

В. В. Паньков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ



В. В. Паньков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пособие для студентов химического факультета,
обучающихся по специальности 1-31 05 01
«Химия (по направлениям)»

МИНСК
БГУ
2012

УДК 66.08(075.8)
ББК 35.11я73
П16

Рекомендовано ученым советом
химического факультета
13 сентября 2010 г., протокол № 1

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *И. В. Боднарь*;
доктор химических наук, профессор *Е. М. Рахманько*

Паньков, В. В.

П16 Физико-химические процессы получения твердофазных материалов : пособие для студентов хим. фак., обучающихся по спец. 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)» / В. В. Паньков. — Минск : БГУ, 2012. — 164 с. : ил.
ISBN 978-985-518-647-3.

В пособии рассматриваются современные методы получения и исследования свойств перспективных неорганических функциональных материалов, а также в рамках комплексного подхода к проблеме разработки и создания новых соединений дается физико-химический анализ последовательности процессов синтеза, спекания и механизмов формирования практически важных свойств веществ.

Для студентов химического факультета, обучающихся по специальности 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)».

УДК 66.08(075.8)
ББК 35.11я73

ISBN 978-985-518-647-3

© Паньков В. В., 2012
© БГУ, 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсивное развитие материалов электронной техники обуславливает необходимость изучения процессов их создания. Решение насущных проблем в этой современной области знания открывает перспективы синтеза новых веществ с заданными свойствами.

Цель пособия — ознакомить студентов с последними достижениями в области разработки перспективных функциональных неорганических соединений для современного приборостроения, электротехники, электроники, космонавтики, атомного машиностроения и других наукоемких отраслей промышленности. В пособии, написанном на основе специального курса, читаемого автором на химическом факультете Белорусского государственного университета с 2007 г., излагаются основные вопросы типовой учебной программы для студентов химического факультета специальности 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)».

В предлагаемом издании рассматриваются современные методы синтеза и исследования свойств веществ в целях повышения потенциала их использования в передовых областях неорганического материаловедения. Излагаются сведения о современных материалах фотоники, спинтроники, нанохимии, обосновывается необходимость поиска путей управления структурой и составом для получения необходимых свойств. Примеры и иллюстрации отображают последние достижения физической химии твердого тела в области получения и исследования перспективных материалов.

Пособие адресовано в первую очередь студентам старших курсов и аспирантам. Оно может быть полезным также научным работникам, интересующимся проблемами, связанными с созданием и функционированием веществ и соединений для высоких технологий.

Глава 1

КЛАССИФИКАЦИЯ

ТВЕРДОФАЗНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрим различие между веществом и материалом. Первобытный человек, бросивший в угли костра кусок природного магнетита, быть может, стал первым химиком, осуществившим процесс получения искусственного материала — металлического железа. Это был шаг в направлении нового периода человеческой цивилизации — эпохи железного века.

Материал — это вещество, обладающее свойствами, наличие которых предполагает то или иное его практическое применение. Свойства твердофазных материалов, в отличие от жидкостей и газов, определяются не только химическим составом, но и особенностями их структуры. Чаще всего в попытке «сконструировать» новый материал варьируют составом вещества, однако можно изменять и его структуру (рис. 1.1). В целом путь от вещества к материалу крайне непрост.

С точки зрения химика все материалы было бы естественно разделить на две группы — *природные* и *синтетические*. И те и другие создаются из веществ, которые существуют в природе. Различие в том, что природные материалы используются без переработки (горные породы, природный графит, кварц), а синтетические — являются результатом химического передела природного сырья (бетон, цемент, фарфор). В отличие от природных материалов, число которых относительно невелико, синтетические материалы намного более разнообразны. На сегодняшний день известно свыше 10 млн синтезированных соединений [1].

Именно различия в назначении твердофазных материалов позволили условно разделить их на *конструкционные* и *функциональные* (рис. 1.2).

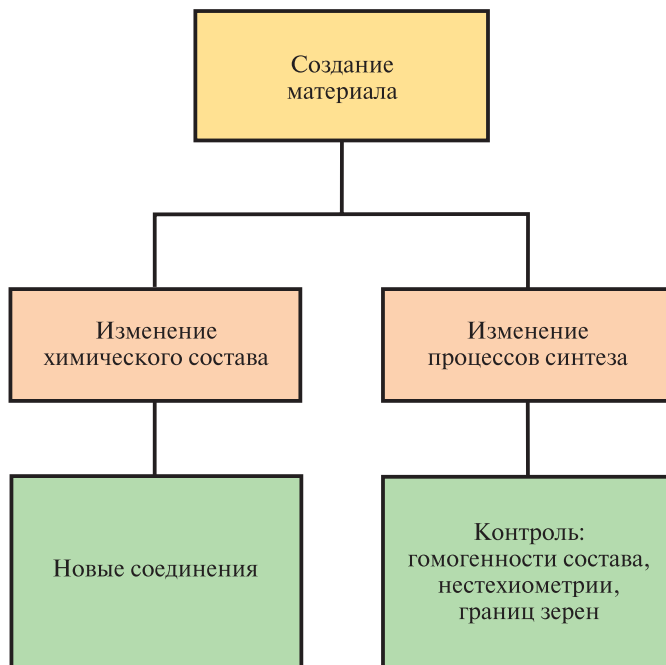


Рис. 1.1. Пути создания новых материалов

Первые используются для сооружения разнообразных конструкций, включая, например, различные строения, трубопроводы, химические реакторы. Механические свойства конструкционных материалов, такие как прочность, износостойкость, упругость, коэффициент термического расширения, наиболее востребованы в промышленности. Что касается функциональных материалов, то они маломасштабны по объему производства и более разнообразны по свойствам (рис. 1.3).

Современные твердофазные материалы исключительно многообразны по составу и охватывают практически все элементы периодической системы. Из простых веществ в качестве материалов используют алюминий, медь, углерод, кремний, германий, титан, никель, ртуть, свинец, серебро, золото, тантал, молибден, платиновые металлы. Многочисленны также материалы на основе бинарных соединений. Самые известные из них – фториды, карбиды, халькогениды и нитриды переходных металлов. Намного обширней еще более сложные по составу

