуллереноподобный $C_{48}N_{12}$,⁶¹ эндодральный комплекс $Ti@C_{28}$,⁶² стабильный заряженный кластер $Ti_8C_{12}^+$ (его линейный размер ~ 0.5 нм).^{63,64}

Кластеры типа M_8C_{12} , где $M = Zr, Hf, V$,^{65,66} Cr, Mo, Fe ,⁶⁷ называют металлокарбогедренами или меткарами (metallocarbohedrene, Met–Car). В них атомы переходного металла и углерода образуют структуру, подобную клетке. Описание металлокарбогедренов и методов их получения можно найти в обзорах^{68,69}.

Интересно, что при плазмохимическом газофазном синтезе^{63,65,66} наблюдалось преимущественное образование кластерных частиц M_8C_{12} и M_mC_n ($M = Ti, Zr, Hf, V$) с соотношением $M:C \approx 1.5$ – 2.0 , а не наночастиц карбидов TiC, ZrC, HfC, VC со структурой $B1$. При аналогичном синтезе в системах $Ta-C$ и $Nb-C$ наряду с кластерами Ta_mC_n и Nb_mC_n , по составу близкими к M_8C_{12} , в небольшом количестве возникали наночастицы кубической структуры M_mC_n с $m \approx n$. При обычном плазмохимическом синтезе (без лазерного нагрева плазмы) формируются только наночастицы карбидов. Таким образом, при газофазном синтезе в системе переходный металл–углерод возможно появление двух структур — кубической и типа металлокарбогедренов.

Металлокарбогедрены образуются при высокой концентрации углеводорода и большой мощности лазерного излучения.⁷⁰ Эти условия способствуют повышению содержания углерода в плазме. При снижении концентрации углеводорода или понижении мощности излучения содержание углерода в плазме уменьшается; при дефиците углерода образуются карбидные наночастицы MC с кубической структурой $B1$. Содержание углерода в таких частицах меньше, чем в молекулярных кластерах M_mC_n . Это свидетельствует о том, что в условиях газофазного синтеза в системах $M-C$ образование кубических или додекаэдрических структур определяется в большей степени кинетическими, а не термодинамическими факторами. Правильный ответ на вопрос о причинах преимущественного образования той или иной структуры практически важен, так как позволяет направленно получать необходимую модификацию наноструктурированного материала.

Разновидностью метода осаждения из плазмы является магнетронное распыление, в котором можно использовать катоды не только из металлов и сплавов, но и из различных соединений и снижать за счет этого температуру подложки на 100 – 200 К, что расширяет возможности получения наноструктурированных пленок. Однако степень ионизации, кинетическая энергия ионов и скорость осаждения продукта при магнетронном распылении ниже, чем при использовании плазмы электродугового разряда. В работе⁷¹ с помощью магнетронного распыления мишени $Ni_{0.75}Al_{0.25}$ и осаждения паров металлов на аморфную подложку получены интерме-

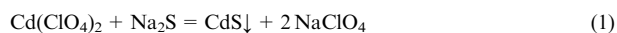
таллидные пленки Ni_3Al со средним размером кристаллитов ~ 20 нм.

Традиционные методы нанесения пленок — химическое (CVD) и физическое (PVD) осаждение из газовой фазы. Эти методы давно используют для получения пленок и покрытий различного назначения. Обычно кристаллиты в них имеют достаточно большие размеры, но в многослойных или многофазных CVD-пленках удается получить и наноструктуры.^{8,72} Осаждение из газовой фазы обычно связано с высокотемпературными реакциями хлоридов металлов в атмосфере водорода и азота или водорода и углеводородов. Температурный интервал осаждения CVD-пленок составляет 1200 – 1400 К, скорость осаждения — 0.03 – 0.2 мкм·мин^{–1}. При использовании лазерного излучения температура осаждения снижается до 600 – 900 К, что способствует образованию нанокристаллических пленок.

IV. Осаждение из коллоидных растворов

Метод химического осаждения из коллоидных растворов широко применяют для синтеза высокодисперсных порошков, а также сплошных и дискретных пленок. Для получения наночастиц из коллоидных растворов химическую реакцию между компонентами раствора прерывают в определенный момент времени,⁷³ после чего систему переводят из жидкого (коллоидного) в твердое (дисперсное) состояние. Впервые метод получения и оптические свойства стабильных коллоидных растворов золота были описаны Фарадеем.⁷⁴

Осаждение из водных коллоидных растворов применяют для получения различных халькогенидов (сульфидов, селенидов, теллуридов) металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Так, синтез нанокристаллических порошков сульфидов включает реакцию водорастворимой соли металла и сульфидизатора (сульфидизирующего агента — донора атома серы). Простейшие сульфидизаторы — сероводородная кислота и сульфид натрия. Например, осаждением из смеси растворов перхлората кадмия и сульфида натрия по реакции



получают наноструктурированный сульфид кадмия. Рост наночастиц CdS можно прервать путем скачкообразного увеличения pH раствора.

При синтезе наночастиц сульфидов заданного размера в качестве сульфидизатора используют диамида тиоугольной кислоты (тиомочевину) и ее производные, например тиосемикарбазид, тиокарбазид, тиацетамид, аллилтиомочевину, ацетилтиомочевину, а также тиосульфат натрия. Для каждого из этих сульфидизаторов характерны определенные скорость формирования и свойства образуемой пленки или порошка (осадка). Кроме того, у каждого сульфидизатора свои оптимальные условия осаждения сульфида металла. Сульфид металла осаждается вследствие необратимой реакции, критерием самопроизвольного образования сульфида служит положительная величина химического сродства реакции.⁷⁵ (Величина сродства химической реакции равна произведению газовой постоянной на абсолютную температуру (RT) и на натуральный логарифм отношения константы равновесия рассматриваемого процесса к произведению концентраций и активностей всех компонентов.)

Используя тиомочевину и варьируя сродство химической реакции осаждения PbS , можно регулировать размеры получаемых частиц сульфида (рис. 2). В работах^{76–78} размер частиц сульфида, равный размеру областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения с длиной волны λ , был определен методом Вильямсона–Холла (рис. 3) по зависимости приведенного уширения

$$\beta^*(2\theta) = \frac{\beta(2\theta) \cos \theta}{\lambda}$$

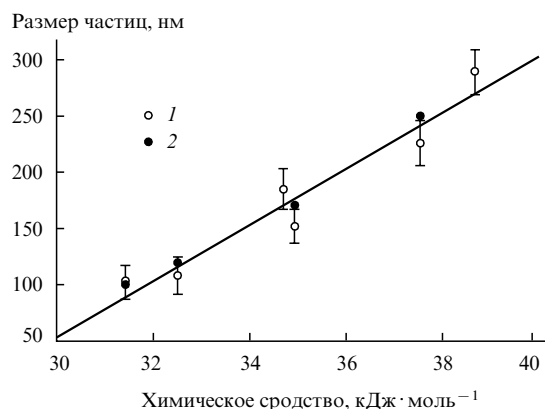


Рис. 2. Линейная аппроксимация (сплошная линия) зависимости размера частиц (области когерентного рассеяния рентгеновского излучения) от химического сродства реакции осаждения сульфида свинца.⁷⁵
1 — рентгеновская дифракция, 2 — сканирующая электронная микроскопия.

от вектора рассеяния

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda};$$

для количественного анализа профиль дифракционных отражений описывали функцией псевдо-Фойгта.^{77, 79}

Размер наночастиц сульфида кадмия, полученного методом химического осаждения из коллоидных растворов с использованием тиомочевины, варьировался в пределах от

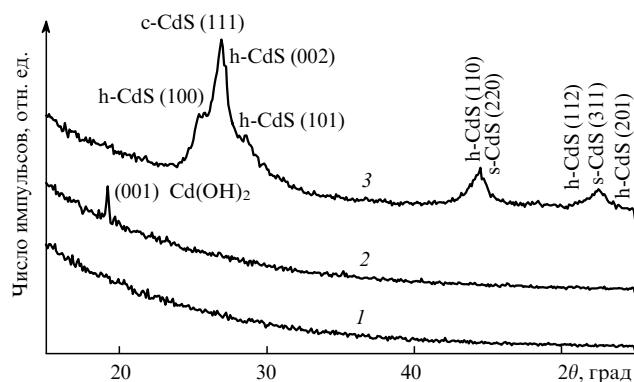


Рис. 4. Рентгеновские дифракционные спектры пленок сульфида кадмия, полученных при 325 К при различном времени осаждения из реакционной смеси.⁸²
Концентрация компонентов реакционной смеси, моль · л⁻¹: [CdCl₂] — 0.005, [(NH₂)₂CS] — 0.025, [NH₃] — 1.50, [NaOH] — 0.074; время осаждения, мин: 1 — 2, 2 — 3, 3 — 3.

2 до 10 нм.^{77, 80–83} Структура нанопленок была исследована новым рентгенодифракционным методом — рассеяния рентгеновских лучей под скольльзящим (или скребущим) пучком (X-Ray Grazing Incidence Diffraction), его также называют методом рассеяния рентгеновских лучей при полном внешнем отражении. С помощью данного метода исследованы процессы осаждения на подложку и атомная структура пленок толщиной в несколько нанометров^{21, 78, 82} (рис. 4), а также подтвержден гидроксидный механизм формирования пленок сульфида кадмия.⁸²

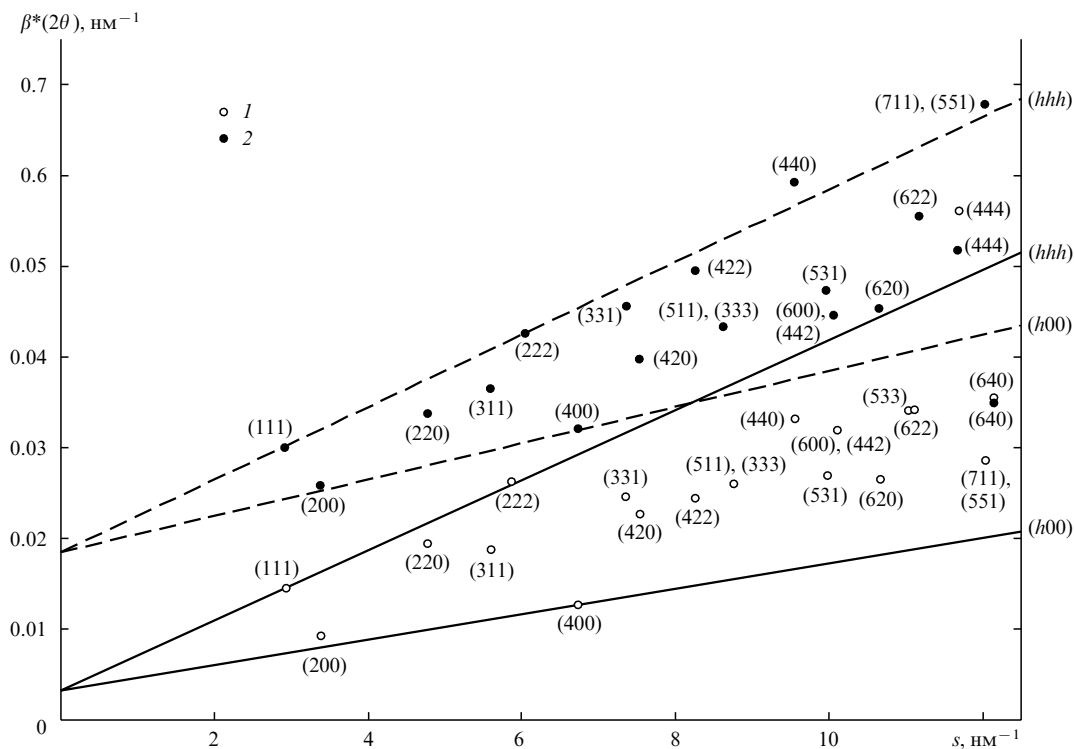


Рис. 3. Зависимости уширения рефлексов $\beta^*(2\theta)$ от величины вектора рассеяния (s) для субмикроструктурного PbS с частицами размером 300 ± 50 нм (1) и нанокристаллического PbS с частицами размером 60 ± 25 нм (2).⁷⁵
Указаны индексы Миллера рефлексов структуры B1.

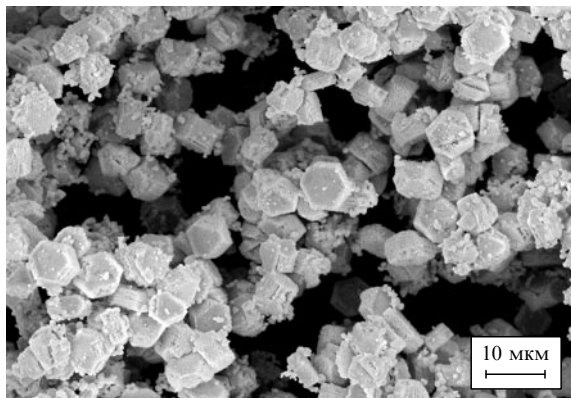


Рис. 5. Микрофотография осадка сульфида кадмия CdS.⁸⁰ Большинство частиц имеют форму хорошо ограниченных гексагональных призм с приблизительно одинаковыми размерами ~2.5 мкм.

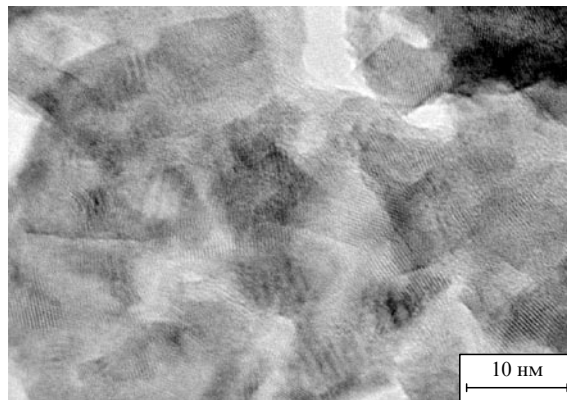


Рис. 7. Микрофотография коагулятов в химически осажденном порошке CdS.⁸⁰ Наночастицы размером 7 нм плотно заполняют объем внутри коагулятов.

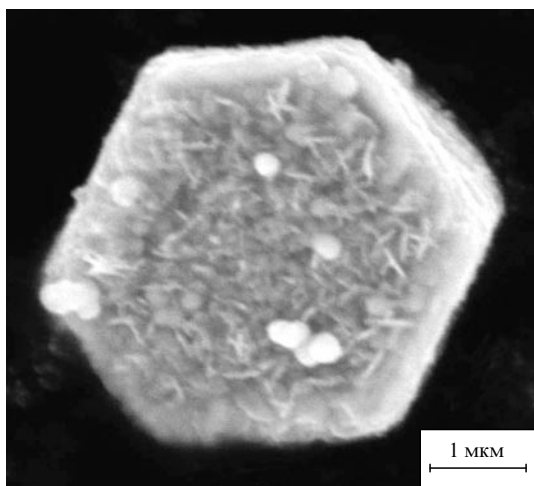


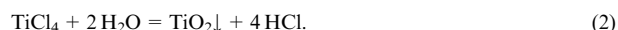
Рис. 6. Микрофотография типичного коллоидного кристалла, полученного при химическом осаждении CdS.⁸⁰ Длина стороны кристалла ~2.5 мкм.

После осаждения сульфида кадмия в осадках были обнаружены частицы размером в несколько микрометров в форме гексагональных призм (рис. 5, 6).⁸⁰ Авторы работы⁸⁰ отметили, что обнаруженная в них самоорганизация наночастиц существенно отличается от самоорганизации, найденной в подобных соединениях при химическом осаждении,^{84–87} а также от самоорганизации, обнаруженной в SiO₂ (см.⁸⁸) и TiO₂.⁸⁹ Дело в том, что наночастицы CdS размером в несколько нанометров, образующие коллоидный кристалл размером в несколько микрометров, ориентированы друг относительно друга произвольно и не имеют правильной формы и одинаковых размеров. Наночастицы сульфида кадмия плотно прилегают друг к другу внутри коагулятов размером ~150 нм (рис. 7).⁸⁰

Самоорганизация — широко распространенное природное явление.^{90,91} В последнее время процессы самоорганизации в химии^{17,18} привлекают пристальное внимание исследователей, поскольку предполагается использовать их в нанотехнологиях для самосборки высокопроизводительных схем для нанoeлектроники. Механизм самоорганизации наночастиц до конца не выяснен. Особое внимание уделяется установлению природы сил межчастичного взаимодействия,

которые приводят к самоорганизации и упорядочению наночастиц в одно-, двух- и трехмерные ансамбли.⁸⁷ В качестве таких сил рассматривают ван-дер-ваальсовы силы, силы капиллярного, электростатического, стерического взаимодействия и др.

Коллоидные частицы оксидов металлов образуются при гидролизе солей.^{92–95} Например,



Нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов. Наночастицы оксида титана получают также гидролизом титанисульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 1000–1300 К. Во избежание коагуляции наночастиц в коллоидных растворах используют добавки полифосфатов, аминов, гидроксид-ионов.

Метод осаждения из коллоидных растворов для синтеза изолированных наночастиц является высокоселективным и позволяет получать наночастицы с очень узким распределением по размерам.

Кластеры металлов и полупроводников с небольшим отклонением размеров можно получать внутри пор молекулярного сита (цеолита), причем изоляция кластеров внутри пор сохраняется при нагреве до весьма высоких температур. Таким образом были синтезированы, например, полупроводниковые кластеры (CdS)₄.⁹⁶ Свойства кластеров, полученных в порах цеолитов, рассмотрены в обзоре⁹⁷. Более крупные полупроводниковые наночастицы синтезируют путем присоединения дополнительных молекул к исходному кластеру, предварительно стабилизированному органическими лигандами. Такой синтез крупных наночастиц можно рассматривать как полимеризацию неорганических соединений.

Изолированные наночастицы получают также путем ультразвуковой обработки коллоидных растворов, содержащих крупные частицы.

Методом осаждения из коллоидных растворов можно синтезировать нанокристаллические гетероструктуры — наночастицы смешанного состава, ядро и оболочку которых создают из полупроводниковых веществ с разным строением электронных уровней, например CdSe/ZnS или ZnS/CdSe, HgS/CdS, ZnS/ZnO, TiO₂/SnO₂. Для этого проводят контролируемое осаждение полупроводника одного типа на предварительно синтезированные наночастицы полупроводника другого типа.^{98–101}

Важная проблема, с которой сталкиваются при использовании метода осаждения из коллоидных растворов, — предотвращение коалесценции полученных частиц и кластеров. Химический синтез больших стабилизированных металлических кластеров с применением коллоидных растворов подробно рассмотрен в обзоре¹⁰². Обычно коллоидные частицы и кластеры стабилизируют с помощью лигандов L, в качестве которых используют полимеры. Схема реакции получения стабилизированного лигандом металлического кластера M_n имеет следующий вид:



Полученные этим способом металлические кластеры золота, платины, палладия содержат от 300 до 2000 атомов и имеют кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру. В кластерах, стабилизированных лигандами, можно выделить металлическое ядро и внешнюю оболочку из атомов металла, частично связанных с молекулами лиганда. Так, если ацетат палладия восстанавливать в уксусной кислоте водородом в присутствии фенантролина, образуются стабилизированные нанокластеры палладия.¹⁰³ Молекулы фенантролина формируют оболочку вокруг ядра из атомов палладия (рис. 8).

Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агломерированных наночастиц, прокаливают при 1200–1500 К. Например, нанокристаллический порошок карбида кремния ($D \sim 40$ нм) получают гидролизом кремнийорганических соединений с последующим прокаливанием в аргоне при 1800 К.¹⁰⁴ Для синтеза высокодисперсных порошков оксидов титана и циркония часто проводят осаждение с помощью оксалатов.

Нанопорошки можно также получать методом криогенной сушки коллоидных растворов.^{9, 11} В этом случае раствор распыляют в камеру с криогенной средой, где он замерзает в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды снижают до величины, меньшей, чем равновесное давление над замороженным растворителем. После этого материал нагревают (при непрерывной откачке газов) для удаления растворителя. В результате образуются тончайшие пористые гранулы одинакового состава, после прокаливания которых, получают порошки.