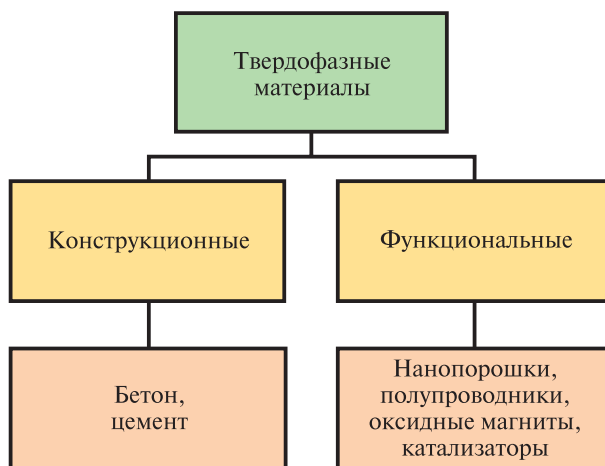


Рис. 1.2. Классификация твердофазных материалов

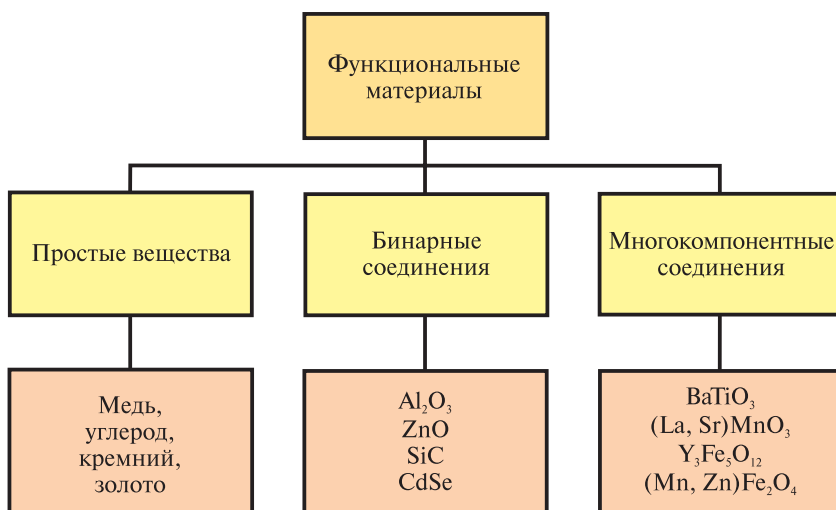


Рис. 1.3. Классификация и примеры функциональных материалов

материалы. В последнее время нередко в химической литературе можно встретить твердофазные композиции, которые содержат в своем составе свыше десятка химических элементов [1].

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ПО СОСТАВУ

Классификация твердофазных материалов по составу включает три группы – металлические, неметаллические и композиционные материалы (рис. 1.4) [2].

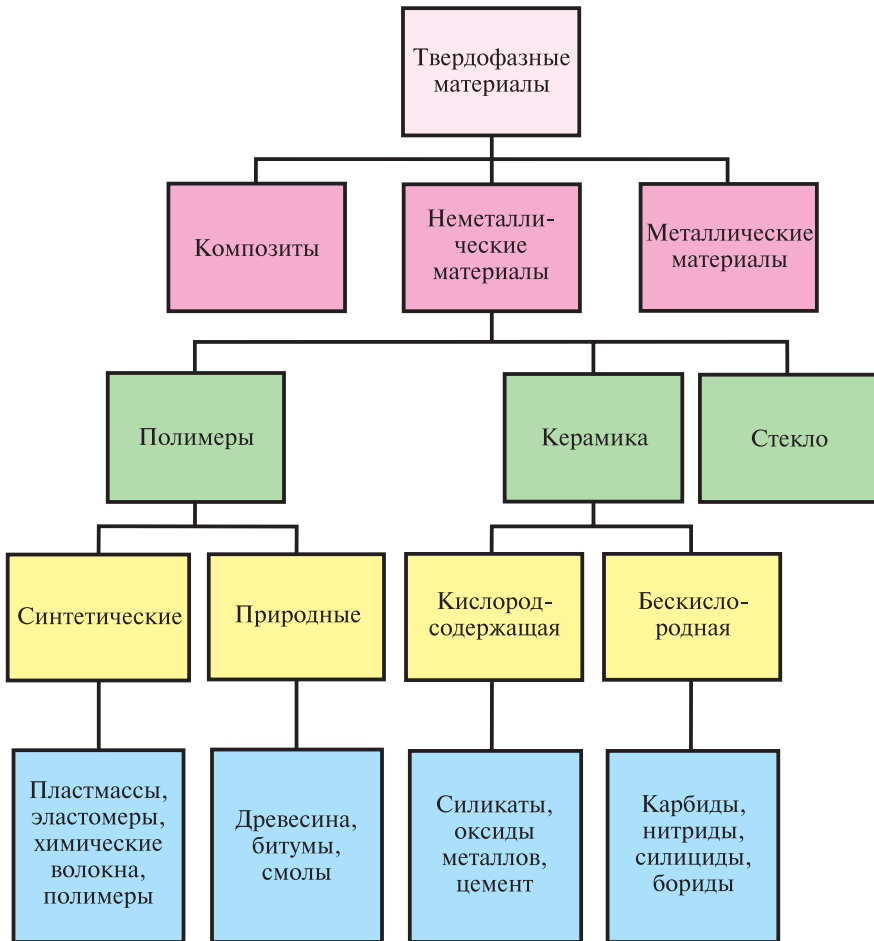


Рис. 1.4. Классификация материалов по составу

Металлические материалы

Металлические материалы, как правило, обладают высокой тепло- и электропроводностью, механической прочностью, вязкостью, упругостью и хорошей пластичностью в сочетании с технологичностью обработки. Отметим, что если металлы и сплавы в ряде случаев и уступают свои позиции неметаллическим материалам, то это связано в первую очередь с их коррозией. Например, каждая шестая домна в России работает, чтобы возместить прямые потери металлов от коррозии.

Среди металлических материалов исключительное положение занимают сплавы на основе железа. Сплавы железа с содержанием углерода до 2 % принято называть *сталью*, а свыше 2 % — *чугуном*. Исключительно важное значение приобрела в настоящее время *порошковая металлургия*. В ее основу положено производство металлических порошков и спеченных из них изделий [1].

Неметаллические материалы

Все многообразие неметаллических материалов принято разделять на две группы — органические и неорганические. В каждой из этих групп можно выделить природные и синтетические материалы. В группе органических материалов и те и другие являются полимерами, т. е. высокомолекулярными соединениями.

Полимеры — твердофазные материалы на основе высокомолекулярных соединений [3]. Полимеры бывают природные и синтетические. Среди природных органических материалов важнейшим является *древесина*. Также к природным материалам органического происхождения, помимо древесины, можно отнести, например, *битумы* и *смолы*, применяемые как антикоррозионные средства. Важнейшими видами синтетических полимерных материалов являются *пластмассы*, *эластомеры*, *химические волокна*, *полимерные покрытия*.

Керамические материалы. Особое место среди неметаллических неорганических материалов занимает *керамика*.

Керамикой называют поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Само слово «керамика» заимствовано из древнегре-

ческого языка (*kéramos* — обожженная глина). Помимо традиционных материалов, изготовленных из глин, к ней стали относить материалы, получаемые из простых и сложных оксидов, карбидов, нитридов и т. д. Керамические материалы делятся как на кислородсодержащие (фарфор, стекло, керамика на основе чистых тугоплавких оксидов алюминия, магния, иттрия, бериллия, керамика сложного состава со специальными свойствами), так и бескислородные (карбиды, нитриды, бориды и силициды, прозрачная керамика на основе халькогенидов цинка и кадмия). Современные виды керамики иногда делят на две группы — конструкционную и функциональную.

Под **конструкционной** понимают керамику, используемую для создания механически стойких конструкций, а под **функциональной** — керамику со специфическими электрическими, магнитными и оптическими функциями.

В настоящее время основными производителями керамики являются США и Япония. США доминируют в области конструкционной керамики, предназначенной в первую очередь для металлообрабатывающих целей, а Япония — в производстве функциональной керамики (основном компоненте электронных устройств) [1].

Среди неорганических материалов важное место занимают силикатные материалы (цементы и бетоны), графитовые материалы (графопласты и графолиты, пироуглерод). *Стекло* известно человеку с V в. до н. э. Для изготовления стекломассы используют кварцевый песок, доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), известняк (CaCO_3), кальцинированную соду (Na_2CO_3), сульфат натрия (Na_2SO_4) и сырье на основе полевого шпата (как источник Al_2O_3). Шихту смешивают и с помощью пневмотранспорта направляют в печи непрерывного действия, в которых поддерживается температура от 1560 до 1680 °С. После завершения варки стекло формуют с одновременным отжигом (рис. 1.5).

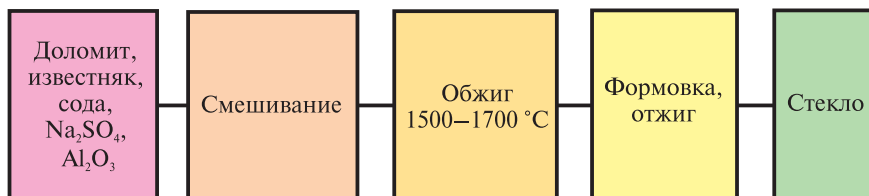


Рис. 1.5. Схема получения стекла

Композиты

Композиционный материал представляет собой гетерогенную систему, состоящую из нескольких фаз [4]. **Композит** — это материал, сочетающий матрицу и наполнитель. Можно считать, что наполнитель армирует матрицу, придавая ей прочность. Одним из первых композитов, сознательно созданных человеком, считается материал, из которого в Вавилоне еще в VI в. до н. э. была построена башня высотой около 100 м. Этот материал состоял из глины с равномерно распределенными в ней волокнами козьей шерсти [1]. К современным композиционным материалам относятся, например, углерод-углеродные композиты, из которых изготавливается защитная обшивка космических кораблей. Такой углерод-углеродный композит состоит из слоев углеродного волокна с аморфным углеродом в качестве связующего, с покрытием из карбида кремния [5].

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ПО СТРУКТУРНОМУ ПРИЗНАКУ

Обычно твердые тела делят на две большие группы — кристаллические и некристаллические (аморфные, или стеклообразные) (рис. 1.6). **Кристаллические материалы** характеризуются наличием дальнего порядка в расположении атомов, ионов или молекул, **аморфные материалы** — отсутствием дальнего порядка.

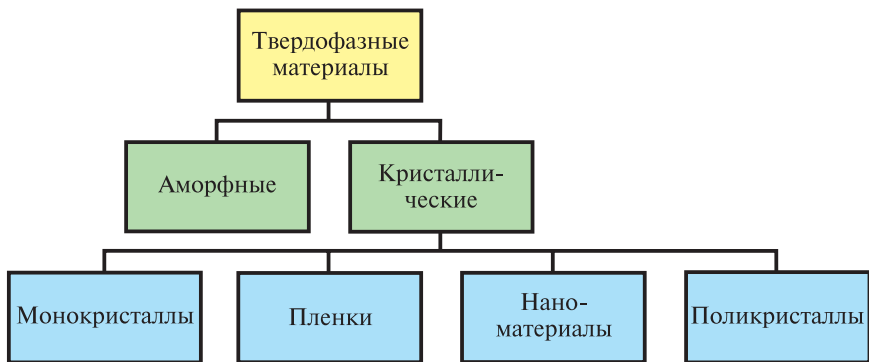


Рис. 1.6. Классификация материалов по структурному признаку

Группа кристаллических материалов является наиболее обширной. Среди них имеет смысл выделить монокристаллы, поликристаллические материалы, кристаллические пленки и наноматериалы. Различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером 1–5 нм, содержащие до 1000 атомов и называемые нанокластерами, или нанокристаллами, и собственно наночастицы с диаметром от 5 до 100 нм, состоящие из 10^3 – 10^6 атомов [1].

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ПО СВОЙСТВАМ И ФУНКЦИЯМ

Материалы с электрическими функциями

Материалы с электрическими функциями исключительно многообразны по свойствам, среди которых в первую очередь выделяют *электропроводность* (рис. 1.7). Электронная проводимость характерна не только для металлов. Известны разновидности керамики, которые по уровню электронной проводимости приближаются к типичным металлам. Наконец, нельзя не упомянуть об *электропроводящих полимерах*, создание которых вызвало настоящую сенсацию, завершившуюся Нобелевской премией по химии. Но не меньшей сенсацией было открытие явления *сверхпроводимости* сначала у металлов (Х. Камерлинг-Оннес, 1911), а затем у керамики на основе оксидов меди, лантана и бария (И. Бернорц, К. Мюллер, 1986) (рис. 1.8). Сверхпроводимость используется для создания эффективных систем передачи энергии на большие расстояния, сверхмощных генераторов, высокоскоростного транспорта на магнитной подушке, мощных магнитных систем, необходимых для термоядерного синтеза, ускорителей элементарных частиц, сверхбыстрых ЭВМ [6].

По уровню электронной проводимости все твердофазные материалы разделяют на три группы – *проводники*, *полупроводники* и *диэлект-*

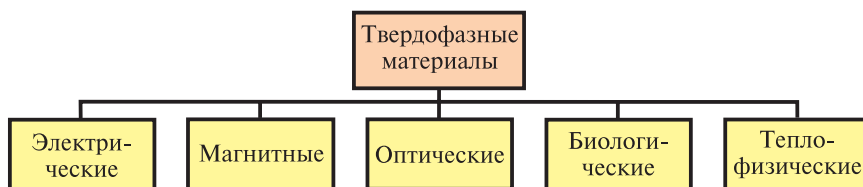


Рис. 1.7. Классификация материалов по свойствам и функциям

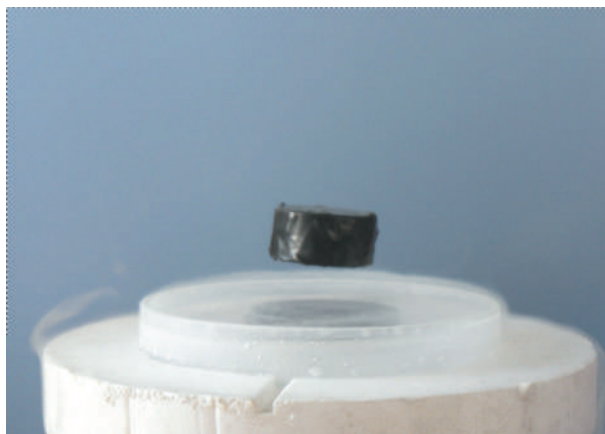


Рис. 1.8. Левитация магнита над сверхпроводником — классический эксперимент, демонстрирующий эффект сверхпроводимости

рики (рис. 1.9). Различия между ними определяются характером химической связи и структурой энергетических зон, возникающих в результате взаимодействия атомов или ионов, составляющих кристаллическую решетку.

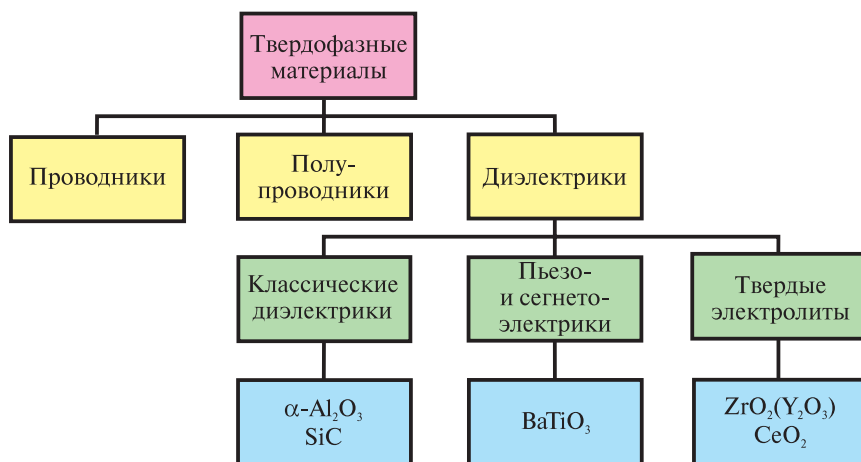


Рис. 1.9. Классификация материалов по уровню электронной проводимости

Среди диэлектриков со специальными свойствами следует выделить три основные группы:

- классические диэлектрики;
- пьезо- и сегнетоэлектрики;
- твердые электролиты.