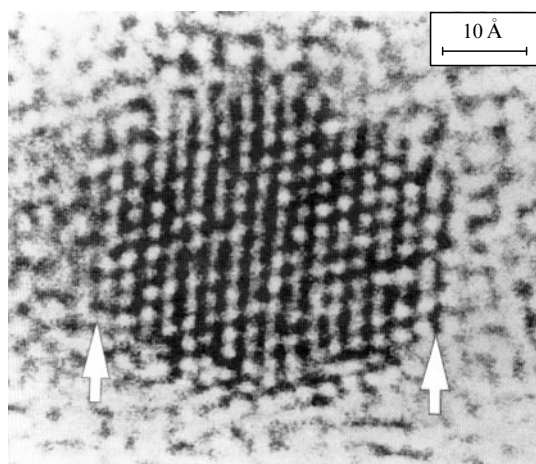


Рис. 8. Микрофотография стабилизированного нанокластера палладия, образованного семнадцатью плотноупакованными атомными рядами и покрытого восьмислойной оболочкой молекул фенантролина.¹⁰³ Стрелками указаны границы кластера.

Методом осаждения синтезируют различные наноструктурированные смеси. В работах^{105, 106} описан эффективный способ получения нанокристаллических композиций карбида вольфрама и кобальта, предназначенных для изготовления наноструктурированных твердых сплавов. Поскольку синтез начинается в растворе, то перемешивание компонентов (WC и Co) осуществляется на молекулярном уровне. Коллоидные растворы солей вольфрама и кобальта (например, $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 4H_2O$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $Co(AcO)_2$) высушивают путем распыления, затем полученный порошок подвергают низкотемпературному карботермическому восстановлению во взвешенном состоянии, благодаря чему сохраняется высокая дисперсность. Эта технология запатентована¹⁰⁷ под названием Spray Conversion Process (SCP). Карбидизированный порошок является аморфным. Для торможения роста зерен и уменьшения растворимости WC в кобальте в смесь добавляли до 1 мас.% нестехиометрического карбида ванадия. Полученный из этой нанокристаллической композиции твердый сплав отличается оптимальной комбинацией высокой твердости и прочности: его твердость (H_V) достигала 21.5 ГПа, тогда как максимальная твердость сплава этого же состава, полученного из обычного порошка WC, не превышала 19.5 ГПа.^{105–108} Рост твердости и уменьшение размера зерен WC происходят при повышении содержания в сплаве карбида ванадия. На рис. 9 представлены распределения зерен по размерам в образцах сплавов WC с 6 мас.% Co, спеченных из наноструктурированной смеси с 0.83 мас.% VC, и в образцах обычного сплава WC с 6 мас.% Co и добавкой 0.32 мас.% VC.¹⁰⁹ Как видно, средний размер зерен WC в сплаве, полученном из аморфного нанопорошка, равен 250 нм, а в обычном сплаве размер зерен почти в два раза больше — 450 нм.

В работах^{109, 110} показано, что каждая наночастица WC—Co размером ~ 75 мкм состоит из нескольких миллионов нанокристаллических зерен WC размером < 50 нм, распределенных в матрице кобальта (рис. 10). Описанный нанокристаллический порошок WC—Co с размером карбидных зерен 20–40 нм выпускается в США в промышленных масштабах под маркой NANOCARB™.

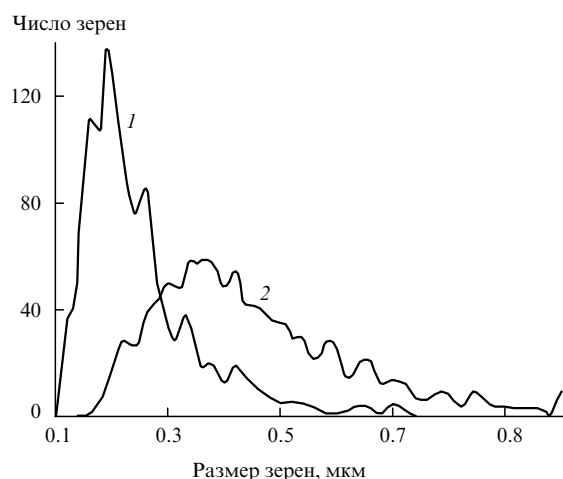


Рис. 9. Распределение зерен по размерам в образцах сплава WC — 6 мас.% Co.¹⁰⁹

1 — сплав, спеченный из наноструктурированной смеси WC и Co с 0.83 мас.% VC, которая получена соосаждением из коллоидного раствора с последующей сушкой и карботермическим восстановлением (образец содержит 1000 зерен); 2 — обычный мелкозернистый сплав WC с 6 мас.% Co и 0.32 мас.% VC, исследованный образец содержит 948 зерен.

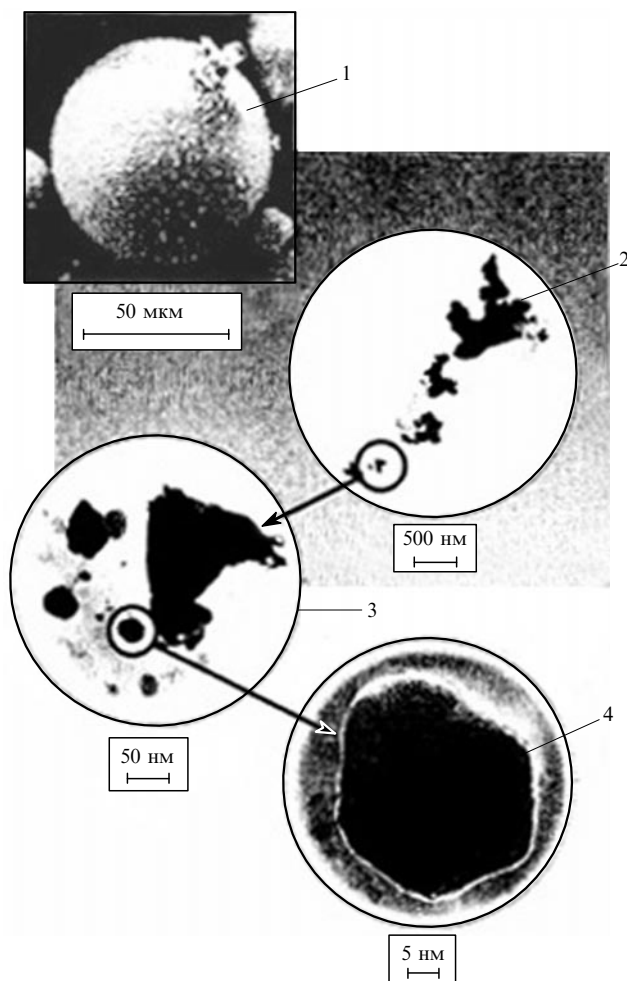


Рис. 10. Распределение нанометровых зерен карбида вольфрама в больших частицах аморфной смеси WC с 6 мас.% Co и 0.83 мас.% VC, полученной осаждением из коллоидного раствора с последующей сушкой и карботермическим восстановлением.^{109, 110}
 1 — частица композитного порошка WC—Co размером 75 мкм, 2 — фрагменты частицы после размола порошка, 3 — поликристаллический кластер из зерен WC в кобальтовой матрице, 4 — зерно карбида WC размером 30 нм.

Спеканием наноструктурированной смеси карбида вольфрама с 6.8 мас.% Co и 1 мас.% VC были получены сплавы, в которых 60% зерен WC имели размер < 250 нм и 20% — < 170 нм. Еще более мелкозернистая структура была у сплава, содержащего помимо карбида вольфрама 9.4 мас.% Co, 0.8 мас.% Cr_3C_2 и 0.4 мас.% VC. После спекания при 1670 К в этом сплаве 60% зерен карбида вольфрама имели размер < 140 нм и 20% — < 80 нм. Таким образом, использование наноструктурированных смесей WC—Co, синтезированных методом химического осаждения из коллоидных растворов, весьма эффективно для получения наноструктурированных твердых сплавов.

Оксидные полупроводниковые пленки образуются при осаждении на подложку из коллоидных растворов. Метод включает стадии подготовки раствора, осаждения, сушки и отжига. Осаждением наночастиц оксидов получены полупроводниковые пленки ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃.^{111–115} Наноструктурированные пленки с наночастицами различных полупроводников можно синтезировать путем соосаждения

последних. Способ получения нанокристаллических пленок ZrO₂ описан в работе¹¹⁶.

Эффективным методом нанесения покрытий и пленок является импульсное электроосаждение. Данный метод также широко применяют для получения наноструктурированных металлов. Подложку помещают в раствор, содержащий ионы осаждаемого элемента. Между подложкой и электродом, погруженным в раствор, создается изменяемая во времени (пульсирующая) разность потенциалов. Пульсирующее напряжение способствует созданию однородного покрытия. Авторы статьи¹¹⁷ изучили влияние параметров осаждения на структуру и свойства никелевого покрытия и показали, что распределение зерен по размерам является узким; размер зерен никеля изменялся в интервале от 13 до 93 нм. При нагреве полученного покрытия до 380 К роста зерен не наблюдали. В этой же работе показано, что размер зерен и химический состав нанокристаллического сплава Ni_{1-x}Cu_x, осажденного при комнатной температуре, можно регулировать путем изменения параметров импульсного режима и добавления в раствор органических веществ.

V. Пиролиз

При получении нанокристаллических порошков металлов и их соединений с помощью пиролиза (термического разложения) исходными веществами обычно служат сложные элемент- и металлоорганические соединения, полимеры, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды, имиды, азиды металлов. Эти вещества содержат все или почти все химические элементы, которые должны присутствовать в получаемом продукте. При нагреве до определенной температуры исходные вещества разлагаются с образованием синтезируемого продукта и выделением газообразных соединений.

Высокодисперсные металлические порошки синтезируют путем термического разложения различных солей.¹¹⁸ Например, пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при 470–530 К получают порошки металлов со средним размером частиц 100–300 нм. С этой же целью используют варианты совмещения пиролиза и конденсации: разложение металлоорганических соединений происходит в ударной трубе, после чего свободные атомы металла конденсируются из пересыщенного пара, или же при сверхзвуковом истечении газов из камеры через сопло в вакуум.¹¹⁹ Как вариант пиролиза можно рассматривать получение нанокристаллических металлических порошков восстановлением гидроксидов, хлоридов, нитратов и карбонатов металлов в токе водорода при температуре < 500 К. Достоинствами этого метода являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц по размерам.

Термическое разложение, совмещенное с восстановлением, применяют для получения металлических катализаторов, нанесенных на носитель. Такую технологию широко используют в промышленности. В этом случае пористый материал (силикагель, цеолит и т.д.) пропитывают раствором гидроксида или другого соединения требуемого металла. Пропитанный пористый носитель сушат, а затем прокачивают в токе водорода для восстановления металла. В результате в порах носителя образуются каталитически активные металлические наночастицы.

Однако наиболее широко используют пиролиз для получения нанокристаллических порошков керамических материалов — различных оксидов, карбидов, нитридов, боридов, карбонитридов, борокарбидов, борокарбонитридов и др.

Синтез оксидных наноматериалов с использованием в качестве исходных веществ карбоксилатов металлов и про-

дуктов их химического модифицирования этиленгликолем описан в статье¹²⁰. В работе¹²¹ показано, что эффективным предшественником для получения нановолокон диоксида титана диаметром от 20 до 100 нм является $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$. Синтез нановолокон гликолята титана проводили при нагреве на воздухе гидратированного диоксида $\text{Ti}(\text{OH})_4$ с этиленгликолем. Затем образовавшиеся волокна гликолята титана подвергали термическому разложению на воздухе при температуре от 400 до 900°C, в результате которого образовывались нановолокна TiO_2 . В зависимости от температуры термического разложения диоксид титана имел кристаллическую структуру анатаза или рутила и сохранившуюся морфологию предшественника.

Нанокристаллический порошок карбида TiC можно получить пиролизом координационного металлоорганического соединения $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiMe}_2$ в атмосфере аргона или пиролизом полимера $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Ti}]_n$ в атмосфере аргона с использованием водорода в качестве восстановителя.¹²²

Для получения нанокристаллических порошков SiC можно использовать термическое разложение поликарбосилоанов и поликарбосилоксанов, нанокристаллический нитрид кремния Si_3N_4 образуется при пиролизе полисилазанов.^{123–125} Поликарбосилоксаны содержат атомы кислорода, поэтому их пиролиз проводится в среде водорода по схеме



Первоначальный нагрев осуществляют с помощью низкотемпературной плазмы или лазерного излучения, затем продукты пиролиза дополнительно отжигают при ~ 1600 K.

Нанокристаллический карбид B_4C получают разложением поливинилпентаборана $[\text{C}_2\text{H}_3(\text{B}_5\text{H}_8)]_n$. Борсодержащие полимеры типа полиборазина, полиборазола и поливинилборазина предложено¹²⁵ использовать для получения высокодисперсных порошков нитрида бора, а также применять в качестве добавок к порошку титана для синтеза нанокристаллических композиций $\text{TiN} + \text{TiB}_2$. Авторами работы¹²⁶ нанокристаллический порошок нитрида алюминия со средним размером частиц 8 нм синтезирован путем разложения $[\text{Al}(\text{NH}_2)_3\text{NH}]_n$ в аммиаке при 900 K.

Для стабилизации состава и структуры порошки, полученные пиролизом мономерных и полимерных соединений, необходимо дополнительно отжигать; температура отжига нитридов и боридов составляет от 900 до 1300 K, оксидов и карбидов — от 1200 до 1800 K. Основным недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса: продукт реакции обычно представляет собой смесь конечного и промежуточных соединений.

В настоящее время термическое разложение веществ используют для синтеза многокомпонентных аморфных и нанокристаллических керамических материалов. Так, сложный керамический материал $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4.3}\text{N}_2$ был получен путем разложения поливинилсилазана $(\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMeNH}]_3)_n$ при 523 K в течение 1 ч и при 623 K в течение 3 ч с последующим разломом продукта и его дегидрогенизацией при 1673 K в течение 2 ч.¹²⁷ Влияние отжига на нанокристаллизацию и изменение свободного объема в керамике подробно исследовано на примере системы $\text{Si}-\text{C}-\text{B}-\text{N}$ методами рентгенографии и аннигиляции позитронов.¹²⁸

Наноструктурированную смесь WC и Co получают пиролизом различных предшественников.¹²² В частности, при нагреве возможно одновременное образование WC и Co



где En — этилендиамин.

VI. Механосинтез

Механосинтез — одна из наиболее производительных «сухих» химических технологий, не требующих (или минимизирующих) использования растворителей для проведения химических реакций. При механическом воздействии на твердые смеси происходят измельчение вещества, ускорение массопереноса, перемешивание компонентов смесей на атомарном уровне и, как следствие, активация их химического взаимодействия.^{129,130} Механизмы механохимических реакций отличаются многостадийностью; их наиболее важные этапы следующие: начальная деформация кристаллической структуры реагентов, образование, накопление и взаимодействие точечных и линейных дефектов, измельчение вещества на отдельные агрегаты, образование метастабильных состояний в зоне контакта разных фаз, химическая гомогенизация и релаксация продуктов реакции до равновесного состояния.¹³¹ Изучением реакционной способности твердых тел при их деформировании и разрушении занимается механохимия.

Путем механического размолва размер микрокристаллических блоков можно уменьшить до 10 нм (и менее), что эквивалентно сокращению необходимой для реакции длины диффузии.¹²⁹ При совместной механической обработке нескольких компонентов смеси происходят деформационное перемешивание и механохимические реакции. Особенности низкотемпературного перемешивания твердых реагентов, обусловленные образованием промежуточных метастабильных состояний, и возможности механохимического синтеза различных соединений подробно обсуждены в обзорах^{129,130}.

Механический размол — производительный способ получения больших количеств нанопорошков различных материалов — металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического размолва и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.^{132,133} Наиболее распространенным оборудованием для механической активации порошков и осуществления механохимических процессов являются мельницы (реакторы) различного типа, в которых значение удельной механической энергии, передаваемой порошку, может достигать $10^2 - 10^3$ кДж·г^{−1}.

При механическом размоле порошков пластическая деформация развивается по дислокационному механизму и первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций. По достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют, объединяются и рекомбинируют в малоугловые границы, разделяющие отдельные зерна, захватывая атомы примесей. На этом этапе размолва образуются частицы диаметром 20–30 нм, и их количество растет по мере истирания. В пластичных металлах межзеренные границы обычно формируются по механизму полигонизации.¹³⁴ На следующем этапе размолва ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения по границам зерен. Такое поведение при размоле типично для металлов и интерметаллидов с ОЦК-решеткой.¹³³

Механическое воздействие при размоле материала является импульсным, поэтому поле напряжений действует не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент их соударения. За короткое время после соударения происходит частичная релаксация. По этой причине при механохимическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. Механическое воздействие является не только импульсным, но и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества,

а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Рассмотрим некоторые результаты размолта и механохимического синтеза с применением высокоэнергетичных планетарных и вибрационных мельниц. Авторам работы¹³⁵ удалось получить нанокристаллический порошок титаната бария (BaTiO_3) со средним размером частиц 25 нм путем механической обработки в планетарной шаровой мельнице. По данным электронной микроскопии, наночастицы BaTiO_3 почти не содержали дислокаций. Наночастицы были объединены в плотные агрегаты размером до 1 мкм, которые, в свою очередь, образовывали крупные агломераты размером > 2 мкм. Агломерация — характерное свойство нанокристаллических порошков, получаемых механическим размолотом.

В работе¹³⁶ осуществлен механохимический синтез порошков боридов, карбидов, силицидов, сульфидов переходных металлов из порошковых смесей металлов соответственно с бором, углеродом, кремнием, серой так называемым взрывным методом в вибромельницах. По существу взрывной механосинтез подобен самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, но, в отличие от последнего, инициирование быстро протекающей реакции осуществляется не кратковременным мощным тепловым импульсом, а за счет механоактивации порошков исходных компонентов (металла и углерода, бора, кремния, серы) в течение нескольких минут. Результаты исследования методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии порошков карбидов бора, титана, циркония, гафния, ванадия, тантала, вольфрама, полученных механохимическим синтезом в эксцентриковой и планетарной шаровой мельницах, показали, что средний размер частиц в них составляет от 6 до 20 нм.¹³⁷ Для получения нанокристаллических оксидов и нитридов с размером частиц в несколько нанометров механический размол металлических порошков проводят в планетарных и вибромельницах соответственно в атмосфере кислорода и азота.¹³⁸

Путем 48-часового размолта смеси порошков металла и углерода в планетарной шаровой мельнице осуществлен¹³⁹ механохимический синтез нанокристаллических карбидов TiC , ZrC , VC и NbC со средним размером частиц 7 ± 1 нм. Образование карбидов начиналось по истечении 4–12 ч после начала размолта. Изучение термической стабильности дисперсных нанокристаллических карбидов показало,¹³⁹ что из полученных карбидных нанопорошков наиболее устойчив к нагреву карбид ниобия: при повышении температуры от 300 до 1300 К размер зерен NbC увеличился от 7–10 до 30 нм; наименее устойчив к нагреву карбид ванадия: интенсивная рекристаллизация при 1000–1200 К привела к росту зерен VC до 90 нм.

В результате размолта смесей металлических порошков в шаровой вибромельнице в течение 300 ч получены нанокристаллические (размер зерен 5–15 нм) сплавы Fe—Ni и Fe—Al с ОЦК-решеткой.¹⁴⁰

Синтез аморфных нанокристаллических порошков Ni_3Al с помощью механического размолта упорядоченного интерметаллического сплава Ni_3Al описан в работе¹⁴¹. Крупнозернистый (с частицами ≤ 45 мкм) порошок имел упорядоченную кубическую структуру типа Cu_3Au ($L1_2$) с параметром дальнего порядка, равным 0.96. После его размолта в шаровой мельнице в течение 5 ч исчезли сверхструктурные отражения на рентгенограмме (произошло полное разупорядочение порошка) и уширились структурные отражения ГЦК-решетки. Используя метод Вильямсона–Холла,^{142–144} авторы работы¹⁴¹ по уширению структурных отражений порошка Ni_3Al оценили средний размер кристаллитов и решеточные напряжения. После 5-часового размолта средний размер кристаллитов составил 19 нм, а величина микронапряжений $2 \cdot 10^{-4}$ (0.02%). С увеличением продолжительности размолта до 50 ч наблюдались дальнейшее уширение

наиболее интенсивных структурных отражений (111) и (200) и исчезновение других структурных отражений; размер областей когерентного рассеяния уменьшился до 8–10 нм. Изучение размолтого порошка с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показало, что размер наночастиц составлял 2–3 нм, а картина электронной дифракции на наночастицах характерна для аморфного состояния. Таким образом, механический размол крупнозернистого порошка упорядоченного интерметаллида Ni_3Al привел сначала к его разупорядочению (образованию неупорядоченного ГЦК-сплава со структурой типа $A1$), затем к образованию нанокристаллического ГЦК-сплава и на последней стадии размолта — к получению аморфного порошка Ni_3Al со средним размером наночастиц ~ 2 нм.

Механохимический синтез может быть совмещен с получением наноструктурированной смеси.¹⁴⁵ В заполненной аргоном шаровой мельнице после размолта в течение 100 ч смеси крупнозернистых (~ 75 мкм) порошков вольфрама, графита и кобальта образуется наноструктурированная смесь из зерен кобальта и карбида вольфрама со средним размером 11–12 нм. В твердом сплаве, полученном холодным прессованием и последующим спеканием этой смеси при 1310 К, большинство зерен WC имело размер < 200 нм, т.е. в несколько раз меньший, чем в обычных сплавах того же состава. Спеченные образцы сплава имели твердость ~ 18 ГПа и относительную плотность, равную 80% от теоретической. По мнению авторов работы¹⁴⁵, более низкая температура спекания наноструктурированной порошковой смеси WC—Co , чем крупнозернистой, — следствие меньшей температуры плавления нанокристаллического кобальта по сравнению с крупнозернистым.

Комплексное методически правильное исследование механосинтеза нанокристаллического порошка кубического карбида титана осуществлено в работе¹⁴⁶, результаты которой заслуживают более подробного обсуждения. Порошки металлического титана и графита, взятые в соотношении 44:56, были размолоты в сапфировой шаровой мельнице при комнатной температуре в атмосфере аргона.

После размолта в течение $2 \cdot 10^3$ с на рентгенограмме реагирующей смеси (рис. 11) наблюдались только широкие отражения, соответствующие элементным Ti и C . После размолта в течение $11 \cdot 10^3$ с отражения, соответствующие графиту, почти исчезли, а после размолта длительностью $15 \cdot 10^3$ с появились отражения новой кубической фазы со структурой $B1$ (карбида титана). Это согласуется с результатами исследования¹³⁹, в котором появление карбидных фаз наблюдалось после четырех–шести часов размолта порошковых смесей переходного металла и углерода. Увеличение времени размолта до $4 \cdot 10^4$ с привело к полному исчезновению дифракционных отражений металлического титана и к увеличению интенсивности отражений карбида титана. Дальнейшее увеличение продолжительности размолта сопровождалось увеличением механической деформации частиц порошка и резким уменьшением размера зерен, о чем свидетельствовало заметное уширение дифракционных отражений. Размол в течение $72 \cdot 10^4$ с привел к формированию нанокристаллического карбида титана, а последующее увеличение времени размолта до 10^6 с не повлекло изменений полученного карбида.

Изменение размера зерен порошка при размолте иллюстрирует рис. 12. В процессе образования нанокристаллического карбида титана можно выделить четыре стадии, которые отражены на рис. 13. Исходный порошок (рис. 13,а) представляет собой случайно распределенные частицы разного размера и формы. На первой стадии (время размолта до $11 \cdot 10^3$ с) происходит образование очень крупных (размером ~ 1 мм) композитных частиц Ti/C (рис. 13,б). Металлографическое исследование показало, что они состоят из множества слоев титана и углерода. Вторая стадия продолжительностью от $11 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^4$ с представ-

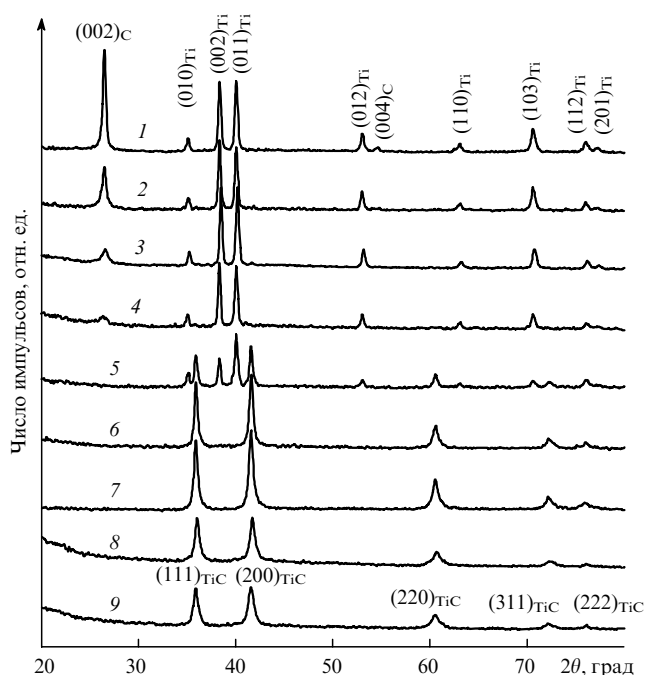


Рис. 11. Изменение рентгенограммы порошковой смеси 44Ti + 56C, полученной при разной продолжительности размола.¹⁴⁶ Изменение рентгенограмм обусловлено изменением фазового состава, происходящим в результате образования карбида титана, и измельчением карбидных частиц до наноразмеров. Продолжительность размола, с: 1 — $2 \cdot 10^3$, 2 — $6 \cdot 10^3$, 3 — $8 \cdot 10^3$, 4 — $11 \cdot 10^3$, 5 — $15 \cdot 10^3$, 6 — $22 \cdot 10^3$, 7 — $4 \cdot 10^4$, 8 — $8 \cdot 10^4$, 9 — $72 \cdot 10^4$.

ляет собой твердофазную реакцию, во время которой титан и углерод почти полностью реагируют между собой, при этом образуются крупные зерна карбида титана размером от 800 до 1000 нм. На третьей стадии продолжительностью от $2 \cdot 10^4$ до $8 \cdot 10^4$ с в результате интенсивного измельчения крупных зерен карбида титана появляется тонкодисперсный порошок с достаточно широким распределением зерен по размерам — от 5 до 100 нм; зерна карбида титана объединены в частицы

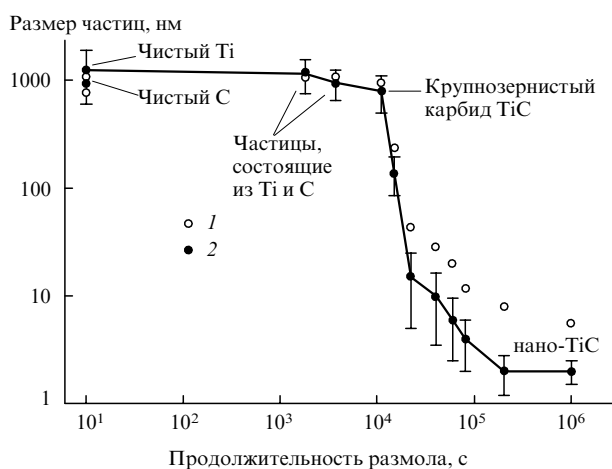


Рис. 12. Зависимость размера частиц размолотого порошка, содержащего частицы титана и углерода (44:56), от продолжительности размола в процессе механосинтеза карбида титана.¹⁴⁶ 1 — размер частиц, определенный по уширению рентгеновских дифракционных отражений; 2 — размер частиц, определенный электронно-микроскопическим методом.

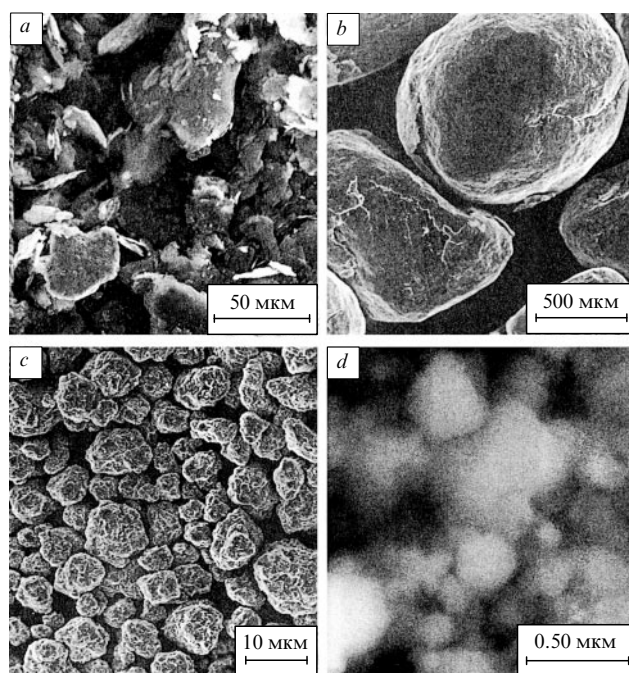


Рис. 13. Микрофотографии частиц исходной порошковой смеси титана и углерода (44:56) (a) и порошка после размола в шаровой мельнице в течение разного времени (b–d, см текст).¹⁴⁶

размером 5–10 мкм (рис. 13,c). На последней стадии продолжительностью от $8 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$ с происходит гомогенизация нанокристаллического порошка по размерам зерен, в результате которой средний размер зерна становится равным $\sim 2 \pm 1$ нм; зерна агломерированы в частицы сферической формы размером не более 300 нм (рис. 13,d).

Полученный порошок карбида титана был спечен в активированной плазме. В результате спекания удалось получить компактные образцы карбида титана с большими значениями плотности (до $5.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и твердости (до 3.2 ГПа) при сохранении среднего размера зерен < 70 нм.

Результаты работы¹⁴⁶ демонстрируют высокую эффективность механосинтеза нанокристаллического карбида титана. Вместе с тем следует отметить, что предположение авторов о совпадении состава шихты с составом синтезированного карбида титана кажется сомнительным, так как в этом случае следует допустить, что удалось синтезировать сверхстехиометрический карбид $\text{TiC}_{1.27}$ или дефектный по металлической подрешетке карбид $\text{Ti}_{0.79}\text{C}_{1.00}$. Период решетки синтезированного карбида титана (0.4326 нм) несколько меньше, а измеренная плотность ($5.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) больше, чем период (0.4328 нм) и плотность ($4.91 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) обычного стехиометрического карбида $\text{TiC}_{1.0}$. Избыток атомов углерода в карбиде и его высокая плотность могут быть обусловлены присутствием межузельных атомов углерода в структуре B1.

VII. Детонационный синтез

Существует еще один вид механического воздействия, при котором одновременно создаются условия как для размельчения исходных веществ, так и для синтеза конечного продукта, — воздействие ударной волны. Детонацию взрывчатых веществ — энергию взрыва — широко используют для осуществления фазовых переходов и синтеза новых соединений. Детонационный синтез нанопорошков протекает в динамических условиях, при которых важную роль играют кинетические процессы.

Детонационный синтез алмаза путем ударно-волнового воздействия на ромбоэдрический графит (развивалось давление до 30 ГПа) описан в работе¹⁴⁷. При ударно-волновой обработке смесей графита с металлами (длительность ударной волны составляла 10–20 мкс, а создаваемое давление — 20–40 ГПа) получены¹⁴⁸ алмазные порошки. Исследования показали, что эти порошки содержали одиночные кристаллы размером не более 50 нм, а также скопления и плотно спаянные агломераты размером до 5 мкм, состоящие из отдельных кристаллов размерами 1–4 и 10–160 нм.

«Сухой синтез» — детонация конденсированных углеродсодержащих взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом и последующее охлаждение продуктов детонации в инертной атмосфере — был реализован авторами работ^{149, 150}. В настоящее время такой процесс применяют для промышленного получения алмазных нанопорошков различного технического назначения и проводят его во взрывных камерах объемом не менее 2–3 м³. В соответствии с другим вариантом детонационного синтеза алмазных порошков — так называемым «водным синтезом», — полученные алмазные частицы охлаждают водой.

Алмазный порошок образуется в зоне химического разложения исходного вещества за время < 0.4 мкс, он состоит из компактных кубических частиц среднего размера ~4 нм. При использовании мощных взрывчатых веществ можно получать крупные (до 1 мкм) частицы алмаза.¹⁵¹

Детонационный синтез различных морфологических форм углерода, а также нанопорошков оксидов алюминия, магния, титана, циркония и цинка описан в работах^{152, 153}. В слое исходного вещества (высокопористого металла, химического соединения, золя или геля гидроксида металла) при прохождении ударной волны происходят сжатие и прогрев высокопористого металла или разложение исходного соединения до оксида с последующей стабилизацией оксидных фаз. После выхода ударной волны на свободную поверхность исходного вещества материал разлетается в газовую атмосферу взрывной камеры. В атмосфере CO₂ удалось получить нанотрубки и сферические частицы углерода, а также нитевидные кристаллы MgO. Средний диаметр нитевидных кристаллов MgO составил 60 нм, отношение длины к диаметру достигало 100.

При использовании в качестве исходных веществ химических соединений применяют нейтральные по отношению к конечным продуктам газовые или жидкие среды. Благодаря этому происходит быстрое охлаждение веществ и стабилизируются высокотемпературные и метастабильные кристаллические модификации. Например, авторы работ^{152, 153} получили детонационным методом нанопорошок кубического ZrO₂, стабилизированного оксидом иттрия. Средний размер частиц порошка составил 30 нм.

VIII. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) — быстро распространяющийся процесс горения твердых реагентов (металла и углерода при получении карбидов или металла в среде азота при получении нитридов) при температуре от 2500 до 3000 К.^{154, 155} Размер частиц в продуктах СВС составляет обычно 1–5 мкм, поэтому предполагалось, что получить этим методом вещества в нанокристаллическом состоянии нельзя.

В работе¹⁵⁶ предложено осуществлять синтез нанопорошков карбида титана методом СВС с использованием инертного разбавителя, предотвращающего рост образующихся частиц. Для синтеза карбида титана использовали смесь Ti + C + *m* NaCl, где *m* = 0.2–0.7. Размер частиц исходных порошков Ti, C и NaCl не превышал 50, 0.1 и 150 мкм соответственно. Из порошковой смеси прессовали образцы диаметром 30 и высотой 40 мм. Синтез проводили в стан-

дартном реакторе в атмосфере аргона под давлением 0.5 МПа. Процесс горения инициировали импульсом тока (напряжение 15–20 В, продолжительность импульса 1.0–1.5 с), который подводился к образцу с помощью вольфрамовой проволоки. С увеличением количества добавленного хлорида натрия — при изменении *m* от 0.2 до 0.7 — температура горения понижалась с 2500 до 1950 К.

При горении происходила спонтанная гомогенизация исходной смеси вследствие плавления Ti и NaCl. Микроскопическое исследование показало, что образующиеся частицы карбида титана распределены в расплаве NaCl и изолированы одна от другой тонким слоем этого расплава, что предотвращает их дальнейший рост. Образования каких-либо промежуточных фаз не обнаружено. Размер частиц карбида титана уменьшается с ростом количества NaCl в исходной смеси. После отмывания NaCl полученный порошок карбида титана был изучен методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Синтезированный карбид титана имел кубическую структуру B1 с периодом решетки 0.433 нм, порошок состоял из частиц неправильной формы размером от 20 до 300 нм, средний размер частиц был ~100 нм. Согласно данным работы¹⁵⁴, оптимальное содержание NaCl для синтеза наночастиц карбида титана соответствует *m* = 0.4 (или ~30 мас. %). Химический состав карбида титана, синтезированного авторами исследования¹⁵⁶, не был определен.

IX. Компактирование нанопорошков

Метод получения компактных плотных трехмерных (3D) нанокристаллических материалов, названный по имени исследователя, впервые его предложившего,¹⁵⁷ методом Гляйтера, включает следующие стадии: конденсацию наночастиц в атмосфере разреженного инертного газа; осаждение наночастиц на холодную поверхность вращающегося цилиндра; соскребание наночастиц с поверхности цилиндра в коллектор.¹⁵⁸ После откачки инертного газа из камеры проводят сначала предварительное (под давлением ~1 ГПа), затем окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка. Этим методом получают цилиндры диаметром от 5 до 15 мм и толщиной 0.2–3.0 мм с плотностью, равной 70–90% от теоретической плотности соответствующего материала. В частности, в случае нанокристаллических порошков металлов плотность доходит до 97%, а в случае нанокерамики — до 85%.³ Полученные этим способом компактные наноматериалы в зависимости от условий испарения и конденсации состоят из частиц со средними размерами от 1–2 нм до 80–100 нм. Подобным методом был получен¹⁵⁹ компакт нанокристаллического никеля со средним размером частиц 60 нм.

Контакт веществ с окружающей средой при синтезе нанопорошков и их прессовании исключен, поэтому удается избежать загрязнения компактных нанокристаллических образцов. Описанную в работах^{157, 158} аппаратуру можно применять для получения компактных нанокристаллических оксидов и нитридов.

Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, в первую очередь обусловлена порами, расположенными в тройных стыках кристаллитов и на границах зерен.² При прессовании порошков с разной дисперсностью с использованием одинакового давления уплотняемость будет ниже у порошков с меньшей дисперсностью.¹⁶⁰ Равномерное распределение пористости достигается прессованием керамики при повышенной температуре, при которой еще не происходит интенсивной рекристаллизации. Так, в случае обычного спекания высокодисперсного порошка оксида циркония с размерами частиц 40–60 нм при 1370 К в течение 10 с получен материал с относительной плотностью 72% и средним размером зерна 120 нм; в случае горячего прессования при такой же температуре и давлении 1.6 ГПа

получен материал с относительной плотностью 87% и средним размером зерна 130 нм.¹⁶¹ При снижении температуры до 1320 К и увеличении продолжительности спекания до 5 ч получен компактный оксид ZrO_2 с относительной плотностью > 99% и средним размером зерна 85 нм.¹⁶² Исследование¹⁶³ показало, что наиболее плотные (с относительной плотностью 98%) образцы нитрида титана получают при спекании образцов, спрессованных из мелкодисперсных нанопорошков с размерами зерен ~ 8–25 нм с минимальным отклонением размеров зерен от указанных значений.

Перспективным методом получения плотных компактных тонкозернистых материалов является спекание порошков при высоком (до 10 ГПа и более) давлении.^{164, 165} Например, порошок TiN со средним размером частиц 40 нм спекали при 3 и 4 ГПа и температуре от 1000 до 1800 К. Максимальная плотность спеченного образца была достигнута при 1670 К. Повышение давления сопровождалось увеличением плотности до 94% от теоретической. Размер кристаллитов составил 200–300 нм. Заметим, что в образцах, спеченных при 1400–1500 К, размер кристаллитов не превышал 60 нм, а относительная плотность образца достигала 92–93%.

В целом для получения компактных наноматериалов, особенно керамических, перспективен метод прессования с последующим высокотемпературным спеканием. Чтобы избежать укрупнения зерен на стадии спекания спрессованных образцов, необходимо использовать прессовку высокой плотности и низкую температуру спекания $T \leq 0.3T_m$ (T_m — температура плавления). Получение плотных прессовок — серьезная проблема, поскольку нанопорошки плохо прессуются традиционными методами статического прессования. Плохая прессуемость нанопорошков обусловлена силами адгезии, вклад от которых в межчастичное взаимодействие резко возрастает с уменьшением размеров частиц.

Для компактирования нанопорошков достаточно эффективен магнитно-импульсный метод.^{166–168} Он основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, в результате которого появляются волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа длительностью в несколько микросекунд. Используя этот метод, можно относительно просто управлять параметрами волны сжатия. Метод магнитно-импульсного прессования экологически чист и значительно безопаснее динамических методов.

В отличие от стационарных методов прессования при магнитно-импульсном методе происходит интенсивный разогрев порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки под действием волны сжатия. Если частицы достаточно малы (≤ 300 нм), то время их прогрева оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия. При одинаковом давлении прессования магнитно-импульсный метод в некоторых случаях позволяет получать более плотные компактные образцы, чем стационарное прессование. Полученные с помощью метода электровзрыва (см. ниже) порошки AlN прессуются магнитно-импульсным методом под давлением 2 ГПа до плотности 95% от теоретической, а Al_2O_3 — до относительной плотности, равной 86%. Этот метод используют для получения изделий различной формы, причем они, как правило, не требуют дополнительной механической обработки. В частности, из порошка сверхпроводящей оксидной керамики были сформированы изделия сложной формы с плотностью > 95% от теоретической.¹⁶⁷ В общем случае за счет эффективного преодоления сил межчастичного взаимодействия при быстром движении порошковой среды под действием импульсов давления образцы, полученные с их использованием, имеют более высокую плотность, чем образцы, полученные статическим прессованием. Разогрев нанопорошка длится очень короткое время, что способствует уменьшению его рекристаллизации при высокой температуре и сохранению малого размера частиц.