Важнейшим для электронной техники классическим диэлектриком, несомненно, является оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), этот материал доминирует на мировом рынке. Основная область применения алюмооксидной керамики — подложки интегральных схем. Они представляют собой тонкие пластины, на которых собирают микросхемы. Алюмооксидная керамика характеризуется уникальным сочетанием высокого электросопротивления и теплопроводности. Еще более перспективен в этом отношении карбид кремния, который в будущем, возможно, составит конкуренцию оксиду алюминия.

Среди диэлектриков со специальными свойствами в первую очередь следует выделить *пьезо- и сегнетоэлектрики*.

Пьезоэлектрики поляризуются под влиянием внешних механических воздействий.

Сегнетоэлектрики характеризуются самопроизвольной поляризацией, обусловленной асимметрией в расположении ионов, составляющих кристалл [2]. Сейчас известно свыше 500 сегнетоэлектриков, из которых около половины впервые синтезированы в России. Из числа керамических сегнетоэлектриков наиболее известен титанат бария, имеющий структуру перовскита. Пьезоматериалы нашли широкое применение в качестве электромеханических и электроакустических преобразователей, которые используют:

- в радиотехнических устройствах (фильтры, генераторы, преобразователи акустических и электрических волн, пьезотрансформаторы);
- диагностических приборах (сейсмоприемники, толщинометры, дефектоскопы, датчики измерения давления и вибрации);
- бытовой технике (зажигалки, сигнальные системы ручных часов, телефоны, звукозаписывающие аппараты);
- медицинской и стоматологической практике (в ультразвуковых сверлах с керамическими преобразователями);
- пищевой промышленности (гомогенизаторы молока, масла) [1].

Пожалуй, наиболее перспективной разновидностью материалов с диэлектрическими свойствами являются *твердые электролиты* с высокой ионной подвижностью и соответственно ионной проводимостью (табл. 1.1). В отличие от классических жидких электролитов проводимость многих твердых электролитов униполярна и обусловлена чаще всего разупорядочением одной из подрешеток кристаллов. До последнего времени наибольшее распространение имели электролиты с кислородной проводимостью на основе диоксида циркония.

Таблица 1.1

Состав электролита	Подвижный ион ($T, ^\circ\text{C}$)	Проводимость ($\text{Ом} \cdot \text{м}$) ⁻¹
ZrO ₂ (10 % Y ₂ O ₃)	O ²⁻ (1000)	0,8
CeO ₂ (10 % Gd ₂ O ₃)	O ²⁻ (700)	4
Li _{0,5} Zr _{1,5} Ta _{0,5} P ₃ O ₁₂	Li ⁺ (200)	0,1
Na ₃ Zr ₂ PSi ₂ O ₁₂	Na ⁺ (300)	20
NaAl ₁₁ O ₁₇	Na ⁺ (300)	35
K _{1,4} Fe ₁₁ O ₁₇	K ⁺ (300)	2

Твердые электролиты являются основой топливных элементов [7], в которых происходит превращение химической энергии в электрическую. В простейшем случае (рис. 1.10) такой топливный элемент состоит из стабилизированного диоксида циркония, на внешнюю и внутреннюю поверхность которого нанесены электронпроводящие электроды (платина). Если один из электродов непрерывно омывать кислородом или воздухом, а второй – газообразным топливом, например водородом, метаном и т. д., то между электродами возникнет электродвижущая сила, определяемая соотношением

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'},$$

где P_{O_2}'' и P_{O_2}' – парциальные давления кислорода над электродами. При замыкании цепи происходит непрерывный перенос кислорода че-

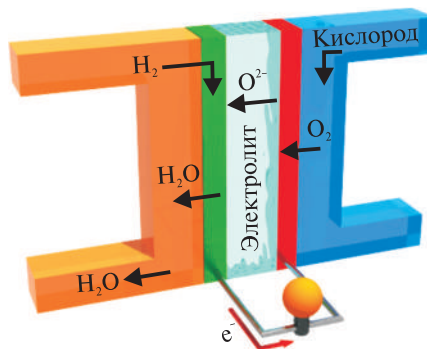
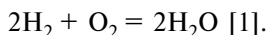


Рис. 1.10. Схематичное изображение топливного элемента

рез электролит от одного электрода к другому с одновременным переносом электронов во внешней цепи, а суммарный потенциалобразующий процесс выражается уравнением



Материалы с магнитными функциями

Природа магнетизма твердых тел заключается во взаимодействии между собой спиновых моментов электронов *ферромагнитных* ионов и атомов кристаллической структуры материалов [8]. Известно, что вещества по характеру взаимодействия с внешним магнитным полем делятся на четыре группы: *диамагнетики*, *парамагнетики*, *ферромагнетики* и *антиферромагнетики*.

Диамагнетики в отсутствие магнитного поля немагнитны. Это вещества, атомы которых не имеют магнитных моментов (все орбитальные оболочки заполнены, нет неспаренных электронов). Вместе с тем если их поместить в магнитное поле, они намагничиваются против его направления, приобретая таким образом незначительную отрицательную намагниченность (рис. 1.11). Примеры диамагнетиков: кварц (SiO_2), CaCO_3 , вода. Человек в магнитном поле — диамагнетик.

Парамагнетики имеют атомы или ионы, которые обладают магнитным моментом за счет неспаренных электронов в частично заполненных орбиталях (рис. 1.12). Однако спиновые моменты электронов атомов или ионов (атомные магнетики) слабо взаимодействуют друг с другом при комнатной температуре и тепловые колебания атомов их дезориентируют. И если убрать магнитное поле, намагниченность парамагнетика

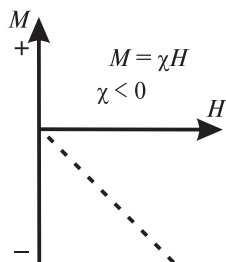


Рис. 1.11. Зависимость намагниченности M от напряженности магнитного поля H для диамагнетика:

χ — магнитная восприимчивость

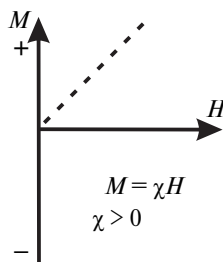


Рис. 1.12. Зависимость намагниченности M от напряженности магнитного поля H для парамагнетика:

χ — магнитная восприимчивость

будет равна нулю. Некоторые примеры парамагнетиков: глины, силикаты, карбонаты, сульфиды.

У **ферромагнетиков** магнитные моменты атомов (ионов), принадлежащих к различным *магнитным подрешеткам*, сильно взаимодействуют, что приводит к их ориентации параллельно друг другу (рис. 1.13, б). В конечном итоге такой материал обладает большой намагниченностью даже в отсутствие магнитного поля. Железо, никель, кобальт и многие их сплавы являются типичными ферромагнитными материалами.

Магнитная подрешетка — это подсистема, находящаяся в кристаллической решетке с одинаковым расположением магнитных ионов (атомов) (рис. 1.14).

У **антиферромагнетиков** магнитные моменты атомов (ионов) также сильно взаимодействуют друг с другом, однако они ориентируются антипараллельно (рис. 1.13, в). В случае если магнитные моменты подрешеток полностью компенсируют друг друга, вещество является *скомпенсированным антиферромагнетиком* (пример — оксид марганца MnO).