Магнитно-импульсный метод использован для прессования нанокристаллических порошков Al_2O_3 (см.^{169, 170}) и TiN.¹⁷¹ Результаты работы¹⁷¹ показали, что повышение температуры прессования до ~ 900 К более эффективно, чем увеличение давления при холодном прессовании. При импульсном давлении 4.1 ГПа и температуре 870 К удалось получить компактные образцы нанокристаллического нитрида титана с размером зерен ~ 80 нм и плотностью ~ 83% от теоретической. Снижение температуры прессования до 720 К сопровождалось снижением плотности до 81%.

Сравнительному исследованию уплотнения ультрадисперсного порошка TiN с использованием магнитно-импульсного прессования, прессования под высоким давлением и обычного прессования посвящена работа¹⁷². Средние размеры частиц исходных порошков составляли 70 и 80 нм. С уменьшением размера частиц степень уплотнения образцов снижалась. Увеличение давления прессования сопровождалось повышением относительной плотности. Рост плотности замедлялся при давлении > 4 ГПа, причем даже при 7 ГПа плотность не превышала 85%. Отмечено, что холодное прессование разными способами дает очень близкие результаты при давлении > 1 ГПа. При 1 ГПа плотность образцов, полученных магнитно-импульсным прессованием, оказалась несколько ниже плотности образцов, полученных статическим прессованием.

Для создания из нанопорошков газоплотных керамических труб с внешним диаметром до 15 мм и длиной до 100 мм авторы работы¹⁷³ использовали метод радиального магнитно-импульсного прессования. Порошок помещали в цилиндрический зазор между прочным металлическим стержнем и внешней цилиндрической медной оболочкой. Прессование осуществляли за счет радиального сжатия внешней оболочки под действием импульсов тока, развиваемое импульсное давление достигало 2 ГПа. Исходными материалами служили нанопорошки Al_2O_3 и смесь Y_2O_3 – ZrO_2 со средним размером частиц 10–30 нм. В результате радиального магнитно-импульсного прессования этих нанопорошков удалось получить трубы с относительной плотностью керамики > 95%.

Керамические нанопорошки можно компактировать с помощью сухого холодного ультразвукового прессования.^{174, 175} При воздействии ультразвукового поля мощностью несколько киловатт в порошке уменьшаются межчастичное трение и трение частиц о стенки пресс-формы, разрушаются агломераты и крупные частицы, увеличивается поверхностная активность частиц порошка и равномерность их распределения по объему. Это приводит к повышению плотности спрессованного изделия, ускорению диффузионных процессов, к ограничению роста зерен при последующем спекании и сохранению наноструктуры. Так, в результате ультразвукового прессования нанопорошка ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , и последующего спекания образцов на воздухе при 1923 К удалось получить керамику с относительной плотностью ~ 90%. Средний размер частиц в исходном нанопорошке был ~ 50 нм.

В работах^{176, 177} рассмотрен интересный метод спекания керамических компактированных наноматериалов, основанный на нагреве спекаемого образца сверхвысокочастотным излучением. Нагрев осуществляют излучением миллиметрового диапазона с частотами от 24 до 84 ГГц в технологической гиротронной установке мощностью в несколько киловатт. Объемное поглощение энергии СВЧ-излучения обуславливает одновременный равномерный нагрев всего образца, поскольку скорость нагрева не ограничена теплопроводностью, как в традиционных методах спекания. Это позволяет получать спеченную керамику с однородной микроструктурой.

Авторами сообщения¹⁷⁷ получены компактные образцы Al_2O_3 методами холодного изостатического и магнитно-импульсного прессования нанопорошка со средним размером

частиц 26 нм. Относительная плотность спрессованных образцов составила 52 и 70% соответственно. В результате микроволнового спекания с максимальными температурами 1570 и 1770 К удалось получить образцы Al_2O_3 с плотностью 99% от теоретической и средним размером кристаллитов ~ 80 нм.

Традиционные методы спекания не всегда позволяют прочно соединить разные керамические материалы. Например, обычными методами нельзя получить механически прочную композицию из ZrO_2 и Al_2O_3 , которая необходима для создания устройств типа термобарьеров. Применение нанокристаллических материалов и использование микроволнового спекания позволяют решить эту задачу.¹⁷⁷ Оксиды ZrO_2 и Al_2O_3 соединяют благодаря использованию спеченной прослойки из наноразмерной композитной керамики 60 об.% ZrO_2 + 40 об.% Al_2O_3 со средним размером зерен 100 нм. Относительная плотность прослойки равна 96–98% от теоретической. Кратковременный микроволновой нагрев структуры ZrO_2 /прослойка/ Al_2O_3 до 1700 К обеспечивает высокопрочное соединение оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 .

Х. Кристаллизация аморфных сплавов

Описанные выше методы основаны на принципе сборки, т.е. относятся к нанотехнологиям «снизу вверх». Ниже рассмотрены методы, относящиеся к технологиям «сверху вниз».

Наноструктуру можно создавать в аморфном сплаве путем его кристаллизации.¹⁷⁸ Аморфные металлические сплавы получают с помощью быстрого (со скоростью $\geq 10^6 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана. Этот метод называется спиннингованием. Для создания наноструктуры проводят отжиг, причем таким образом, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой.

В качестве примера можно привести аморфный магнито-жесткий сплав $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$.¹⁷⁸ Аморфный сплав был получен спиннингованием и затем подвергнут релаксационному отжигу при 673 К в течение 2 ч. Для формирования нанокристаллической структуры сплав был дополнительно отожжен при 873 К в вакууме (10^{-5} Па) в течение 1 ч. При переходе сплава $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ из аморфного в нанокристаллическое состояние меняется рентгенограмма (рис. 14) — очень широкие размытые дифракционные отражения становятся четкими и узкими.¹⁷⁸ Размер выделившихся в аморфной матрице зерен кристаллической ОЦК-фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$, определенный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, составил ~ 10 нм. Авторы работы¹⁷⁸ большое внимание уделили изучению структуры аморфной матрицы, в которую вкраплены наночастицы α -железа. В частности, при исследовании атомной структуры матрицы с помощью современных методов электронно-позитронной аннигиляции в ней обнаружено повышенное содержание атомов циркония, концентрирующихся в местах зарождения зерен ОЦК-фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$.

Кристаллизацию аморфных сплавов активно изучают в связи с возможностью создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{M}-\text{Si}-\text{B}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Zr}$) с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью, т.е. магнитомягких материалов. В работе¹⁷⁹ на основе изучения тонких пленок сплава $\text{Ni}-\text{Fe}$ показано, что их магнитные свойства улучшаются с уменьшением эффективной магнитокристаллической анизотропии. Этого можно достичь, если увеличить число зерен, участвующих в обменном взаимодействии в тонких магнитных пленках. Иначе говоря, уменьшение размера зерна приводит к росту обменного взаимодействия, уменьшению магнитокристаллической анизотропии и тем самым — к улучшению свойств магнитомягких материалов. Позднее эта идея была реализована экспериментально при направ-

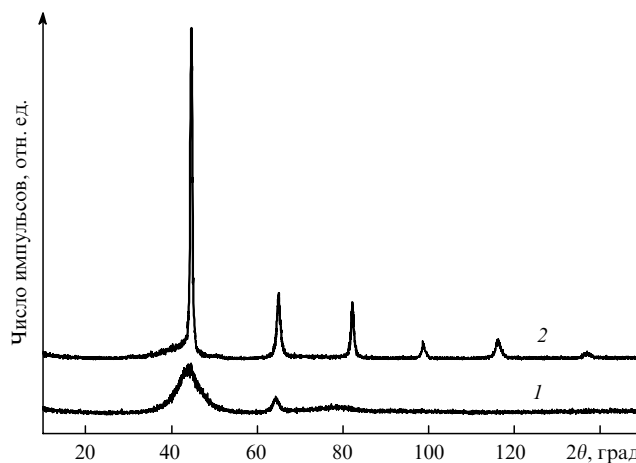


Рис. 14. Изменение рентгенограммы при переходе сплава $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ из аморфного (1) в нанокристаллическое (2) состояние.¹⁷⁸ Размер зерен выделившейся ОЦК-фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ составляет ~ 10 нм.

ленной кристаллизации многокомпонентных аморфных сплавов.

Магнитомягкими материалами являются Si-содержащие стали; первоначальные попытки улучшения их свойств путем кристаллизации аморфных сплавов были выполнены на сплавах системы $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$ с добавками меди. Но получить в этой системе сплавы с нанокристаллической структурой не удалось. Только при введении в нее помимо Cu добавок переходных металлов IV–VII групп в результате кристаллизации была получена наноструктура.¹⁸⁰ При кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{Nb}-\text{Si}-\text{B}$ при 700–900 К получен сплав с однородной нанокристаллической структурой. В этом сплаве в аморфной матрице равномерно распределены зерна ОЦК-фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ размером ~ 10 нм и кластеры меди размером < 1 нм.

Исследования методом аннигиляции позитронов показали,⁷⁹ что температурная стабильность сплавов $(\text{Fe}_3\text{Si})_{95}\text{Nb}_5$ обусловлена сегрегацией атомов Nb в интерфейсах. Благодаря своей тугоплавкости ниобий препятствует полной рекристаллизации сплава.

Предварительная (перед кристаллизационным отжигом) деформация прокаткой аморфных сплавов $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{Nb}-\text{Si}-\text{B}$ (или их низкотемпературный отжиг) позволяет уменьшить размер зерен до ~ 5 нм.¹⁸¹

В результате кристаллизации быстро твердеющих аморфных алюминиевых сплавов $\text{Al}-\text{Cr}-\text{Ce}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) с 92 ат.% Al образуется структура, содержащая аморфную фазу и выделившиеся в ней икосаэдрические наночастицы размером $\sim 5-12$ нм, богатые алюминием.¹⁸²

XI. Интенсивная пластическая деформация

Весьма привлекательным способом получения компактных нано- и субмикроструктурных материалов является интенсивная пластическая деформация.^{19, 183–186} В основе этого метода лежит формирование сильно фрагментированной и разориентированной структуры с признаками рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала применяют различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатку, всестороннюю ковку. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом значение истинной логарифмической степени деформации (ϵ) достигается равным 4–7. При использовании интенсивной пластической деформации наряду с уменьшением среднего размера зерен

удается получать массивные образцы с практически беспористой структурой; компактированием нанопорошков этого не удается достичь.

В случае кручения под высоким давлением в образцах, имеющих форму дисков радиусом R и толщиной l , создается деформация сдвига. Геометрическая форма образцов такова, что основной объем материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия, и поэтому образец не разрушается, несмотря на большую степень деформации. Истинную логарифмическую степень деформации, достигаемую кручением под давлением, рассчитывают по формуле¹⁸³

$$e = \ln \frac{\theta R}{l}, \quad (7)$$

где θ — угол вращения в радианах. Результаты многих исследований показали, что после нескольких оборотов структура образца измельчается как на его периферии, так и в центральной части, так что в целом она оказывается однородной по всему объему образца.¹⁹

Наиболее однородная структура формируется при стационарном деформировании по схеме простого сдвига. Сущность метода состоит в продавливании материала через два пересекающихся под углом $2\Phi = 90-150^\circ$ канала равного поперечного сечения. На плоскости пересечения каналов сосредоточена однородная локализованная деформация простого сдвига с интенсивностью

$$\Delta\Gamma = 2\text{ctg}\Phi. \quad (8)$$

Многократная циклическая обработка материала по этой схеме обеспечивает сверхвысокие интенсивности деформации

$$\Gamma = N\Delta\Gamma = 2N\text{ctg}\Phi,$$

где N — число циклов. Полученный образец находится в однородном напряженно-деформированном состоянии, но его поперечные размеры не изменились. Истинная логарифмическая степень деформации определяется по формуле

$$e = \text{arsh} \frac{\Gamma}{2} = \ln \left\{ \frac{\Gamma}{2} + \left[\left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} \right\}. \quad (9)$$

Наиболее целесообразно использовать углы 2Φ , близкие к 90° , при которых достигается максимальный уровень интенсивности деформаций при незначительном росте контактных давлений. Для сведения к минимуму контактного трения используют смазку. Эту схему деформации называют равноканальным угловым прессованием, она предложена в работе¹⁸⁷ и развита в исследованиях^{188, 189}.

Анализу результатов изучения структуры и свойств субмикрокристаллических материалов посвящены обзорные работы^{19, 185, 190}. Отжиг нанокристаллических материалов приводит к эволюции их микроструктуры, которую условно можно разделить на два этапа. На первом этапе в результате отжига при температуре, составляющей примерно одну треть от температуры плавления, происходят релаксация напряжений, переход границ зерен из неравновесного в более равновесное состояние и незначительный рост зерен. На втором этапе дальнейшее повышение температуры отжига или увеличение его длительности вызывают собирательную рекристаллизацию — укрупнение зерен. Первый этап отжига хорошо прослеживается по результатам измерений микротвердости пластически деформированных материалов, например Cu, Pd и Ti (рис. 15).

Метод интенсивной пластической деформации применен для получения нано- и субмикрокристаллической структуры таких металлов, как Cu,^{191–193} Pd,^{194–197} Fe,¹⁹⁸ Ni,^{191, 193, 199} Co,²⁰⁰ сплавов на основе алюминия,¹⁸⁴ магния,²⁰¹

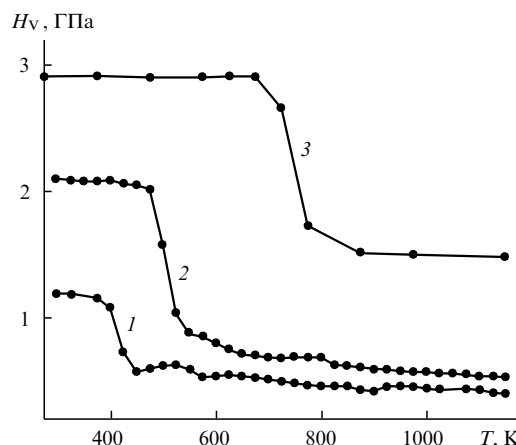


Рис. 15. Зависимости микротвердости пластически деформированных металлов Cu (1), Pd (2) и Ti (3) от температуры отжига.

титана,^{202, 203} а также некоторых соединений с большой хрупкостью. Интересно, что после близкой по величине пластической деформации размер зерен в хрупких соединениях был меньше, чем в металлах. Так, авторы работ^{204, 205} методом кручения под квазигидростатическим давлением из крупнодисперсного порошка нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0.62}$ (с частицами размером $\sim 2-5$ мкм) впервые получили компактный нанокристаллический образец с размерами зерен $\sim 30-40$ нм.

В исследовании²⁰⁶ методом кручения под квазигидростатическим давлением 8 ГПа был получен нанокристаллический монооксид титана. Размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, оцененный по графику Вильямсона–Холла, составил ~ 40 нм. Кроме того, было обнаружено, что период кубической решетки монооксида титана в результате механической обработки увеличился на 0.0004 нм (рис. 16), что свидетельствует о заметном изменении концентрации вакансий титана.²⁰⁶ Структурным вакансиям в этом соединении уделяют особое внимание, поскольку именно они определяют свойства монооксида.

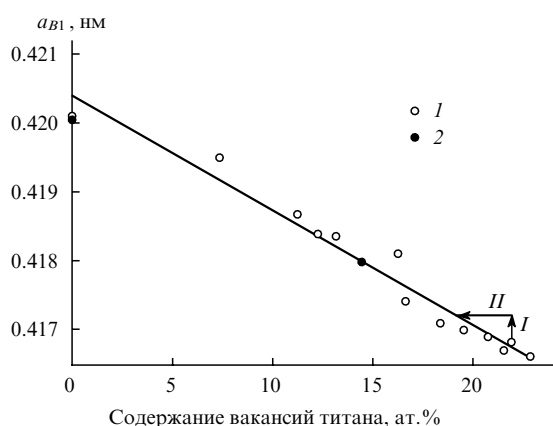


Рис. 16. Зависимость периода решетки монооксида титана a_{B1} от концентрации структурных вакансий в металлической подрешетке для равновесного состояния (I) и для стехиометрического монооксида, подвергнутого воздействию давления 8 ГПа при высокой температуре (2).²⁰⁶ Стрелками указаны увеличение параметра решетки монооксида титана $\text{TiO}_{1.23}$ (I) и уменьшение концентрации вакансий титана (II) после интенсивной деформации сдвигом под давлением 8 ГПа при комнатной температуре.

ХII. Электровзрыв

Нанопорошки можно получать методом электровзрыва проводника при прохождении по нему мощного импульса тока плотностью 10^4 – 10^6 А·мм⁻² и длительностью 10^{-5} – 10^{-7} с (см.^{207–209}). Для этой цели используют проволоку диаметром 0.1–1.0 мм. Электровзрыв проводника сопровождается резким изменением агрегатного состояния металла в результате интенсивного выделения в нем энергии, а также генерацией ударных волн, при этом создаются условия для быстрого (со скоростью более $1 \cdot 10^7$ К·с⁻¹) нагрева металлов до высоких температур ($T > 10^4$ К). На начальной стадии электровзрыва нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью (1 – 3 м·с⁻¹). На стадии взрыва металл перегревается выше температуры плавления, расширение вещества происходит со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м·с⁻¹ и перегретый металл взрывообразно диспергируется.²¹⁰ Давление и температура во фронте возникающей ударной волны достигают нескольких сотен мегапаскалей (тысяч атмосфер) и $\sim 10^4$ К соответственно. В результате конденсации в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 100 мкм до 50 нм. Средний размер частиц монотонно убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса. Методом электровзрыва в инертной атмосфере можно получать порошки металлов и сплавов, а при введении в реактор дополнительных реагентов (воздуха, смеси кислорода и инертного газа, азота, дистиллированной воды, декана, парафина, технического масла) — тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов металлов или их смесей. В работе²⁰⁸ описаны полученные электровзрывом в инертном газе при давлении 200 Па порошки меди с максимумом распределения по размерам, соответствующим ~ 20 нм, и порошки алюминия со средним размером частиц ~ 50 нм.

Согласно экспериментальным данным,²¹¹ субмикроструктурные порошки, получаемые методом электрического взрыва проволоки, имеют очень большую избыточную энергию. Так, избыточная энергия порошков алюминия со средним размером частиц 500–800 нм составляет 100–200 кДж·моль⁻¹, а порошков серебра со средним размером частиц ~ 120 нм — 40–80 кДж·моль⁻¹, что в несколько раз больше теплоты плавления массивного вещества. Такой избыток не может быть обусловлен вкладом только поверхностной энергии. Обнаруженный факт запасания большой избыточной энергии тонкодисперсными порошками, полученными электровзрывом,²¹¹ полного объяснения пока не получил. Высказано мнение,²¹² что избыточная энергия запасается в виде энергии поверхности, внутренних дефектов и зарядовых состояний. Распределение частиц порошков по размерам является логарифмически нормальным, максимум распределения лежит в области 10–500 нм. Частицы порошков металлов и сплавов, полученных электровзрывом, являются сферическими, а частицы нитридных порошков имеют огранку.

В последние годы развивается также электроэрозионный способ получения нано- и субмикроструктурных порошков металлов и сплавов.

ХIII. Упорядочение нестехиометрических соединений как метод создания наноструктуры

Для создания нанокристаллических керамических материалов, обладающих достаточно высокой твердостью, пониженной хрупкостью и устойчивостью к растрескиванию, перспективны карбиды переходных металлов IV, V и VI групп. Это наиболее тугоплавкие из всех соединений, по твердости уступающие только алмазу и кубическому нитриду бора.

Монокарбиды переходных металлов IV и V групп MC_y — сильно нестехиометрические соединения.^{213–215} В неупорядоченном состоянии они имеют кубическую структуру B1 и могут содержать до 50% структурных вакансий в неметаллической подрешетке.^{51, 213–220} При температуре ниже 1300 К структура B1 становится неустойчивой и в нестехиометрических карбидах происходят фазовые переходы беспорядок — порядок первого рода, сопровождающиеся скачкообразным изменением объема и образованием упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами.^{213–221} Процесс упорядочения является диффузионным, поэтому превращение происходит в течение определенного времени, зависящего от температуры. Карбиды синтезируют при температурах 1400–1800 К, которые выше температур фазовых превращений беспорядок — порядок (T_{trans}). При охлаждении карбида до комнатной температуры происходит упорядочение. При быстром охлаждении процесс упорядочения не успевает закончиться и нестехиометрический карбид остается в метастабильном неупорядоченном состоянии. Из-за различия параметров решеток неупорядоченной и упорядоченной фаз в образце возникают напряжения, которые могут привести к растрескиванию кристаллитов по границам раздела этих фаз. Уменьшив размеры доменов упорядоченной фазы, можно получить наноструктурированные порошки нестехиометрических карбидов.

Идея формирования наноструктуры с помощью атомно-вакансионного упорядочения нестехиометрических соединений впервые была реализована авторами работы²²² на примере нестехиометрического карбида ванадия. Выбор этого соединения в качестве объекта исследования обусловлен тем, что в нем упорядочение проявляется наиболее отчетливо.^{221, 223, 224} В нанокристаллических твердых телах и нанопорошках важную роль играют не только объемные (связанные с размерами частиц), но и поверхностные (связанные с состоянием и структурой границ раздела) эффекты,^{9–12} поэтому в исследованиях^{222, 225} при изучении физико-химических свойств карбида ванадия особое внимание уделялось состоянию поверхности изучаемого вещества.

Частицы наноструктурированного порошкообразного карбида ванадия $VC_{0.875}$ получены карботермическим восстановлением оксида V_2O_5 с последующим охлаждением до комнатной температуры. Карбид ванадия является наноструктурированным, его наночастицы имеют форму искривленных лепестков, которые, объединяясь между собой, образуют структуру, напоминающую кораллы (рис. 17). Результаты электронной микроскопии показали малое отклонение размеров наночастиц. Наноструктурированный

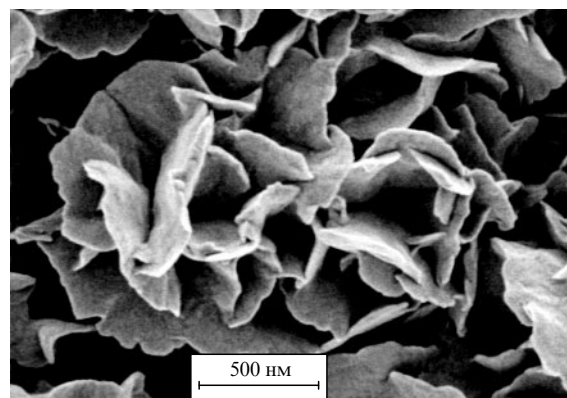


Рис. 17. Морфология частиц порошка карбида ванадия $VC_{0.875}$.²²² Частицы размером ~ 1 мкм представляют собой совокупность двумерных нанокристаллитов в форме искривленных лепестков-дисков диаметром от 400 до 600 нм и толщиной ~ 15 –20 нм.

карбид ванадия уникален, такая структура ранее не наблюдалась.

Кристаллическую структуру карбида ванадия изучали методом рентгеновской дифракции с использованием $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучения.^{225, 226} Рентгеновские дифракционные спектры неупорядоченного, крупнозернистого упорядоченного и наноструктурированного карбида $\text{VC}_{0.875}$ представлены на рис. 18. На рентгенограмме нанопорошка $\text{VC}_{0.875}$ (рис. 18, *c*) наряду со структурными отражениями базисной фазы *B1* наблюдаются только сверхструктурные рефлексы, соответствующие кубической упорядоченной фазе V_8C_7 с пространственной группой $P4_332$. Период решетки упорядоченной фазы составляет 0.8337 ± 0.0001 нм. Идеальная кубическая сверхструктура типа M_8C_7 с пространственной группой $P4_332$ имеет удвоенный (по сравнению с неупорядоченной базисной фазой *B1*) период решетки,^{219, 220, 224} поэтому для изучаемого карбида ванадия период базисной фазы a_{B1} равен 0.41685 нм. Это значительно (на 0.00047 нм) больше периода неупорядоченного карбида $\text{VC}_{0.875}$. Согласно данным работ^{217, 219, 220}, такая большая разность может наблюдаться только при максимальной (или близкой к ней) степени упорядочения.

Интенсивность сверхструктурных отражений крупнокристаллического упорядоченного карбида $\text{VC}_{0.875}$ с увеличением угла дифракции 2θ снижается (рис. 18, *b*), тогда как интенсивность сверхструктурных отражений нанопорошка в области $2\theta > 100^\circ$ не только не уменьшается, но даже растет (рис. 18, *c*). Причина этого в настоящее время не установлена.

Несмотря на нанометровую толщину нанокристаллитов, анализ дифракционных отражений не показал их уширения. Поскольку все атомы внутри кристаллита рассеивают когерентно, отсутствие уширения дифракционных линий согла-

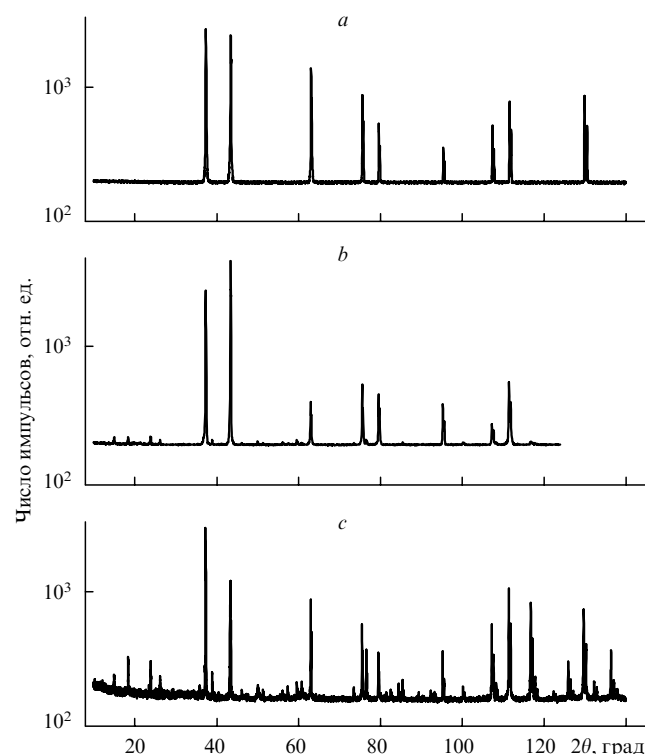


Рис. 18. Рентгенограммы порошков неупорядоченного (*a*), упорядоченного крупнозернистого (*b*) и наноструктурированного карбида $\text{VC}_{0.875}$ (*c*) ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучение, интенсивность показана в логарифмической шкале, отмечены структурные рефлексы фазы *B1*).²²⁶ Сверхструктурные рефлексы на рентгенограммах *b* и *c* соответствуют кубической упорядоченной фазе V_8C_7 : a_{B1} , нм: *a* — 0.41638, *b* — 0.41682, *c* — 0.41685.

суется с наличием довольно значительного количества атомов в нанокристаллитах, о чем свидетельствует большой размер последних в двух других измерениях.

Наиболее эффективным и чувствительным методом изучения дефектов на границах раздела и поверхностях наночастиц является электрон-позитронная аннигиляция. Захват позитронов такими дефектами, как вакансии или нанопоры, приводит к увеличению времени жизни позитронов по сравнению с временем жизни в бездефектном материале²²⁷ и к изменению спектров доплеровского уширения линии аннигиляционных γ -квантов.²²⁸ По величине времени жизни можно судить о типе дефекта.

Авторы работ^{222, 225} для измерения времени жизни позитронов использовали порошок карбида $\text{VC}_{0.875}$, предварительно прокаленный при 400 К для удаления воды. Для сравнения измеряли время жизни позитронов в крупнозернистом спеченном образце $\text{VC}_{0.875}$. Полученные спектры времен жизни позитронов представлены на рис. 19. Среднее время жизни позитронов в нанопорошке существенно больше, чем в поликристалле. В спектре крупнозернистого образца карбида ванадия присутствует только короткая компонента 157 ± 2 пс, которая соответствует аннигиляции позитронов в структурной вакансии углеродной подрешетки.^{229, 230} В спектре нанокристаллического образца наряду с короткой присутствует длинная компонента 500 пс с относительной интенсивностью 7%. Согласно данным работы²²⁷, длинная компонента обусловлена аннигиляцией позитронов в дефектах на поверхности частиц. Захват позитронов структурной вакансией означает отсутствие их диффузии на большие расстояния; в этом случае интенсивности компонент пропорциональны объемным долям фаз, содержащих дефекты разного типа. Таким образом, величина относительной интенсивности длинной компоненты совпадает с объемной долей поверхности

$$\Delta V_{\text{surf}} = \delta \frac{S}{V}$$

в нанопорошке. Оценка показала, что поверхностный слой имеет толщину $\delta = 0.5 - 0.7$ нм или 3–4 атомных монослоя. Судя по результатам определения времени жизни позитронов, внутренняя часть нанокристаллитов карбида ванадия содержит только неметаллические структурные вакансии, а в поверхностном слое имеются дефекты типа вакансионных агломератов.

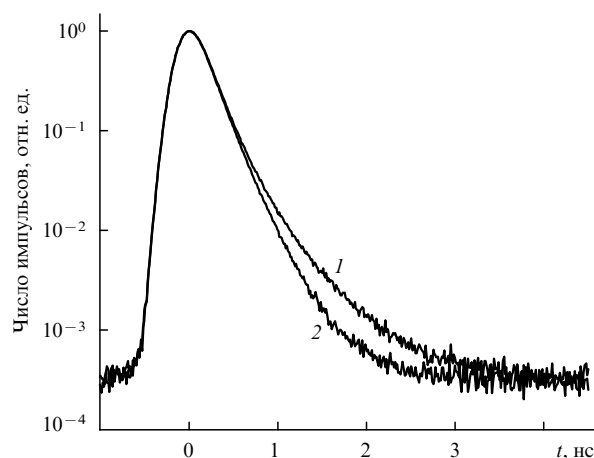


Рис. 19. Спектры времени жизни позитронов в наноструктурированном (1) и крупнокристаллическом (2) порошках упорядоченного карбида V_8C_7 .²²² t — текущее время.

Наблюдаемая морфология нанокристаллического порошка нестехиометрического карбида ванадия может быть следствием растрескивания зерен по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Действительно, высокотемпературные рентгеновские измерения показали,²²¹ что при температуре 1413 ± 20 К в результате фазового перехода беспорядок – порядок наблюдается скачкообразное увеличение периода кристаллической ГЦК-подрешетки на 0.0004 нм; размер доменов упорядоченной фазы составляет ~ 20 нм. Согласно данным работы²²³, упорядочение происходит по механизму фазового перехода первого рода при 1368 ± 12 К; при 300 К параметр a_{B1} базисной кристаллической решетки закаленного неупорядоченного карбида $VC_{0.875}$ на 0.0002 нм меньше, чем упорядоченного карбида с тем же содержанием углерода. Различием объемов неупорядоченной и упорядоченной фаз обусловлены возникновение напряжений и последующее растрескивание по границам раздела фаз.

Возможен и другой механизм формирования наноструктуры. В отличие от предыдущего, который связан с наличием доменов неупорядоченной и упорядоченной фаз, этот механизм связан с образованием антифазных доменов упорядоченной фазы. При фазовом превращении беспорядок – порядок первого рода образуются домены упорядоченной фазы, между которыми из-за несостыковки атомной структуры антифазных доменов возникают напряжения. Напряжения со временем приводят к растрескиванию зерен исходной неупорядоченной фазы по границам антифазных доменов упорядоченной фазы.

В соответствии с этим механизмом формирование наноструктуры порошка нестехиометрического $VC_{0.875}$ (см. рис. 17) может быть обусловлено фазовым переходом $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$. Нанокристаллиты упорядоченного нестехиометрического карбида ванадия в форме искривленных дисков диаметром < 600 нм и толщиной $15\text{--}20$ нм образуются в результате растрескивания частиц размером до 1 мкм. Внутренняя часть нанокристаллита представляет собой упорядоченный карбид V_8C_7 с высокой степенью дальнего порядка и пренебрежимо малым содержанием растворенного кислорода. Поверхностный слой нанокристаллитов толщиной $0.5\text{--}0.7$ нм содержит хемосорбированный кислород и большое число вакансионных агломератов, т.е. имеет рыхлую структуру.

С помощью упорядочения наноструктуру можно создать и в компактных образцах нестехиометрических соединений.

Структуру отожженных и закаленных компактных образцов $VC_{0.875}$ изучали методом рентгеновской дифракции. Как после отжига, так и после закалки в рентгеновском дифракционном спектре наряду со структурными отражениями имеются слабые дополнительные рефлексы (рис. 20). По своему положению дополнительные рефлексы являются сверхструктурными и соответствуют упорядоченной кубической фазе V_8C_7 с пространственной группой $P4_332$. Сверхструктурные отражения для отожженных и закаленных образцов имеют примерно одинаковую интегральную интенсивность, но очень сильно различаются по ширине.

В соответствии с равновесной фазовой диаграммой системы V–C (см.²³¹) образование упорядоченной фазы V_8C_7 происходит в результате превращения беспорядок – порядок при 1380 К; экспериментально определенная температура фазового перехода составляет 1413 ± 20 К.²²¹ Быстрое охлаждение от 1420 и от 1500 до 300 К могло бы привести к закалке неупорядоченного нестехиометрического карбида ванадия $VC_{0.875}$ и его сохранению как метастабильной фазы. Однако даже при закалке от 1500 К в образце возникает упорядоченная фаза V_8C_7 , причем относительная интенсивность сверхструктурных отражений приблизительно равна таковой для образцов после закалки от 1420 К или отжига при 1370 К (см. рис. 20).

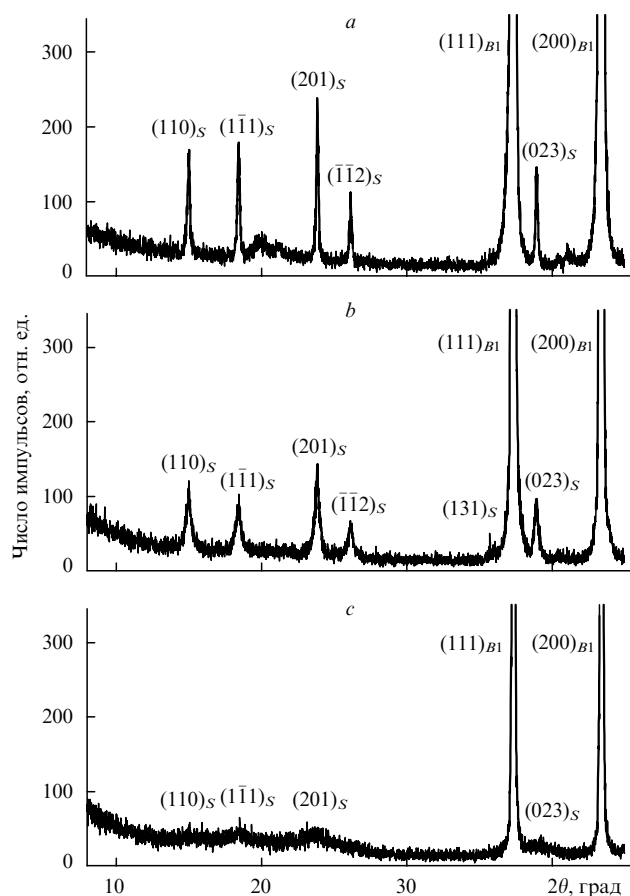


Рис. 20. Рентгенограммы компактных образцов $VC_{0.875}$, полученных горячим прессованием и подвергнутых дополнительной термообработке ($CuK\alpha_{1,2}$ -излучение, отмечены структурные отражения фазы $B1$ и сверхструктурные отражения фазы V_8C_7).²²⁶ *a* — отжиг при 1370 К в течение 2 ч с медленным охлаждением до 300 К; *b* — закалка от 1420 до 300 К со скоростью охлаждения $100\text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$; *c* — закалка от 1500 до 300 К со скоростью охлаждения $100\text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$; на всех рентгенограммах имеются сверхструктурные отражения упорядоченной кубической фазы V_8C_7 ; наиболее уширенные сверхструктурные отражения видны на рентгенограмме образца $VC_{0.875}$, закаленного от 1500 К.

Вследствие упорядочения каждое зерно базисной неупорядоченной фазы разбивается на домены упорядоченной фазы. Степень упорядочения в домене велика, а взаимное расположение доменов в пространстве настолько хаотично, насколько позволяет соотношение структур упорядоченной фазы и неупорядоченной матрицы. Результаты рентгеновского исследования показали, что ширина структурных отражений не зависит от условий термической обработки компактных образцов $VC_{0.875}$, поэтому можно полагать, что размер зерен базисной фазы при упорядочении не меняется. Однако наблюдается заметное уширение сверхструктурных линий, которое может быть связано с малым размером доменов упорядоченной фазы, образующейся в разных условиях термической обработки. Поскольку ширина отражений зависит от размеров доменов и разрешения прибора, на котором проводятся измерения, то измерив уширение, можно определить размер доменов. Пусть в первом приближении деформационное уширение отсутствует и наблюдаемое уширение β обусловлено только малым размером доменов, т.е. $\beta = \beta_s$. В этом случае уширение

$$\beta_s(2\theta) \equiv 2\beta_s(\theta),$$

измеренное в радианах, связано со средним размером домена $\langle D \rangle$ формулой Шерера.

Наибольшее уширение сверхструктурных отражений наблюдается для образца, закаленного от 1500 К; наименее уширены сверхструктурные отражения образца, отожженного при 1370 К. Это означает, что размеры доменов упорядоченной фазы в первом образце минимальны. В отожженном карбиде ванадия размеры доменов максимальны, так как при отжиге и последующем медленном охлаждении создаются более благоприятные условия для роста доменов. Определение уширения β_s и оценка среднего размера доменов упорядоченной фазы дали следующие результаты: в отожженных образцах (см. рис. 20,а) размер доменов с доверительной вероятностью 95% составляет 127 ± 10 нм, а в образцах, полученных закалкой от 1420 К (см. рис. 20,б) и 1500 К (см. рис. 20,с), размеры доменов с той же вероятностью равны 60 ± 9 и 18 ± 12 нм соответственно.

Таким образом, отжиг и закалка компактных образцов нестехиометрического карбида $VC_{0.875}$ от температуры $T_{\text{trans}} \pm 100$ К сопровождаются возникновением наноструктуры, представляющей собой совокупность доменов упорядоченной фазы. Размер доменов тем меньше, чем выше температура отжига (закалки) или чем больше скорость охлаждения. Формирование наноструктуры в компактном нестехиометрическом $VC_{0.875}$ обусловлено фазовым превращением $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$.

Превращения беспорядок–порядок, происходящие с изменением объема, могут быть использованы для формирования наноструктурного состояния не только в сильно нестехиометрических соединениях, но и в твердых растворах замещения. Для создания наноструктуры в компактных веществах предложено²³² использовать полиморфные фазовые превращения.

XIV. Свойства и применение наноматериалов

Свойства наноматериалов существенно отличаются от свойств других материалов, поскольку свойства наночастиц отличны от свойств крупных частиц. Кроме того, наночастицы взаимодействуют между собой иначе, чем крупные частицы, так как расстояния, на которых происходят взаимодействия в электронной, фононной и магнетонной подсистемах, соизмеримы с размерами самих наночастиц. Свойства у таких частиц уже не те, что у атомов или ассоциаций атомов, но еще не те, что у вещества, состоящего из большого числа атомов, — твердого тела. Кроме того, наночастица не имеет термодинамически равновесной атомно-молекулярной структуры, поэтому ее свойства при одном и том же размере в зависимости от условий получения наночастицы и температурной предыстории могут «пробегать» целый спектр значений.