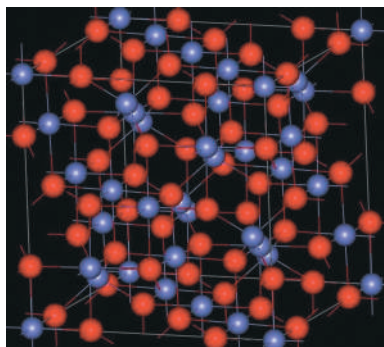


Рис. 1.14. Кристаллическая структура магнетита (Fe_3O_4): красные сферы — ионы кислорода; синие — ионы железа

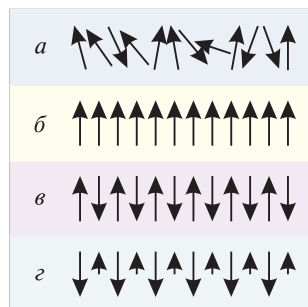


Рис. 1.13. Направления спиновых магнитных моментов электронов в различных материалах: а — парамагнитном; б — ферромагнитном; в — антиферромагнитном; г — ферримагнитном

Наибольший интерес представляют *некомпенсированные антиферромагнетики (ферримагнетики)*. Среди них выделяются *ферриты*, основным компонентом которых является оксид железа ($MeFe_2O_4$, $Me = Ni, Zn, Co$). Исторически (а на промышленную арену ферриты вышли более полувека назад) ферриты были разработаны как альтернатива металлическим магнитам в связи с необходимостью снижения потерь энергии на перемагничивание. Такая замена возможна благодаря высокому электрическому сопротивлению многих ферритов. Высокое сопротивление приводит к значительному сниже-

нию вихревых токов и к уменьшению связанных с ними электромагнитных потерь, поскольку последние обратно пропорциональны электропроводности материала [1].

Направление спиновых моментов электронов ферромагнитных атомов или ионов магнетиков указано стрелками на рис. 1.13. В ферромагнитном материале (б) взаимодействие выстраивает магнитные моменты различных подрешеток параллельно друг другу. В антиферромагнитном материале (в) эти магнитные моменты ориентированы антипараллельно и там нет суммарного магнитного момента. Ферримагнитные материалы (г) характеризуются также антипараллельной ориентацией. Однако магнитные моменты, направленные в одну из сторон, оказываются несколько сильнее, нежели моменты, направленные противоположно. Это приводит в итоге к некоторой намагниченности вещества.

Все магнитные материалы можно условно разделить на *магнитомягкие* и *магнитожесткие* (постоянные магниты) (рис. 1.15). Магнитные свойства и области применения материала определяются в первую очередь характером *кривой намагниченности*.

Кривая намагниченности представляет зависимость *магнитной индукции* (B) от величины *напряженности магнитного поля* (H) [9].

Эта зависимость имеет гистерезисный характер и называется *петлей гистерезиса* (рис. 1.16). Увеличение напряженности магнитного поля приводит к выстраиванию всех имеющихся в теле магнитных доменов в одном параллельном полю направлении (рис. 1.17). Материал намагничивается до насыщения (см. рис. 1.16, кривая OA). При уменьшении магнитного поля падение магнитной индукции B происходит не по первоначальной кривой намагничивания OA , а по кривой AC со значительно меньшей скоростью. Когда поле становится равным нулю, намагниченность частично сохраняется. Соответствующая ей индукция, равная B_r , называется *остаточной магнитной индукцией*, или *остаточным магнетизмом*. Для снижения индукции до нуля необходимо приложить противоположно направленное поле напряженностью H_c . Вели-

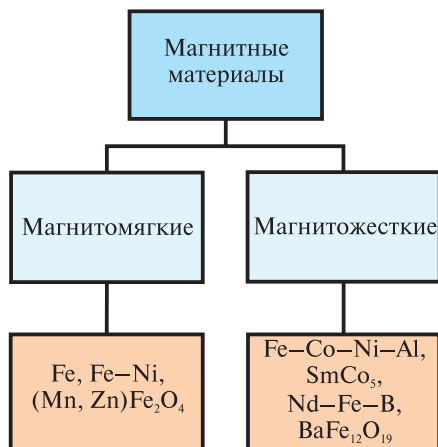


Рис. 1.15. Классификация магнитных материалов

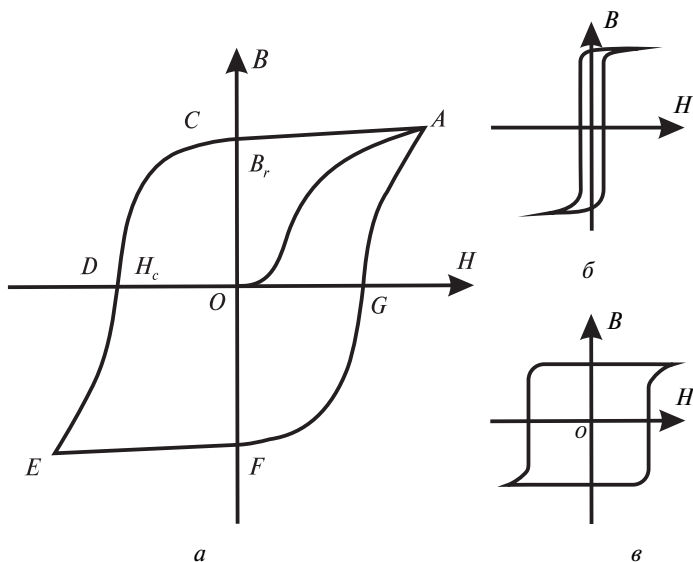


Рис. 1.16. Петли гистерезиса ферромагнитных материалов:
 а – зависимость индукции (B) от напряженности поля (H);
 б – магнитомягкий ферромагнетик с узкой петлей;
 в – магнитожесткий ферромагнетик с квадратной петлей

чина H_c называется *коэрцитивной силой*. При возрастании напряженности отрицательного поля индукция изменяется по кривой CDE до насыщения противоположного знака. Если теперь уменьшать отрицательное поле, а затем увеличивать положительное, то изменение индукции будет следовать кривой $EFGA$, которая симметрична $ACDE$.

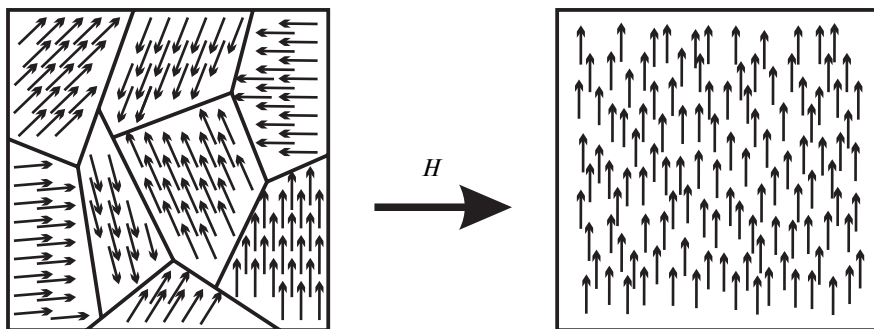


Рис. 1.17. Изменение ориентации магнитных доменов с увеличением напряженности магнитного поля H

Магнитомягкие материалы предназначены для усиления полей — они должны быстро реагировать на приложение поля и создавать поле большой величины. Следовательно, магнитомягкие материалы должны обладать высокой намагниченностью насыщения и узкой петлей гистерезиса с малой коэрцитивной силой. Магнитомягкие материалы — это, например, высокочистое железо, сплавы Fe—Ni (пермаллой), марганец-цинковые и никель-цинковые ферриты со структурой шпинели. Они используются для создания сердечников трансформаторов, генераторов и головок магнитной записи.