Благодаря повышенной энергии наночастиц их структура необязательно будет равновесной. В настоящее время происходит накопление экспериментального материала по этой проблеме. Так в работе²¹ показано, что структура наночастиц сульфида кадмия отличается от известных для этого соединения структур вюрцита (равновесной при нормальных условиях) и сфалерита. На самом деле атомная структура наночастиц в большой степени неупорядоченна, хотя ближний порядок сохраняется практически полностью. Атомную структуру наночастиц сульфида кадмия можно представить как неупорядоченно наложенные друг на друга плотноупакованные плоскости, состоящие из атомов кадмия и серы. Трехмерная модель наночастицы CdS, содержащей 3038 атомов кадмия, с неупорядоченной структурой металлической подрешетки (ACABCBC) приведена в работе²¹. Высота (h) частицы составляет 2.3 нм, расстояние (d) между боковыми гранями 5.7 нм, аспектное отношение размеров частицы $d/h \sim 2.5$. Расчеты по формуле Дебая показали хорошее согласие рентгеновских спектров с экспериментальными

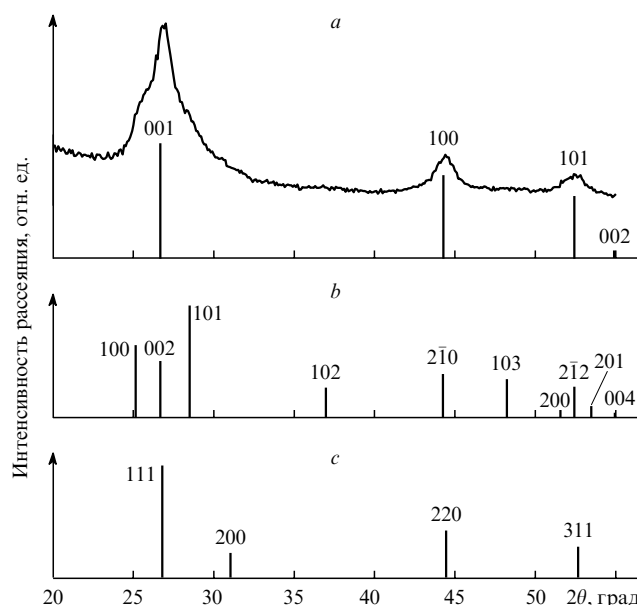


Рис. 21. Экспериментальный рентгеновский спектр порошка CdS (а) и линейчатые спектры от разных структур.²¹

а — линейчатый спектр неупорядоченной структуры, пространственная группа средней решетки — $P6/mmm$; б — линейчатый спектр структуры вюрцита B4, пространственная группа $P6_3mc$; с — линейчатый спектр структуры сфалерита B3, пространственная группа $F\bar{4}3m$.

данными. В качестве средней кристаллической решетки наночастицы сульфида кадмия можно рассматривать решетку с пространственной группой $P6/mmm$ (рис. 21).

Свойства изолированных наночастиц наряду с неупорядоченностью также в большой мере определяются вкладом поверхностного слоя. Для сферической частицы диаметром D и толщиной поверхностного слоя δ доля поверхностного слоя (ΔV) в общем объеме частицы (V) равна

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} D^3 - \frac{\pi}{6} (D - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} D^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{D}.$$

При толщине поверхностного слоя, равной 3–4 атомным слоям (0.5–1.5 нм), и среднем размере нанокристалла 10–20 нм на поверхностный слой приходится до 50% атомов всего вещества.²²² В связи с этим свойства наночастиц определяются их большой удельной поверхностью и сильным влиянием атомов вблизи поверхности. Такие атомы имеют иную координацию и иные межатомные расстояния по сравнению с атомами, находящимися вдали от поверхности. Часто атомы вблизи поверхности имеют повышенную энергию, что приводит к снижению температуры химических реакций между наночастицами, а вследствие большой удельной поверхности наночастиц увеличивается интенсивность этих реакций.

Взаимодействия нано- и микрочастиц между собой также различаются. Большой вклад в свойства ансамблей наночастиц вносят границы между ними. Например, структурой большеугловых границ раздела между наночастицами часто определяются механические свойства наноматериала. Электрические и магнитные свойства в большой степени зависят от соотношения длин когерентности электронного, фононного и магнетонного взаимодействий и расстояний между центрами наночастиц. Часто микроструктура самого наноматериала обусловлена взаимодействиями между наночастицами; например, ван-дер-ваальсовы силы могут определять взаимное расположение наночастиц. Взаимодействие может

приводить к самоорганизации наночастиц в наноматериалах.^{17, 18, 80, 87}

При исследовании компактных наноматериалов твердое тело рассматривают как ансамбль взаимодействующих зернограницных дефектов. Например, для анализа симметричных свойств поликристаллов при изменении характерных масштабов структурной гетерогенности, т.е. размеров зерен, используют²³³ теорию калибровочных полей,^{234, 235} развитую для описания структурных и физических свойств материалов с дефектами. По данным работы²³³, с уменьшением размеров зерен до нескольких нанометров наблюдается топологический переход от уединенных волн ориентационно-сдвиговой неустойчивости, характерных для обычного поликристаллического состояния, к пространственно-периодическим структурам дефектов. Такой топологический переход в ансамбле зернограницных дефектов сопровождается резким изменением характеристик связности и показателей скейлинга. Обоснованность подхода связана с тем, что концентрация дефектов в наноматериалах настолько велика, что между дефектами возникает взаимодействие. Для тех немногих наноматериалов, в которых концентрация дефектов мала, применение теории калибровочных полей необоснованно.

Использование размерных эффектов удобно для анализа изменения различных свойств твердого тела. Действительно, имеются многочисленные сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков, температуру Кюри, коэрцитивную силу, намагниченность насыщения и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков, о проявлении эффектов памяти на упругих свойствах металлов и существенном изменении их теплоемкости и твердости, об изменении оптических и люминесцентных характеристик полупроводников, о появлении пластичности у боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии достаточно хрупкие.

О том, что свойства малых частиц и массивных веществ различны, известно достаточно давно, и этот факт используется в промышленности. В качестве примеров можно привести аэрозоли, красящие пигменты, окрашивание стекломассы коллоидными частицами металлов для получения цветных стекол. Суспензии металлических наночастиц (обычно железа или его сплавов) размером от 30 нм и больше используют как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей двигателей внутреннего сгорания непосредственно в процессе работы. Малые частицы и наноразмерные элементы применяют в производстве различных авиационных материалов, например радиопоглощающих керамик, в матрице которых беспорядочно распределены металлические наночастицы.

Полимеризованный фуллерен Rh—C₆₀ с ромбоэдрической структурой имеет температуру Кюри 500 К и кривую гистерезиса, типичную для ферромагнетиков.²³⁶ Из такого наноматериала можно сделать легкий магнит, работающий при комнатной температуре. Если в кристаллах фуллерена молекулы C₆₀ объединяются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, то наличие атомов азота в фуллереноподобном наноматериале C₄₈N₁₂ приводит к появлению сильных ковалентных связей. Поэтому его можно использовать там, где необходимо сочетание прочности и эластичности.

Углеродные нанотрубки обладают высокой механической прочностью, поэтому возможно их использование при создании высокопрочных композитов. Предполагается, что нанотрубки будут применять для создания различных механических наноустройств.²³⁷ Углеродные нанотрубки уже используют в качестве наноинденторов для измерения микротвердости. В атомно-силовых микроскопах углеродные нанотрубки применяют в качестве зондов.²³⁸ Углеродные нанотрубки в зависимости от расположения атомов углерода в их стенках проявляют полупроводниковую или

металлическую проводимость. Благодаря этому их применяют как проводящие элементы в нанoeлектронике.

Соединяя углеродные нанотрубки, можно получать множество структур с разными свойствами. Синтез таких структур важен для применения в электронной технике. Нанотрубки, соединенные в Т-образную структуру,²³⁹ могут работать как контактное устройство. Благодаря дефектной структуре в месте соединения зубцов Y-нанотрубка²⁴⁰ пропускает электрический ток только в одном направлении и работает как диод.²⁴¹ Ствол Y-нанотрубок имеет диаметр ~60 нм, а диаметр ветвей ~40 нм. Если дополнительно к одному зубцу Y-нанотрубки приложить управляющее напряжение, то она будет работать как стабилизатор тока. Возможность управления током открывает перспективы для применения Y-нанотрубок в нанoeлектронике.

Пучки многослойных углеродных нанотрубок диаметром 20–30 нм, выращенные на подложке, покрытой слоем SiO₂, могут найти применение в интегральных микросхемах следующего поколения и в микроэлектромеханических устройствах.²⁴² Нанотрубку можно использовать как атомно-молекулярный насос для нанесения на поверхность отдельных молекул, атомов или ионов.²⁴³ Результаты изучения и применения разнообразных углеродных и неуглеродных нанотрубок представлены в обзорах^{244–246}.

Важная область применения наночастиц металлов, сплавов и полупроводников — катализ химических реакций.

Высокую каталитическую активность малых частиц объясняют электронным эффектом. Действительно, число атомов в изолированной металлической частице мало, поэтому расстояние между энергетическими уровнями $\delta \approx E_F/N$ (E_F — энергия Ферми, N — число атомов в частице) сравнимо с энергией kT . В пределе, когда $\delta > kT$, энергетические уровни оказываются дискретными и частица теряет металлические свойства. Каталитическая активность наночастиц начинает проявляться при $\delta \approx kT$. Для металлов энергия Ферми составляет 10 эВ, при температуре ~300 К значение δ равно 0.025 эВ, поэтому $N \approx 400$; частица из 400 атомов имеет диаметр ~2 нм.

Как правило, наночастицы проявляют каталитическую активность в очень узком диапазоне размеров. Например, родиевые катализаторы, полученные разложением кластеров Rh₆(CO)₁₆, закрепленных на поверхности дисперсного кремнезема, катализируют реакцию гидрирования бензола только при размере частиц 1.5–1.8 нм, т.е. фактически по отношению к этой реакции каталитически активны лишь частицы Rh₁₂. Высокая селективность каталитического действия характерна и для наночастиц таких распространенных катализаторов, как палладий и платина. Так, при исследовании гидрирования этилена при температуре 520 К и давлении водорода 1 атм с использованием в качестве катализатора платины, осажденной на SiO₂ или Al₂O₃, обнаружен отчетливый максимум скорости реакции, соответствующий размеру наночастиц платины ~0.6 нм. Столь высокая чувствительность каталитического действия к размеру малых частиц показывает важность развития селективных методов получения наночастиц с точностью до одного атома. Материалы с очень узким распределением наночастиц по размерам необходимы не только для катализа, но и для нанoeлектроники.

Детальный анализ влияния размеров малых частиц металлов и сплавов, осажденных на носитель, проведен в работе²⁴⁷, а также в обзорах^{248–250}, посвященных катализу с участием металлических сплавов и палладия.

Новая область катализа на наночастицах — фотокатализ с использованием полупроводниковых частиц и наноструктурированных пленок — перспективна для очистки воды от органических загрязнений путем их фотокаталитического окисления и минерализации. Например, коллоидные растворы полупроводниковых оксидных и сульфидных наночастиц (без осаждения на носитель) и нанокристаллические

гетероструктуры ZnS/CdSe, HgS/CdS, ZnS/ZnO, TiO₂/SnO₂ применяют в фотокаталитических процессах синтеза и деструкции органических соединений, разложения воды.^{98–101}

Полимерные композиты с металлическими наночастицами используют как электропроводящие пленочные композиционные материалы, причем количество наполнителя в матрице может достигать 90 об.%. Гибридные композиты типа металл – полимер получают путем формирования наночастиц в полимерной матрице.^{251, 252} За счет введения ионов металлов в полимерные волокна получают окрашенные световоды для компьютерной техники. Интересны оптические свойства полимеров с наполнителями из наночастиц металлов, сплавов или полупроводников (CdS, CdSe, InP, InAs). Такие полимеры легко подвергаются механической обработке, из них можно получать пленки, поэтому они перспективны для использования в качестве оптических элементов и светофильтров.

Многослойные наноструктуры широко применяют в производстве микроэлектронных устройств. Примером являются слоисто-неоднородные наноструктуры — сверхрешетки, в которых чередуются твердые сверхтонкие слои (толщиной от нескольких до ста значений параметров кристаллической решетки или $\sim 1–50$ нм) двух различных веществ. Такая структура представляет собой кристалл, в котором наряду с обычной решеткой из периодически расположенных атомов существует сверхрешетка из повторяющихся слоев разного состава. Благодаря тому что толщина нанослоя сравнима с дебройлевской длиной волны электрона, в электронных свойствах сверхрешеток проявляется квантовый размерный эффект. Использование этого эффекта в многослойных наноструктурах позволяет создавать электронные устройства с повышенным быстродействием и информационной емкостью. Простейшим электронным устройством такого типа является, например, двухбарьерный диод AlAs/GaAs/AlAs, состоящий из слоя арсенида галлия толщиной 4–6 нм, расположенного между двумя слоями арсенида алюминия толщиной 1.5–2.5 нм.

Интересны магнитные наноструктуры, в которых проявляется гигантское магнетосопротивление. Они представляют собой многослойные пленки из чередующихся слоев ферромагнитного и немагнитного металлов. Так, в наноструктуре Co–Ni–Cu/Cu чередуются ферромагнитный слой Co–Ni–Cu и немагнитный слой Cu. Слои имеют толщину порядка длины свободного пробега электрона, т.е. несколько десятков нанометров. Меняя напряженность внешнего магнитного поля от 0 до некоторой величины H , можно так изменять магнитную конфигурацию многослойной наноструктуры, что электросопротивление будет меняться в очень широких пределах. Такие пленки можно использовать как детекторы магнитного поля. В рассматриваемой наноструктуре наибольшая величина гигантского магнетосопротивления получена для очень тонких (~ 0.7 нм) медных слоев.

В современных микросхемах массового производства для включения/выключения транзистора необходимо ~ 1000 электронов. Благодаря миниатюризации микросхем количество необходимых электронов в ближайшее время должно уменьшиться до десяти.²⁵³ Кроме того, уже ведутся работы по созданию одноэлектронного транзистора.²⁵⁴

Известно устройство из двух пластин конденсатора и подвешенного между ними металлизированного шара. Под действием приложенного к пластинам постоянного напряжения шар качается и переносит заряд. В нановарианте такой наномаятник (или электронный челнок) может работать на частотах ~ 100 МГц и переносить одиночные электроны.^{16, 255} Предполагается, что подобное устройство может служить элементом квантового компьютера либо прерывателем тока.

Особый интерес представляют полупроводниковые гетероструктуры из двух или более разных материалов. В этих гетероструктурах важную роль играет переходный слой — граница раздела двух материалов. Более того, согласно данным работы²⁵⁶, саму границу раздела в полупроводниковых гетероструктурах можно использовать как техническое устройство.

С помощью методов молекулярно-лучевой и жидкофазной эпитаксии появилась возможность выращивать гетероструктуры с очень резкой границей раздела. Две границы можно расположить настолько близко друг к другу, что в промежутке между ними определяющую роль будут играть размерные квантовые эффекты. Структуры подобного типа называются квантовыми ямами. В квантовых ямах средний слой имеет толщину несколько десятков нанометров, что приводит к расщеплению электронных уровней вследствие эффекта размерного квантования. Проявление данного эффекта в виде характерной ступенчатой структуры оптических спектров поглощения полупроводниковой гетероструктуры GaAs–AlGaAs со сверхтонким слоем GaAs (квантовой ямой) впервые наблюдали авторы исследования²⁵⁷. В этой же работе обнаружен сдвиг характеристических энергий с уменьшением толщины квантовой ямы (слоя GaAs). В квантовых ямах, сверхрешетках и других структурах с очень тонкими слоями большие деформации могут не сопровождаться появлением дислокаций, поэтому не обязательно согласование параметров решеток.²⁵⁸ Используя гетероструктуры, особенно двойные, включая квантовые ямы, квантовые проволоки и квантовые точки, можно управлять такими фундаментальными характеристиками полупроводниковых кристаллов, как ширина запрещенной зоны, эффективные массы и подвижности носителей заряда.

В трехмерном полупроводнике плотность состояний $N(E)$ — непрерывная функция. Уменьшение размерности полупроводника приводит к изменению энергетического спектра от непрерывного к дискретному вследствие его расщепления (рис. 22). Квантовая яма представляет собой двумерную структуру, в которой движение носителей заряда в направлении, перпендикулярном к слоям, ограничено, но они могут свободно передвигаться в плоскости слоя. В квантовых проволоках движение носителей заряда ограничено уже в двух направлениях, они свободно перемещаются только вдоль оси проволоки. Квантовая точка является квазиуниверсальной («0D») структурой, в ней движение носителей заряда

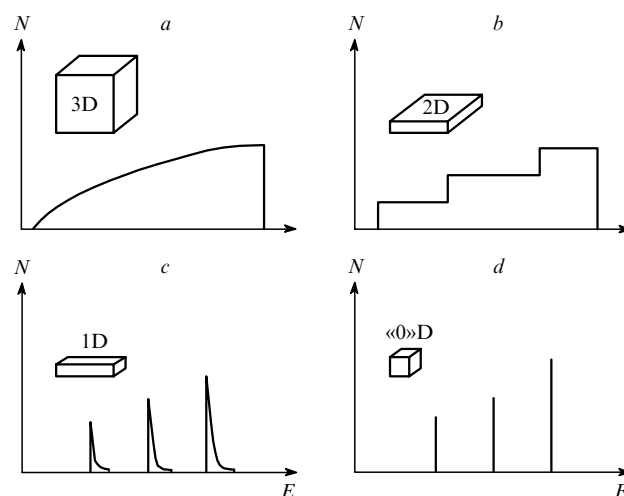


Рис. 22. Плотность состояний N носителей заряда как функция размерности полупроводника.¹²
 а — трехмерный полупроводник, $dN/dE \sim E^{-1/2}$; б — квантовая яма, $dN/dE \sim \text{const}$; в — квантовая проволока, $dN/dE \sim E^{1/2}$; д — квантовая точка, $dN/dE \sim \delta(E)$.

ограничено во всех трех направлениях, для них характерен полностью дискретный энергетический спектр.

Квантовые точки, получаемые методами молекулярно-лучевой эпитаксии и литографии, имеют размер от 100 до 10 нм; меньшие по размеру квантовые точки (1–10 нм), поверхность которых защищена органическими молекулами, предотвращающими агрегацию частиц, можно получить с помощью техники коллоидной химии.²⁵⁹

Уменьшение размеров элементов устройств электроники до нескольких нанометров с использованием квантовых точек может быть достигнуто только при использовании нанотехнологий. Практическая трудность, которую предстоит преодолеть при создании квантовых точек, заключается во временной нестабильности наноструктур при высоких температурах. Стабильность квантовых точек определяется перескоками или диффузией малых количеств атомов, очень быстро происходящих на поверхности и границах квантово-электронных элементов. Поэтому уже при комнатной температуре наблюдаются процессы разрушения элементов или даже их передвижение по подложке как единого целого.²⁶⁰ Решить проблему стабильности нанoeлектронных схем можно, если использовать многокомпонентные материалы, включающие оксиды, карбиды и нитриды металлов. Эти соединения обладают высокой температурой плавления и низкой диффузионной подвижностью атомов и потому имеют высокую термическую и временную стабильность.

В рентгеновской и ультрафиолетовой оптике применяются специальные линзы и зеркала с многослойными покрытиями из чередующихся тонких слоев элементов с большой и малой плотностью, например вольфрама и углерода, молибдена и углерода или никеля и углерода. Два слоя имеют толщину ~1 нм, причем слои должны быть гладкими на атомарном уровне. Многослойные рентгеновские линзы и зеркала необходимы в такой области нанотехнологии, как рентгеновская литография, а также для астрофизических исследований. Достаточно подробно формирование рентгеновских зеркал описано в работе²⁶¹, где рассмотрены многослойные наноструктуры Ni/C с периодом ~4 нм. Другими оптическими устройствами с наноразмерными элементами, предназначенными для использования в рентгеновской микроскопии, являются зонные пластинки Френеля с минимальной шириной зоны ~100 нм и дифракционные решетки с периодом <100 нм.

Гетероструктуры F/S образованы чередованием нанослоев ферромагнетика (F) и сверхпроводника (S). Для создания ферромагнитных прослоек F обычно используют Fe, Co, Gd, Ni, у которых температура Кюри значительно выше, чем температура перехода в сверхпроводящее состояние металлов (Nb, Pb, V), образующих слой S. Экспериментальное изучение таких гетероструктур начали авторы работы²⁶². Методами изготовления сверхрешеток типа F/S являются молекулярно-лучевая эпитаксия, электронно-лучевое напыление, магнетронное распыление при постоянном токе.²⁶³ Гетероструктуры типа F/S со слоями атомной толщины можно использовать в электронике следующего поколения как логические элементы и переключатели сверхпроводящего тока,^{264, 265} при этом сверхпроводимостью можно будет управлять с помощью слабого внешнего магнитного поля.²⁶⁶ Свойства многослойных систем F/S, включая температуру перехода в сверхпроводящее состояние, зависят от толщины ферромагнитного и сверхпроводящего слоев. Толщина ферромагнитного слоя обычно <1 нм, толщина сверхпроводящего слоя от 10 до 40–50 нм.²⁶⁶ В гетероструктурах F/S температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) с увеличением толщины слоя F может не только монотонно уменьшаться, но и осциллировать. Например, в трехслойной системе Fe/Nb/Fe с увеличением толщины слоя железа от 0.1 до 0.8 нм значение T_c сначала уменьшается от 7 до 4.5 К, затем с увеличением толщины слоя до 1.0–1.2 нм растет до 5 К и при дальнейшем его увеличении до 3 нм снижается до

3.2–3.4 К. В гетероструктурах F/S могут чередоваться слои металла и сплава (Nb_xTi_{1-x}/Co или V/Fe_xV_{1-x}). Представляют интерес также гетероструктуры типа сверхпроводник/ферромагнитный полупроводник (например, NbN/EuO/Pb или NbN/EuS/Pb) с туннельным переходом Джозефсона.²⁶⁷ Толщина слоя ферромагнитного полупроводника (EuO, EuS) в этих гетероструктурах составляет 10–50 нм, а толщина сверхпроводящих слоев — >200 нм.

Керамические наноматериалы широко используют для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах, неоднородных термических нагрузках и в агрессивных средах. Такие наноматериалы сверхпластичны, что позволяет получать из них изделия сложной конфигурации с высокой точностью размеров, в частности для аэрокосмической техники. Нанокерамику на основе гидроксипатита благодаря биосовместимости и высокой прочности используют в ортопедии для изготовления искусственных суставов и в стоматологии для изготовления зубных протезов. Нанокристаллические ферромагнитные сплавы Fe—Cu—M—Si—B (M — переходный металл IV–VI групп) нашли применение как трансформаторные мягкие магнитные материалы с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью.

Отечественной промышленностью освоен метод получения детонационного алмазного нанопорошка: в результате развивающихся при взрыве в специальных камерах высоких давления и температуры происходит синтез наноалмаза из углеродсодержащих взрывчатых веществ, катализируемый частицами и парами металла из оболочек боеприпасов.

Ультразвуковое прессование нанопорошков особенно эффективно для изготовления изделий сложной формы — втулок, конических шестеренок, спиралей и т.д.²⁶⁸ Полученные керамические изделия имеют однородные микроструктуру и плотность.

Для получения нанокерамики перспективен гидротермальный синтез, относящийся к методам «мягкой химии». Гидротермальный синтез протекает при повышенных температуре и давлении. Этим методом можно получать оксидную нанокерамику, например TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 ,²⁶⁹ в том числе и в виде нанопрутков.²⁷⁰ Нанокристаллические порошки диоксидов титана, циркония, гафния и композиции на их основе уже сейчас нашли применение в качестве катализаторов, газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей, твердых электролитов, диффузионных барьеров и оптических покрытий. Можно ожидать, что с развитием гидротермального синтеза круг областей применения оксидной нанокерамики расширится.

Таким образом, анализ возможностей современных нанотехнологий и перспектив применения различных классов наноструктурированных материалов свидетельствует об актуальности создания nanoиндустрии.

XV. Заключение

Исследования последних десятилетий способствовали более глубокому пониманию механизмов размерных эффектов. Длительное время основное внимание было сосредоточено на изучении наночастиц, свойства которых являются промежуточными между свойствами изолированных атомов и поликристаллического твердого тела. Создание методов получения компактных наноматериалов, в которых строительные блоки имеют нанометровые размеры, позволило перейти к изучению свойств твердого тела в наноструктурированном состоянии. В настоящее время основными методами получения компактных наноматериалов являются: компактирование изолированных нанокластеров, полученных испарением и конденсацией, осаждением из растворов или разложением предшественников; кристаллизация аморфных сплавов; интенсивная пластическая деформация; упорядочение сильно нестехиометрических соединений и

твердых растворов. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, ни один из них не является универсальным.

Для теоретического осмысления экспериментальных результатов, полученных при исследовании изолированных наночастиц и компактных наноматериалов, большое значение имеет разделение поверхностных (связанных с границами раздела) и объемных (связанных с размером частиц) эффектов. К настоящему времени эта задача далека от разрешения.

Наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов по границам зерен, на 5–6 порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллах, однако механизмы диффузионных процессов в наноматериалах далеко не полностью изучены и в литературе можно найти их различные объяснения. До сих пор остается дискуссионным вопрос о микроструктуре нанокристаллов, т.е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и свободного объема на свойства нанокристаллов.

На основании изложенного выше можно предположить, что новые, стабильные при повышенных температурах наноматериалы будут создаваться на основе многокомпонентных систем с применением тугоплавких металлов и соединений. Особая роль в нанотехнологиях будущего отведена оксидам, нитридам и карбидам металлов с высокими температурой плавления и термической стабильностью: они станут компонентами нанокристаллических материалов, с их использованием возможно создание стабильно работающих систем, не меняющих свойств в течение всего срока эксплуатации.

Исследования в области нанотехнологий и изучение наносостояния вещества должны составить новую междисциплинарную область знания, базирующуюся на фундаментальных законах физики, химии и биологии.²⁷¹

Автор благодарен А.И.Гусеву, Н.С.Кожевниковой, А.А.Валеевой, А.С.Курлову, А.С.Вороху, С.З.Назаровой, О.В.Макаровой, В.А.Молдаверу, Р.Р.Мулюкову, С.И.Садовникову (Россия), Н.-Е.Schaefer, A.Magerl, F.Hergert (Германия), R.Würschum, W.Sprengel (Австрия), S.Van den Berghе, A.Leenaers, W.van Renterghem (Бельгия), K.Reimann (Нидерланды) за совместную работу по получению и исследованию наноматериалов.

Литература

1. H.Gleiter. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 1 (1992)
2. Н.-Е.Schaefer. In *Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultrafine Microstructure*. (Eds M.A.Nastasi, D.M.Parkin, H.Gleiter). Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1993. P. 81
3. R.W.Siegel. *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 1097 (1994)
4. И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, С.П.Чижик. *Ультрадисперсные металлические среды*. Атомиздат, Москва, 1977
5. А.И.Гусев. *Успехи физ. наук*, **168**, 55 (1998)
6. Ю.И.Петров. *Физика малых частиц*. Наука, Москва, 1982
7. Л.Н.Лариков. *Металлофизика*, (1), 3 (1992)
8. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **63**, 431 (1994)
9. А.И.Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1998
10. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. (Eds A.S.Edelstein, R.C.Cammarata). Johns Hopkins University, Baltimore, 1998
11. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нанокристаллические материалы*. Физматлит, Москва, 2000
12. A.I.Gusev, A.A.Rempel. *Nanocrystalline Materials*. Cambridge International Science Publ., Cambridge, 2004
13. К.Е.Drexler. *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*. Wiley, New York, 1992
14. A.ten Wolde. *Nanotechnology: Towards a Molecular Construction Kit*. New World Ventures, Boston, 1998
15. *Nanostructured Materials*. (Ed. J.Yi-Ru Ying). Academic Press, New York, 2001
16. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **72**, 419 (2003)
17. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
18. В.И.Ролдугин. *Успехи химии*, **73**, 124 (2004)
19. Р.З.Валиев, И.В.Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. Логос, Москва, 2000
20. А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, Москва, 2005
21. А.С.Ворох, А.А.Ремпель. *Физика тв. тела*, **49**, 143 (2007)
22. V.Kohlschütter, C.Ehlers. *Z. Elektrochem.*, **18**, 373 (1912)
23. L.Harris, D.Jeffries, B.M.Siegel. *J. Appl. Phys.*, **19**, 791 (1948)
24. М.Я.Ген, М.С.Зискин, Ю.И.Петров. *Докл. АН СССР*, **127**, 366 (1959)
25. В.Тихомиров, А.Лидов. *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва*, **15**, 421 (1883)
26. М.Я.Ген, Ю.И.Петров. *Успехи химии*, **38**, 2249 (1969)
27. Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **162**, 119 (1992)
28. Ю.И.Петров, Э.А.Шафрановский. *Изв. АН. Сер. физ.*, **64**, 1548 (2000)
29. В.И.Владимиров, А.Е.Романов. *Дисклинации в кристаллах*. Наука, Ленинград, 1986
30. Б.М.Булах. В кн. *Рост кристаллов. Т. 10*. Наука, Москва, 1974. С. 98
31. Б.М.Булах, Н.Н.Шефтал. В кн. *Рост кристаллов. Т. 10*. Наука, Москва, 1974. С. 115
32. J.Muhlbusch, E.Recknagel, K.Sattler. *Surf. Sci.*, **106**, 188 (1981)
33. Б.В.Дерягин, Д.В.Федосеев. *Рост алмаза и графита из газовой фазы*. Наука, Москва, 1977
34. A.R.Badzian, R.C.de Vries. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 385 (1988)
35. Д.В.Федосеев, Ю.Н.Толмачев, И.Г.Варшавская. *Докл. АН*, **349**, 212 (1996)
36. B.Gunther, A.Kampmann. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 27 (1992)
37. H.Hahn, R.S.Averbach. *J. Appl. Phys.*, **67**, 1113 (1990)
38. G.Skandan, H.Hahn, J.C.Parker. *Scr. Metall. Mater.*, **25**, 2389 (1991)
39. S.Iwama, K.Hayakawa, T.Arizumi. *J. Cryst. Growth*, **56**, 265 (1982)
40. M.S.El-Shall, W.Slack, W.Vann, D.Kane, D.Hanley. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3067 (1994)
41. Yu.I.Petrov, E.A.Shafranovsky, Yu.F.Krupyanskii, S.V.Essine. *J. Appl. Phys.*, **91**, 352 (2002)
42. Ю.А.Быковский, В.П.Козленков, Ю.Б.Красильников, И.Н.Николаев. *Поверхность*, (12), 69 (1992)
43. В.Н.Kear, P.R.Strutt. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 227 (1995)
44. В.Н.Троицкий, С.В.Гуров, В.И.Берестенко. *Химия высоких энергий*, **13**, 267 (1979)
45. Т.Н.Миллер. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **15**, 557 (1979)
46. Т.Я.Косолапова, Г.Н.Макаренко, Д.П.Зяткевич. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **24**, 228 (1979)
47. В.Ф.Петрунин, Ю.Г.Андреев, Т.Н.Миллер, Я.П.Грабис. *Порошковая металлургия*, (9), 90 (1987)
48. И.В.Блинков, А.В.Иванов, И.Е.Орехов. *Физика и хим. обраб. матер.*, (2), 73 (1992)
49. К.Kijima, H.Nogushi, M.Konishi. *J. Mater. Sci.*, **24**, 2929 (1989)
50. F.Thevenot. In *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. (Ed. R.Freer). Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1990. P. 87
51. А.И.Гусев. *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений*. Наука, Москва, 1991
52. А.В.Лебедев, В.А.Молдавер, А.С.Курлов, А.А.Ремпель. В кн. *Химия твердого тела и функциональные материалы. (Тезисы докладов Всероссийской конференции)*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2004. С. 237
53. А.С.Курлов, С.З.Назарова, А.А.Ремпель. В кн. *Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов. Т. 1*. (Под ред. В.В.Устинова, Н.И.Носковой). Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2005. С. 59
54. Дж.Хаггерти, У.Кеннон. В кн. *Индукцируемые лазером химические процессы*. (Под ред. Дж.Стейнфелда). Мир, Москва, 1984. С. 183
55. Н.В.Карлов, М.А.Кириченко, Б.С.Лукиничук. *Успехи химии*, **62**, 223 (1993)
56. E.A.Rohlfing, D.M.Cox, A.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322 (1984)

57. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
58. R.F.Curl, R.E.Smalley. *Science*, **241**, 1017 (1988)
59. E.Osawa. *Kagaku (Kyoto)*, **25**, 854 (1970)
60. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. *Докл. АН СССР*, **209**, 610 (1973)
61. L.Hultman, S.Stafstrom, Z.Czigany, J.Neidhardt, N.Hellgren, I.F.Brunell, K.Suenaga, C.Collie. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 225503-1 (2001)
62. T.Guo, M.D.Diener, Y.Chai, M.J.Alford, R.E.Haufler, S.M.McClure, T.Ohno, J.H.Weaver, G.E.Scuseria, R.E.Smalley. *Science*, **257**, 1661 (1992)
63. T.Guo, R.E.Smalley, G.E.Scuseria. *J. Chem. Phys.*, **99**, 352 (1993)
64. Z.Lin, M.B.Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11165 (1993)
65. B.C.Guo, S.Wei, J.Purnell, S.Buzza, A.W.Castleman. *Science*, **256**, 515 (1992)
66. S.Wei, B.C.Guo, J.Purnell, S.Buzza, A.W.Castleman. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4166 (1992)
67. J.S.Pilgrim, M.A.Duncan. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4395 (1993)
68. B.C.Guo, A.W.Castleman. In *Advances in Metal and Semiconductor Clusters. Vol. 2.* (Ed. M.Duncan), JAI Press, Greenwich, 1994. P. 137
69. A.W.Castleman. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **45**, 685 (1994)
70. S.Wei, B.C.Guo, H.T.Deng, K.Kerns, J.Purnell, S.Buzza, A.W.Castleman. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4475 (1994)
71. H.van Swygenhoven, P.Boni, F.Paschoud, M.Victoria, M.Knauss. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 739 (1995)
72. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **66**, 57 (1997)
73. N.Herron, Y.Wang, M.M.Eddy, G.D.Stucky, D.E.Cox, K.Moller, T.Bein. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 530 (1989)
74. M.Faraday. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **147**, 145 (1857)
75. Н.С.Кожевникова, А.А.Ремпель. *Физическая химия водных растворов: теоретические основы и синтез перспективных оптических материалов*. УГТУ-УПИ, Екатеринбург, 2006
76. Н.С.Белова, А.А.Ремпель. *Неорг. матер.*, **40**, 7 (2004)
77. Н.С.Белова, А.С.Курлов, А.А.Урицкая, А.А.Ремпель. *Журн. структ. химии. Приложение*, **45**, 156 (2004)
78. A.A.Rempel, N.S.Kozhevnikova, A.J.G.Leeaers, S.Van den Bergh. *J. Cryst. Growth*, **280**, 300 (2006)
79. L.Pasquini, A.A.Rempel, R.Wurschum, K.Reimann, M.A.Muller, B.Fultz, H.-E.Schaefer. *Phys. Rev. B*, **63**, 134114 (2001)
80. A.A.Rempel, N.S.Kozhevnikova, S.Van den Bergh, W.Van Renterghem. *Phys. Status Solidi B*, **242** (7), R61 (2005)
81. A.A.Rempel, N.S.Belova, A.S.Kurlov, A.A.Valeeva. In *The 7th International Conference on Nanostructured Materials «NANO 2004»*. Wiesbaden, 2004. С. 307
82. N.S.Kozhevnikova, A.A.Rempel, F.Hergert, S.Jost, A.Magerl. In *The 8th International Conference on Nanostructured Materials «NANO 2006»*. Bangalore, 2006. С. 108
83. Н.С.Кожевникова, А.С.Ворох, А.А.Ремпель. В кн. *Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения. (Сборник научных трудов Российской школы-конференции молодых ученых и преподавателей)*. ИХР РАН, Белгород, 2006. С. 95
84. C.B.Murray, C.R.Kagan, M.G.Bawendi. *Science*, **270**, 1335 (1995)
85. Q.Lu, F.Gao, D.Zhao. *Nanotechnology*, **13**, 741 (2002)
86. D.V.Talapin, E.V.Shevchenko, A.Kornowski, N.Gaponik, M.Naase, A.L.Rogach, H.Weller. *Adv. Mater.*, **13**, 1868 (2001)
87. J.H.Warner, S.Djouahra, R.D.Tilley. *Nanotechnology*, **17**, 3035 (2006)
88. S.Wong, V.Kitaev, G.A.Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15589 (2003)
89. A.Chemseddine, T.Moritz. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 235 (1999)
90. И.Ф.Ефремов. *Периодические коллоидные структуры*. Химия, Ленинград, 1971
91. Г.Николис, И.Пригожин. *Самоорганизация в неравновесных системах*. Мир, Москва, 1979
92. A.Bleier, R.Cannon. In *Better Ceramics Through Chemistry. (MRS Symp. Proc.)*. (Eds C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich). MRS, Pittsburg, 1986. P. 71
93. G.Franz, G.Schwie. In *Raw Materials for New Technologies*. (Ed. M.Kursten). Nagele and Obermuller, Stuttgart, 1990. P. 139
94. В.М.Чернов, В.И.Литвин, И.Ф.Миронюк, В.В.Цырина. *Неорг. матер.*, **29**, 1019 (1993)
95. Y.Wang, N.Herron. *J. Phys. Chem.*, **91**, 257 (1987)
96. Y.Wang, N.Herron. *J. Phys. Chem.*, **92**, 4988 (1988)
97. В.Н.Богомолов. *Успехи физ. наук*, **124**, 171 (1978)
98. A.R.Kortan, R.Hull, R.L.Opila, M.G.Bawendi, M.L.Steigerwald, P.J.Carrol, L.E.Brus. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1327 (1990)
99. A.Haesselbarth, A.Eychmuller, R.Eichberger, M.Giersig, A.Mews, H.Weller. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5333 (1993)
100. P.V.Kamat, B.Patrick. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6829 (1992)
101. I.Bedja, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **99**, 9182 (1995)
102. G.Schmid. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 15 (1995)
103. G.Schmid, M.Harms, J.-O.Malm, J.-O.Bovin, J.van Ruitenbeck, H.W.Zandbergen, W.T.Fu. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2046 (1993)
104. F.Hatakeyama, Sh.Kanzaki. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2107 (1990)
105. L.E.McCandlish, B.H.Kear, B.K.Kim. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 119 (1992)
106. L.Wu, J.Lin, B.K.Kim, B.H.Kear, L.E.McCandlish. In *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. Vol. 3.* (Eds H.Bildstein, R.Eck). Metallwerk Plansee, Reutte, 1993. P. 667
107. Пат. 5352269 США (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 306171a (1994)
108. Z.Fang, J.W.Eason. In *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. Vol. 3.* (Eds H.Bildstein, R.Eck). Metallwerk Plansee, Reutte, 1993. P. 625
109. P.Seegopaul, L.E.McCandlish. *Adv. Powder Metall. Part. Mater.*, **3**, 13-3 (1995)
110. P.Seegopaul, L.E.McCandlish, F.M.Shinneman. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **15**, 133 (1997)
111. S.Hotchandani, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6834 (1992)
112. I.Bedja, S.Hotchandani, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11064 (1993)
113. B.O'Regan, M.Gratzel, D.Fitzmaurice. *Chem. Phys. Lett.*, **183**, 89 (1991)
114. H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 428 (1995)
115. L.Kavan, T.Stoto, M.Gratzel, D.Fitzmaurice, V.Shklover. *J. Phys. Chem.*, **93**, 9493 (1993)
116. K.Yamada, T.Y.Chow, T.Horihata, M.Nagata. *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 316 (1988)
117. N.Natter, M.Schmelzer, R.Hempelmann. *J. Mater. Res.*, **13**, 1186 (1998)
118. И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, В.Н.Лаповок. *Физические явления в ультрадисперсных средах*. Энергоатомиздат, Москва, 1984
119. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
120. В.Н.Красильников, О.И.Гырдазова, Г.В.Базуев. *Изв. АН. Сер. физ.*, **70**, 988 (2006)
121. В.Н.Красильников, А.П.Штин, О.И.Гырдазова, Г.П.Швейкин. В кн. *VI Научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»*. (Тезисы докладов). СевКавГТУ, Кисловодск; Ставрополь, 2006. С. 70
122. N.T.Kuznetsov. In *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. (Eds Y.G.Gogotsi, R.A.Andrievski). Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. P. 223
123. K.E.Gonsalves, K.T.Kembaiyan. *Solid State Ionics*, **32–33**, 661 (1989)
124. M.Peuckert, T.Vaahs, M.Bruck. *Adv. Mater.*, **2**, 398 (1990)
125. M.G.Mirabelli, A.T.Lynch, L.G.Sheddon. *Solid State Ionics*, **32–33**, 655 (1989)
126. T.Wade, J.Park, E.G.Garza, C.B.Ross, D.M.Smith, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9457 (1992)
127. R.Riedel, A.Kienzle, W.Dreßler, L.M.Ruwisch, J.Bill, F.Aldinger. *Nature (London)*, **382**, 796 (1996)
128. K.J.Reichle, K.Reimann, W.Sprengel, A.A.Rempel, A.Muller, H.-E.Schaefer. *Int. J. Mater. Res.*, **97**, 621 (2006)
129. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **63**, 1031 (1994)
130. В.В.Болдырев. *Успехи химии*, **75**, 201 (2006)
131. Н.Ф.Уваров, В.В.Болдырев. *Успехи химии*, **70**, 307 (2001)
132. A.R.Yavari, P.J.Desre, T.Benameur. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2235 (1992)
133. H.-J.Fecht. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 33 (1995)
134. П.Ю.Бутягин, А.Н.Стрелецкий. *Физика тв. тела*, **47**, 830 (2005)
135. В.В.Зырянов. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 102
136. А.А.Попович, В.П.Рева, В.Н.Василенко, В.А.Попович, О.А.Белоус. *Порошковая металлургия*, (2), 37 (1993)