Магнитожесткие материалы характеризуются высоким остаточным намагничиванием (B_r) и большой коэрцитивной силой (H_c), а следовательно и большой магнитной энергией $(BH)_{\max}$. Среди магнитожестких фигурируют разнообразные сплавы — SmCo_5 , Nd—Fe—B , а также никель-кобальтовые ферриты со структурой шпинели или гексаферриты бария и стронция со структурой магнетоплюмбита [1].

Материалы с оптическими функциями

Среди разнообразных материалов с оптическими функциями в последнее время наибольший интерес вызывают *светоизлучающие материалы* и материалы для *фотоники* [10].

Светоизлучающие материалы основаны на использовании явления **люминесценции**, т. е. излучения света веществом после поглощения энергии.

Огромный интерес представляют *светоизлучающие диоды*, с которыми связывают предстоящий прорыв в технологии света (рис. 1.18). В этом случае используются широкозонные полупроводники типа AlGaAs (красный цвет), AlGaInP (красный и желтый цвета), InGaN (голубой и зеленый цвета). Сочетание дополняющих друг друга материалов позволяет создать мощный источник белого света. Светоизлучающие диоды имеют несомненные преимущества, в



Рис. 1.18. Светоизлучающие диоды

том числе низкие энергетические потери и высокую эффективность светоотдачи ($> 50\%$). Они не подвержены эффекту старения и, как следствие, продолжительность их жизни почти на два порядка (10^5 ч) превышает обычные лампы накаливания [1].

Фотонные кристаллы. Бурный прогресс в микроэлектронике сталкивается с проблемой ограничений быстродействия полупроводниковых устройств. В связи с этим все большее число исследований посвящается разработке альтернативных в полупроводниковой электронике областей, таких как *спинтроника* и *фотоника*. В отличие от электроники, в которой генерация, передача, прием и обработка сигналов осуществляется электронами, в фотонике те же операции выполняются *фотонами*. Иначе говоря, нужны материалы, позволяющие манипулировать с фотонами, как это сейчас делают с электронами.

Фотонные кристаллы — это пространственно упорядоченные системы со строго периодическим изменением диэлектрической проницаемости (т. е. изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом — 400–700 нм и ближнем инфракрасном диапазонах — 1–1,5 мкм) (рис. 1.19).

Указанная периодичность по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке обуславливает возникновение *фотонной запрещенной зоны*.

Фотонная запрещенная зона — это спектральная область, в пределах которой распространение света в фотонном кристалле подавлено во всех направлениях.

Будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла (рис. 1.20).

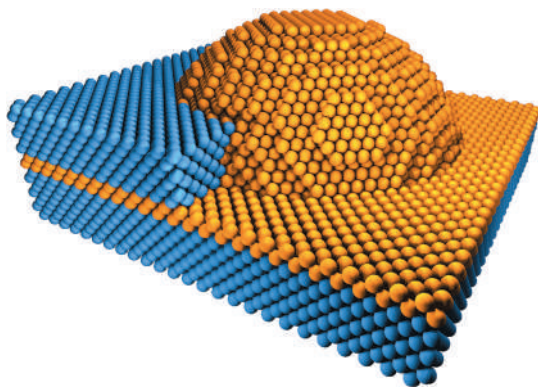


Рис. 1.19. Фотонный кристалл

На основе фотонных кристаллов появляются лазеры для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, а также будут созданы оптические волокна с низким коэффициентом затухания. Разработка этого направления началась в середине 1980-х гг. и очень быстро стала общепринятой для многих ведущих лабораторий мира. В настоящее время число публикаций по проблеме фотонных кристаллов ежегодно удваивается. Пример фотонных кристаллов — это опалы, образованные моносферными коллоидными микросферами $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, диаметром 150–900 нм, упакованными в кубическую гранецентрированную решетку.

Фотонные кристаллы получают методами самосборки и самоорганизации коллоидных частиц. В настоящее время различными исследователями предложен целый ряд методов сборки фотонных кристаллов из коллоидных микрочастиц. Это естественная седиментация, центрифугирование, электрофорез, упорядочение частиц на равномерно вращающейся подложке под действием центробежных сил и ряд других методов.

Практическое использование фотонных кристаллов должно привести к значительному повышению эффективности светодиодов и лазеров, созданию новых типов световых волноводов, оптических переключателей и фильтров с перспективой создания устройств цифровой вычислительной техники на основе фотонных элементов.

Материалы с биологическими функциями

В настоящее время рынок материалов с биологическими функциями сравнительно скромен (около 1 млрд долл. в год), однако прогнозируемый прирост составляет до 20 % в год.

Можно привести пример, касающийся всех. С возрастом, как известно, все органы человека начинают стареть, но удивительно, что это касается, в первую очередь, костной ткани, объем которой уменьшается, а пористость и хрупкость резко возрастают. Еще более удивительно, что этот процесс начинается уже в 30-летнем возрасте, но резко ускоряется после 60 лет. Спасение видится только в использовании протезов-имплантатов. Металлические костные протезы редко служат более двадца-

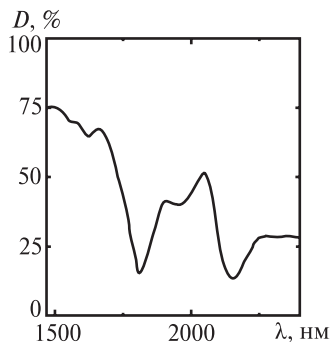


Рис. 1.20. Оптический спектр фотонного кристалла

ти лет, поэтому они малопригодны для молодых людей. Тут-то на смену и приходят биоактивные имплантаты из керамики или стеклокерамики сложного состава. Это гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, состав которого близок к составу костной ткани [9].

Практические задачи для материалов с биологическими функциями:

- создание средств против остеопороза и носителей лекарств на основе наногидроксилapatита;
- создание магнитных «наножидкостей» на основе магнитных материалов для направленной транспортировки лекарственных веществ в организме при помощи магнитного поля;
- разработка средств лечения опухолевых заболеваний путем соностимулированного угнетения развития и уничтожения дефектных клеток ультрадисперсными веществами; поиск веществ, селективно кристаллизующихся и накапливающихся в раковых клетках. Есть экспериментальные основания считать, что раковые клетки, накопившие достаточное количество наночастиц некоторых фталоцианидов, можно уничтожить слабым акустическим полем, безвредным для здоровых клеток.

В современной технике одинаково важны теплопроводящие и теплоизолирующие материалы, причем при решении каждой конкретной задачи, будь то постройка доменной печи или атомной электростанции, необходимы материалы с оптимальным сочетанием температуры плавления, теплоемкости, теплопроводности и коэффициента расширения.

Представленная классификация материалов по свойствам является далеко не полной и, строго говоря, должна быть дополнена материалами со специальными механическими и ядерными свойствами. Самостоятельный интерес представляют недавно созданные барьерные и разрабатываемые сейчас термоэлектрические и фотоэлектрические материалы. Не менее важны полифункциональные материалы с гибридными магнитными, электрическими и оптическими свойствами. Многофункциональность керамики можно иллюстрировать примером оксида алюминия, который, благодаря уникальным термическим и химическим свойствам, служит для изготовления деталей двигателей внутреннего сгорания, высокотемпературных турбин, кислотоустойчивых покрытий химических реакторов и обладает уникальными биозащитными, механическими, оптическими и электрическими свойствами [1].

Глава 2

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ

При получении твердофазных материалов очень часто первой стадией является синтез порошков. Характеристиками порошков для керамики являются заданный химический, фазовый и гранулометрический состав, однородность по размерам, активность. Кроме того, большое значение имеют физико-химическое состояние поверхности частиц, дефектность кристаллической решетки, процентное соотношение полиморфных модификаций.

Для поддержания приемлемой скорости реакции в большинстве случаев требуется подведение энергии к реакционной системе, даже если реакция экзотермична. Скорость поступления энергии (поток энергии) в зону реакции позволяет разделить методы синтеза порошков следующим образом.

Равновесные (точнее, *квазиравновесные*) **методы** отличаются небольшими по величине энергетическими потоками и продолжительным временем синтеза. Характерным примером может служить рост монокристалла из раствора.

Неравновесные методы характеризуются значительными энергопотоками и малыми временами синтеза.

В качестве примера можно привести синтез в ударной волне в результате взрыва (время синтеза порядка 10^{-5} с, мощность, подводимая за счет детонации, порядка 10^7 Вт/см²), а также синтез, инициируемый вспышками пикосекундного лазера (время импульса порядка 10^{-12} с и мощность свыше 10^9 Вт/см²).

Более интенсивному протеканию реакции будет способствовать очень тонкое измельчение и хорошее смешивание (гомогенизация) исходных реагентов. В этом случае диффузионные пути реагирующих атомов становятся короче.

Различают физические и химические методы гомогенизации (рис. 2.1).

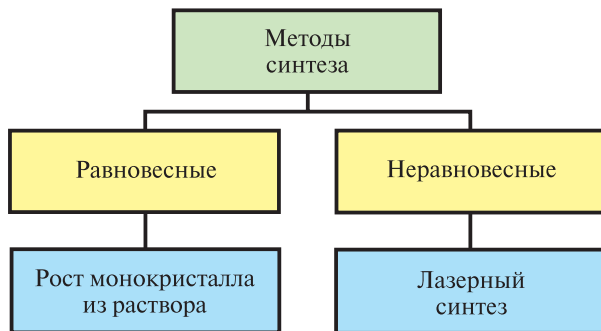


Рис. 2.1. Классификация методов синтеза

К **физическим методам гомогенизации** относят различные варианты механического перемешивания и измельчения (предельный размер частиц реагента в этом случае составляет 0,1 мкм); к **химическим** — методы, позволяющие однородно смешивать вещества на уровне, близком к атомарному.

2.1. СИНТЕЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ИСХОДНОЙ СМЕСИ

Керамический метод синтеза

Керамический метод синтеза — едва ли не самый распространенный и простой синтетический прием, история его применения насчитывает века. В общих чертах схема керамического синтеза представлена на рис. 2.2.

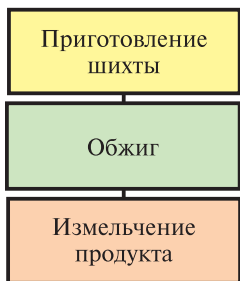


Рис. 2.2. Схема керамического метода синтеза

В качестве реагентов обычно используют оксиды металлов, соли. Исходную смесь реагентов, называемую *шихтой*, готовят взвешиванием стехиометрических количеств реагентов. Отсюда вытекает один из критериев их выбора — реагенты должны обладать вполне определенным составом (иметь весовую форму). По этой причине использование, скажем, кристаллогидратов нежелательно. Аппараты

для смешивания и измельчения мы рассмотрим позднее. Обжиг проводят в разнообразных по конструкции печах. Управление синтезом сводится к рациональному выбору температуры, времени и атмосферы обжига, а также к введению специальных добавок. Обычно это делают на основе данных о термодинамике и кинетике твердофазных реакций, протекающих в шихте. Естественное желание получить чистый продукт за один обжиг, как правило, реализуется в считанном числе случаев или же требует применения очень высоких температур. По этой причине операции «обжиг — помол» повторяют многократно, «скалывая» с поверхности реагентов тормозящий реакцию слой продукта.

В отсутствие термодинамических и кинетических данных относительно целевой твердофазной реакции разумную оценку температуры синтеза можно получить, используя эмпирическое *правило Таммана*:

$$T_{\text{реакции}} \geq (2/3 \dots 3/4)T_{\text{пл}},$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления продукта или наиболее тугоплавкого реагента.

Оценку времени синтеза (τ) проводят исходя из размера частиц реагентов (x) и коэффициента диффузии (D) наиболее медленного иона, как правило многозарядного, по формуле:

$$\tau = x^2/D.$$

К недостаткам керамического синтеза следует отнести его длительность и необходимость воздействия высокой температурой, что предопределяет существенные энергозатраты, загрязнение реакционной смеси материалом измельчаемых тел. Имеет место и недостаточная химическая однородность конечного продукта, вызванная неполнотой протекания реакции [1, 11].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

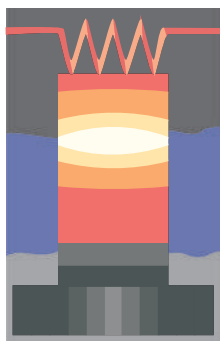
Получение ряда материалов (например, многих огнеупорных композитов на основе оксидных, боридных, карбидных или нитридных фаз — TiC , Si_3N_4 , TiN , BN , TiB_2 , ZrC , Al_2O_3 , MgO и др.) в виде плотных компактных объектов требует чрезвычайно высоких температур (2000–3500 °C), поэтому проведение их спекания нагреванием в электропечах либо довольно сложно, либо невозможно. В то же время для синтеза многих подобных композитов могут быть использованы экзотермические реакции, выделяющаяся теплота которых (при проведении процесса в режи-

ме, близком к адиабатическому) достаточна для разогрева реакционной зоны и спекания продуктов реакции [12].

Идея метода состоит в том, чтобы использовать теплоту экзотермической твердофазной реакции для поддержания самой реакции. С этой целью производят локальное термическое инициирование скомпактированной шихты. Обычно для этого нагревают током нить, вставленную в шихту, или воздействуют на шихту лучом лазера. В месте инициирования протекает реакция, а выделяющееся в данном случае тепло вызывает реакцию в соседних участках шихты (рис. 2.3). В ряде случаев такой процесс развивается стационарно, т. е. по образцу проходит узкая высокотемпературная зона (зона горения), в которой собственно и развивается целевая реакция. Явление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) открыто А. Г. Мержановым с сотрудниками в середине 60-х гг. XX в. Основные характеристики СВС-процесса представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Параметры СВС-синтеза	
Скорость горения	0,1–20 см/с
Температура горения	2000–4000 К
Скорость нагрева вещества	10^3 – 10^6 К/с
Время зажигания	0,2–1,5 с
Температура зажигания	800–1200 К



а

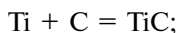


б

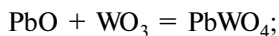
Рис. 2.3. Схема проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (а); распространение реальной волны горения (б)

СВС-процессы включают в себя химические реакции различных типов:

- синтез из элементов:



- синтез из соединений:



- термическое разложение сложных соединений:



Возможность протекания СВС-реакции в стационарном режиме спокойного горения определяет эмпирическое правило, согласно которому энтальпия реакции должна быть порядка 300 кДж/моль [1].