137. В.Ю.Давыдкин, Л.И.Трусов, П.Ю.Бутягин, В.В.Москвин, И.В.Колбанев, В.И.Новиков, С.С.Плоткин. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 183
138. N.Atsumi, K.Yoshioka, T.Yamasaki, Y.Ogino. *Funtai Oyobi Funmatsu Yakin*, **40**, 261 (1993)
139. A.Teresiak, H.Kubsch. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 671 (1995)
140. D.Oleszak, H.Matyja. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 425 (1995)
141. J.S.C.Jang, C.C.Koch. *J. Mater. Res.*, **5**, 498 (1990)
142. W.H.Hall. *Proc. Phys. Soc., Sect. A, Pt. 11*, **62**, 741 (1949)
143. W.H.Hall, G.K.Williamson. *Proc. Phys. Soc., Sect. B, Pt. 11*, **64**, 937 (1951)
144. G.K.Williamson, W.H.Hall. *Acta Metall.*, **1**, 22 (1953)
145. M.A.Xueming, J.I.Gang. *J. Alloys Compd.*, **245**, L30 (1996)
146. M.S.El-Eskandarany, M.Omori, T.Kamiyama, T.J.Konno, K.Sumiyama, T.Hirai, K.Suzuki. *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A*, **43**, 181 (1997)
147. P.S.de Carli, J.C.Jamieson. *Science*, **133**, 1821 (1961)
148. L.F.Trueb. *J. Appl. Phys.*, **42**, 503 (1971)
149. А.М.Ставер, Н.В.Губарева, А.И.Лямкин, Е.А.Петров. *Физика горения и взрыва*, **20**, 100 (1984)
150. А.И.Лямкин, Е.А.Петров, А.П.Ершов, Г.В.Сакович, А.М.Ставер, В.М.Титов. *Докл. АН СССР*, **302**, 611 (1988)
151. И.Ю.Мальков, Л.И.Филатов, В.М.Титов, Б.В.Литвинов, А.Л.Чувиллин, Т.С.Тесленко. *Физика горения и взрыва*, **29**, 131 (1993)
152. А.Г.Белошапко, А.А.Букаемский, А.М.Ставер. *Физика горения и взрыва*, **26**, 93 (1990)
153. А.Г.Белошапко, А.А.Букаемский, И.Г.Кузьмин, А.М.Ставер. *Физика горения и взрыва*, **29**, 111 (1993)
154. A.G.Merzhanov, S.Yu.Sharivker. In *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. (Eds Y.G.Gogotsi, R.A.Andrievski). Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. P. 205
155. А.Г.Мержанов. *Успехи химии*, **72**, 323 (2003)
156. H.H.Nersisyan, J.H.Lee, C.W.Won. *J. Mater. Res.*, **17**, 2859 (2002)
157. H.Gleiter. In *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures*. (Eds N.Hansen, A.Horsewell, T.Leffers, H.Lilholt). Risø Natl. Laboratory, Roskilde, Denmark, 1981. P. 15
158. R.W.Siegel, H.Hahn. In *Current Trends in Physics of Materials*. (Ed. M.Yussouff). World Sci. Publ., Singapore, 1987. P. 403
159. Е.Н.Яковлев, Г.М.Грязнов, В.И.Сербин, В.Н.Лаповок, Л.И.Трусов, В.Я.Ганелин, Е.В.Капитанов, Н.Б.Кухарь, В.Б.Бегоулев. *Поверхность*, (4), 138 (1983)
160. Р.А.Андреевский. *Порошковое материаловедение*. Металлургия, Москва, 1991
161. M.D.Matthews, A.Pechenik. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1547 (1991)
162. D.-J.Chen, M.J.Mayo. *Nanostruct. Mater.*, **2**, 469 (1992)
163. T.Rabe, R.Wasche. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 357 (1995)
164. V.S.Urbanovich. In *Nanostructured Materials. Science and Technology. Vol. 50. Ser. 3. (NATO ASI Ser.)*. (Eds G.M.Chow, N.I.Noskova). Kluwer Academic, Dordrecht, 1998. P. 405
165. Р.А.Андреевский, В.С.Урбанович. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем. Т. 2. (Сборник научных трудов V Всероссийской конференции)*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2001. С. 118
166. Г.В.Иванов, Н.А.Яворский, Ю.А.Котов, В.И.Давыдович, Г.А.Мельникова. *Докл. АН СССР*, **275**, 873 (1984)
167. В.В.Иванов, С.Н.Паранин, Е.А.Гаврилин, А.В.Петриченко, Ю.А.Котов, С.А.Лебедев, С.М.Чешницкий. *Сверхпроводимость: физ., хим., техн.*, **5**, 1112 (1992)
168. В.В.Иванов, С.Н.Паранин, А.Н.Вихрев, А.А.Ноздрин. *Материаловедение*, (5), 49 (1997)
169. V.V.Ivanov, Yu.A.Kotov, O.M.Samatov, R.Bohme, H.U.Karow, G.Schumacher. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 287 (1995)
170. В.В.Иванов, А.Н.Вихрев, А.А.Ноздрин. *Физика и хим. обраб. матер.*, (3), 67 (1997)
171. Р.А.Андреевский, А.Н.Вихрев, В.В.Иванов, Р.И.Кузнецов, Н.И.Носкова, В.А.Созонова. *Физика металлов и металловедение*, **81** (1), 137 (1996)
172. Р.А.Андреевский, О.М.Гребцова, Е.П.Домашнева, И.А.Киянский, Е.Н.Куркин, В.Е.Перельман, В.И.Синицин, О.Д.Торбова, В.И.Торбов. *Докл. АН*, **331**, 306 (1993)
173. В.В.Иванов, С.Н.Паранин, А.В.Никонов, В.Р.Хрустов, С.В.Добров. В кн. *Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем. (Сборник научных трудов VI Всероссийской конференции)*. МИФИ, Москва, 2003. С. 194
174. О.Л.Хасанов, Э.С.Двилис, Ю.П.Похолков, В.М.Соколов. *Перспективные материалы*, (3), 88 (1999)
175. О.Л.Хасанов, В.М.Соколов, Э.С.Двилис, Ю.П.Похолков. *Перспективные материалы*, (1), 76 (2002)
176. Yu.Bykov, A.Eremeev, V.Flyagin, V.Kaurov, A.Kuftin, A.Luchinin, O.Malygin, I.Plotnikov, V.Zapevalov. *Br. Ceram. Trans.*, **59**, 133 (1995)
177. S.Egorov, A.Eremeev, A.Sorokin, Yu.Bykov, A.Rachkovskii, A.Poduretz. In *Nanoscience and Technology. (Proceedings of the Xth APAM Topical Seminar)*. Novosibirsk, 2003. P. 162
178. S.Herth, H.Rosner, A.A.Rempel, H.-E.Schaefer, R.Wurschum. *Z. Metallkd.*, **94**, 1073 (2003)
179. H.Hoffmann. *Thin Solid Films*, **58**, 223 (1979)
180. Y.Yoshizawa, S.Oguma, K.Yamauchi. *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988)
181. Н.И.Носкова, Н.Ф.Вильданова, А.П.Потапов, А.А.Глазер. *Физика металлов и металловедение*, **73** (2), 102 (1992)
182. A.Inoue, H.M.Kimura, K.Sasamori, T.Masumoto. *Mater. Trans., JIM*, **35**, 85 (1994)
183. Н.А.Смирнова, В.И.Левит, В.П.Пилгогин, Р.И.Кузнецов, М.В.Дегтярев. *Физика металлов и металловедение*, **62**, 566 (1986)
184. R.Z.Valiev, N.A.Krasilnikov, N.K.Tsenev. *Mater. Sci. Eng., A*, **137**, 35 (1991)
185. Р.З.Валиев, А.В.Корзников, Р.Р.Мулюков. *Физика металлов и металловедение*, **73** (4), 70 (1992)
186. V.M.Segal. *Mater. Sci. Eng., A*, **197**, 157 (1995)
187. В.М.Сегал. Автореф. дис. д-ра техн. наук. Физико-техн. ин-т АН БССР, Минск, 1974
188. В.М.Сегал, В.И.Резников, Ф.Е.Дробышевский, В.И.Копылов. *Изв. АН СССР. Сер. Металлы*, (1), 115 (1981)
189. В.М.Сегал, В.И.Резников, В.И.Копылов, Д.А.Павлик, В.Ф.Малышев. *Процессы пластического структурообразования металлов*. Наука и техника, Минск, 1994
190. R.Z.Valiev, A.V.Korznikov, R.R.Mulyukov. *Mater. Sci. Eng., A*, **168**, 141 (1993)
191. Н.А.Ахмадеев, Р.З.Валиев, В.И.Копылов, Р.Р.Мулюков. *Металлы*, (5), 96 (1992)
192. А.А.Ремпель, А.И.Гусев, С.З.Назарова, Р.Р.Мулюков. *Докл. АН*, **347**, 750 (1996)
193. A.Cziraki, I.Geracs, E.Toth-Kadar, I.Bakonyi. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 547 (1995)
194. А.А.Ремпель, А.И.Гусев, Р.Р.Мулюков, Н.М.Амирханов. *Металлофизика и новейшие технологии*, (7), 14 (1996)
195. А.А.Ремпель, А.И.Гусев. *Phys. Status Solidi B*, **196**, 251 (1996)
196. А.А.Ремпель, А.И.Гусев, Р.Р.Мулюков, Н.М.Амирханов. *Nanostruct. Mater.*, **7**, 667 (1996)
197. А.А.Ремпель, А.И.Гусев, С.З.Назарова, Р.Р.Мулюков. *Докл. АН*, **345**, 330 (1995)
198. R.Z.Valiev, R.R.Mulyukov, V.V.Ovchinnikov, V.A.Shabashov. *Scr. Metall. Mater.*, **25**, 2717 (1991)
199. R.Z.Valiev, Ya.D.Vishnyakov, R.R.Mulyukov, G.S.Fainstein. *Phys. Status Solidi A*, **117**, 549 (1990)
200. Kh.Ya.Mulyukov, G.F.Korznikova, R.Z.Valiev. *Phys. Status Solidi A*, **125**, 609 (1991)
201. R.Z.Abdulov, R.Z.Valiev, N.A.Krasilnikov. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1445 (1990)
202. Р.М.Галеев, О.Р.Валиахметов, Г.А.Салищев. *Изв. АН СССР. Сер. Металлы*, (4), 97 (1990)
203. О.Р.Валиахметов, Р.М.Галеев, Г.А.Салищев. *Физика металлов и металловедение*, **70** (10), 204 (1990)
204. А.А.Ремпель, А.И.Гусев, Р.Р.Мулюков. В кн. *Химия твердого тела и новые материалы. Т. 1. Ин-т химии тв. тела УрО РАН*, Екатеринбург, 1996. С. 244
205. А.А.Ремпель, А.И.Гусев, Р.Р.Мулюков. В кн. *Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры*. (Под ред. В.Е.Редькина). КГТУ, Красноярск, 1996. С. 131
206. А.А.Валеева, Б.А.Гижевский, В.П.Пилгогин, А.А.Ремпель. *Физика металлов и металловедение*, **99** (1), 62 (2005)
207. М.М.Мартынюк. *Журн. техн. физики*, **44**, 1262 (1974)
208. Ю.А.Котов, Н.А.Яворский. *Физика и хим. обраб. матер.*, (4), 24 (1978)

209. В.А.Бурцев, Н.В.Калинин, А.В.Лучинский. *Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках*. Энергоатомиздат, Москва, 1990
210. А.П.Ильин, О.Б.Назаренко, Д.В.Тихонов. В кн. *Ультратонкие порошки, наноструктуры, материалы. (Труды второй межрегиональной конференции)*. КГТУ, Красноярск, 1999. С. 31
211. А.П.Ильин. *Физика и хим. обраб. матер.*, (3), 94 (1994)
212. А.П.Ильин. *Физика и хим. обраб. матер.*, (4), 93 (1997)
213. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2001
214. A.I.Gusev, A.A.Rempel, A.J.Magerl. *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 2001
215. A.I.Gusev, A.A.Rempel. *Phys. Status Solidi A*, **163**, 273 (1997)
216. А.И.Гусев. *Успехи физ. наук*, **170**, 3 (2000)
217. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*. Наука, Москва, 1988
218. А.А.Ремпель. *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения*. Наука, Екатеринбург, 1992
219. А.А.Ремпель. *Успехи физ. наук*, **166**, 33 (1996)
220. A.I.Gusev, A.A.Rempel. *Phys. Status Solidi A*, **135**, 15 (1993)
221. T.Athanassiadis, N.Lorenzelli, C.H.de Novion. *Ann. Chim. (Paris)*, **12**, 129 (1987)
222. А.А.Ремпель, А.И.Гусев. *Письма в ЖЭТФ*, **69**, 436 (1999)
223. V.N.Lipatnikov, W.Lengauer, P.Ettmayer, E.Keil, G.Groboth, E.Kny. *J. Alloys Compd.*, **261**, 192 (1997)
224. D.Rafaja, W.Lengauer, P.Ettmayer, V.N.Lipatnikov. *J. Alloys Compd.*, **269**, 60 (1998)
225. А.А.Ремпель, А.И.Гусев, О.В.Макарова, С.З.Назарова. *Перспективные материалы*, (6), 9 (1999)
226. А.И.Гусев, А.А.Тулин, В.Н.Липатников, А.А.Ремпель. *Журн. общ. химии*, **72**, 1067 (2002)
227. R.Würschum, H.-E.Schaefer. In *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. (Eds A.S.Edelstein, R.C.Cammarata). Institute of Physics Publ., Bristol, 1996. P. 277
228. A.A.Rempel, W.Sprengel, K.Blaurock, K.J.Reichle, J.Major, H.-E.Schaefer. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 185501 (2002)
229. А.А.Ремпель, М.Фостер, Г.-Э.Шэфер. *Докл. АН*, **326**, 91 (1992)
230. A.A.Rempel, L.V.Zueva, V.N.Lipatnikov, H.-E.Schaefer. *Phys. Status Solidi A*, **169**, R9 (1998)
231. А.И.Гусев. *Журн. физ. химии*, **74**, 600 (2000)
232. В.Н.Беломестных, Е.П.Теслева. В кн. *Физикохимия ультратонких (нано-) систем. (Сборник научных трудов VI Всероссийской конференции)*. МИФИ, Москва, 2003. С. 200
233. О.Б.Наймарк. *Физика металлов и металловедение*, **84** (4), 5 (1997)
234. E.Kroner. In *Lecture Notes in Physics*. (Eds E.Kroner, K.Kinchgassner). Springer-Verlag, Heidelberg, 1986. P. 281
235. A.Kadiá, D.G.B.Edelen. *A Gauge Theory of Dislocations and Disclinations*. Springer-Verlag, Berlin, 1983
236. T.L.Makarova, B.Sundqvist, R.Höhne, P.Esquínazi, Ya.Kopelevich, P.Schraff, V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina. *Nature (London)*, **413**, 716 (2001)
237. K.Sohlberg, R.E.Tuzun, B.Sumpster, D.W.Noid. *Nanotechnology*, **8**, 103 (1997)
238. L.Delzeit, C.V.Nguyen, R.M.Stevens, J.Han, M.Meyyappan. *Nanotechnology*, **13**, 280 (2002)
239. M.Menon, D.Srivastava. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4453 (1997)
240. J.Li, C.Papadopoulos, J.Xu. *Nature (London)*, **402**, 253 (1999)
241. C.Papadopoulos, A.Rakitin, J.Li, A.S.Vedeneev, J.M.Xu. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3476 (2000)
242. B.Q.Wei, R.Vajtai, Y.Jung, J.Ward, Y.Zhang, G.Ramanath, P.M.Ajayan. *Nature (London)*, **416**, 495 (2002)
243. P.Kral, D.Tomanek. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5373 (1999)
244. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001)
245. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **71**, 203 (2002)
246. В.В.Покропивный. *Порошковая металлургия*, (3–4), 13 (2002)
247. M.Che, C.O.Bennet. *Adv. Catal.*, **36**, 55 (1989)
248. В.И.Бухтияров, М.Г.Слинько. *Успехи химии*, **70**, 167 (2001)
249. V.Ponoc. *Adv. Catal.*, **32**, 149 (1983)
250. Z.Karpinski. *Adv. Catal.*, **37**, 45 (1990)
251. А.Д.Помогайло. *Успехи химии*, **69**, 60 (2000)
252. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
253. Дж.С.Килби. *Успехи физ. наук*, **172**, 1103 (2002)
254. D.L.Klein, R.Roth, A.K.L.Lim, A.P.Alivisatos, P.L.McEuen. *Nature (London)*, **389**, 699 (1997)
255. A.Erbe, C.Weiss, W.Zwenger, R.H.Blick. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 096106 (2001)
256. Г.Кремер. *Успехи физ. наук*, **172**, 1091 (2002)
257. R.Dingle, W.Wiegmann, C.H.Henry. *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 827 (1974)
258. Ж.И.Алферов. *Успехи физ. наук*, **172**, 1072 (2002)
259. A.P.Alivisatos. *Science*, **271**, 933 (1996)
260. K.Morgenstern. *Phys. J.*, **1**, 95 (2002)
261. Ю.П.Першин, Е.Н.Зубарев, В.В.Кондратенко, О.В.Польцева, А.Г.Пономаренко, В.А.Севрюкова, Я.Верхоевев. *Металлофизика и новейшие технологии*, **24**, 795 (2002)
262. J.J.Hauser, H.C.Theuerer, N.R.Werthamer. *Phys. Rev.*, **142**, 118 (1966)
263. B.Y.Jin, J.B.Kettersen. *Adv. Phys.*, **38**, 189 (1989)
264. A.I.Buzdin, A.V.Vedyayev, N.V.Ryshanova. *Europhys. Lett.*, **48**, 686 (1999)
265. L.R.Tagirov. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2058 (1999)
266. Ю.А.Изюмов, Ю.Н.Прошин, М.Г.Хусаинов. *Успехи физ. наук*, **172**, 113 (2002)
267. А.С.Борухович. *Успехи физ. наук*, **169**, 737 (1999)
268. О.Л.Хасанов, Е.С.Двилис, В.М.Соколов, Ю.П.Похолков. В кн. *Физикохимия ультратонких (нано-) систем. (Материалы VI Всероссийской конференции)*. МИФИ, Москва, 2002. С. 194
269. Ю.В.Коленько, П.Е.Мескин, В.А.Муханов, Б.Р.Чурагулов, С.В.Балахонов. *Журн. неорг. химии*, **50**, 1941 (2005)
270. Y.V.Kolen'ko, K.A.Kovnir, A.I.Gavrilov, A.V.Garshev, J.Frantti, O.I.Lebedev, B.R.Churagulov, G.Van Tendeloo, M.Yoshimura. *J. Phys. Chem., B*, **110**, 4030 (2006)
271. J.H.Fendler. *Membrane-mimetic Approach to Advance Materials*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1994

NANOTECHNOLOGIES, THE PROPERTIES AND APPLICATIONS OF NANOSTRUCTURED MATERIALS

A.A.Rempel

*Institute of Solid State Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620041 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374–4495*

The key nanotechnologies used to produce nanostructured metals, alloys, semiconductors and ceramics are considered. The formation mechanisms of nanostructures based on different principles, the assembly principle (bottom-up) and disintegration principle (top-down), are analysed. It is shown that isolated nanoparticles, nanopowders and compact nanomaterials produced by these methods can exhibit different properties. The scope of application of various classes of nanostructured materials are considered and the topicality of creation of nanoindustry is emphasised.

Bibliography — 271 references.

Received 25th October 2006