К *достоинствам метода* СВС следует отнести его экономичность (затраты на инициирование реакции значительно меньше энергии, необходимой для проведения длительного высокотемпературного отжига при керамическом синтезе), а также простоту технического оформления и самого процесса горения.

Однако последнее обуславливает и явные *недостатки*:

- быстрой волной горения трудно управлять;
- за время прохождения волны целевая реакция часто не успевает завершиться.

Синтез с использованием микроволнового нагрева

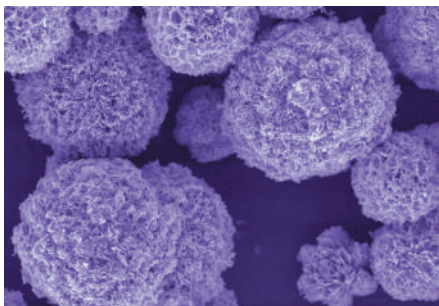
Метод основан на нагревании исходной шихты электромагнитным излучением микроволнового (СВЧ) диапазона. Приводящее к нагреванию вещества поглощение СВЧ-излучения может происходить по двум основным механизмам:

- вследствие переходов между энергетическими состояниями твердого тела;
- вследствие рассеяния энергии подвижными носителями электрического заряда.

По этой причине для синтеза твердофазных материалов с использованием СВЧ-нагрева в качестве исходных реагентов выбирают вещества с полупроводниковым или ионным типом проводимости либо соли, содержащие сольватные группы (как правило, воду). Нахождение при микроволновом нагреве источников тепла внутри реакционной смеси во многих случаях позволяет существенно сократить время протекания



a



б

Рис. 2.4. Печь для микроволнового синтеза (*a*);
нанопорошок оксида цинка, полученный микроволновым синтезом (*б*)

реакции и энергоемкость процесса [1]. Данный метод синтеза бурно развивается в последние годы. Для его проведения используется как специальная аппаратура, так и бытовые СВЧ-печи (рис. 2.4).

Синтез с использованием ударного сжатия при взрыве

Основной чертой ударного сжатия в результате детонации взрывчатого вещества является крайне малая продолжительность его действия. В момент прохождения ударной волны шихта подвергается действию высоких импульсных давлений (от 10 кбар до 10 Мбар) и температур (от нескольких сотен до десятков тысяч градусов). При этом наблюдается целый спектр изменений реальной структуры твердого тела (накопление дислокаций и точечных дефектов, пластические деформации и хрупкое разрушение, рекристаллизация и т. д.). Накопление дефектов при ударном нагружении приводит к понижению валентности некоторых элементов в химическом соединении. По этой причине иногда говорят, что взрывная волна обладает *восстановительными свойствами*. Вопрос о том, когда именно протекает химическая реакция, в момент прохождения ударной волны или в процессе остывания разгруженного тела, остается открытым. Несмотря на свою «экзотичность», синтез взрывом экономически оправдан. В промышленных масштабах метод используется для синтеза алмазного абразивного материала из графита. Полученный в результате взрывного синтеза ультрадисперсный алмазный порошок состоит из частиц размером 2–20 нм [1, 13].

Метод термовибропомола

Метод термовибропомола предполагает совмещение операций смешивания, предварительного обжига и помола при обработке исходной шихты в вибромельнице, нагретой до 400–650 °С. При этом высокая степень превращения обеспечивается путем локального повышения температуры (возможно, до 1000 °С) и давления на контактных участках при соударениях вибрирующих шаров.

Метод упаривания с термическим разложением солей

Метод упаривания с термическим разложением заключается в том, что к твердой смеси солей добавляют небольшое количество воды и нагревают при перемешивании. В начале термообработки (60–70 °С) соли расплавляются в кристаллизационной и добавленной воде. При 100–120 °С происходит кипение с удалением растворителя, а в интервале до 300 °С обычно происходит затвердевание смеси. Дальнейшее разложение солей с взаимодействием между собой образующихся сложных оксидов происходит при 950–1100 °С (рис. 2.5). Здесь имеются довольно серьезные требования по коррозионной стойкости материалов реакторов, в которых осуществляется обработка смесей, из-за наличия очень агрессивных расплавов [2].



Рис. 2.5. Схема метода упаривания с термическим разложением солей

Метод двухстадийного введения компонентов

Сущность метода двухстадийного введения одного из компонентов заключается в том, что при смешивании, например оксидов, один из них берется с недостатком. На стадии второго помола после синтеза перед спеканием недостающее количество оксида вводится в приготовленную шихту. Называют эту операцию «дошихтовкой». Оказалось, что двухстадийный синтез позволяет управлять микроструктурой изделий и получать свойства, значительно превосходящие свойства материалов,

изготавливаемых по традиционной керамической технологии. Кроме того, он является достаточно технологичным, не требующим уникального оборудования способом управления параметрами микроструктуры.

2.2. СИНТЕЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ИСХОДНОЙ СМЕСИ

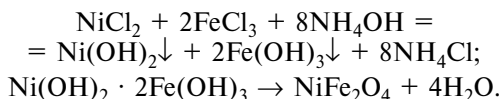
В основе синтезов, использующих приемы так называемой химической гомогенизации, лежит идея получения *прекурсора (предшественника)*.

Прекурсором в данном случае называют химическое образование (обычно солевой твердый раствор, комплексную соль или гидроксо-комплекс), в котором атомы основных компонентов расположены в необходимой близости друг к другу [14].

Синтез с образованием прекурсора позволяет снять диффузионные затруднения и перевести реакцию в кинетическую область, что заметно ускоряет процесс. Очевидно, это снижает и температуру проведения реакции.

Метод соосаждения солевых смесей

Наиболее простым методом, позволяющим получить высокооднородные солевые смеси, является соосаждение нерастворимых соединений из растворов. В данном методе катионы соответствующих металлов соосаждаются обычно из водной среды, как правило, в виде гидроксидов, карбонатов, оксалатов, формиатов или цитратов. Далее эти вещества нагреваются при соответствующих температурах для получения конечного продукта, например:

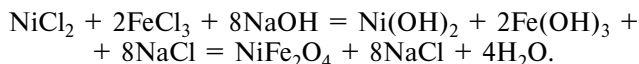


Для достижения высокой дисперсности частиц осадка скорость осаждения должна быть достаточно высока, т. е. раствор должен получиться сильно пересыщенным. Это достигается смешением концентрированных растворов исходных компонентов с раствором, содержащим ион-осадитель. Очевидно, что этот ион (как правило, удаляющийся в газовую фазу при последующем нагревании) должен образовывать практически

нерастворимые соли со всеми ионами, содержащими атомы элементов, входящих в целевой продукт. Величины произведений растворимости осаждаемых гидроксидов и солей, как правило, различаются на несколько порядков. Поэтому необходимая для получения однородных смесей одновременность осаждения может быть достигнута только при добавлении малых порций исходного раствора к избытку концентрированного раствора осадителя. Желательно, чтобы осадитель присутствовал в растворе в химической форме, полностью переходящей в газовую фазу при нагревании (например, в виде аммонийных солей). В противном случае необходима дополнительная стадия отмывки осадка от избытка осадителя. Соосаждение катионов может также проводиться с использованием оксалат-иона в виде $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Широкое распространение имеет метод соосаждения средних карбонатов и несколько меньшее распространение — гидроксидов из-за необходимости во многих случаях последующего тщательного отмывания осадка.

Модифицированный метод соосаждения

В данном методе после проведения соосаждения из растворов, например хлоридов, образовавшаяся суспензия не фильтруется, а обезвоживается, допустим, распылительной сушкой. Далее твердофазная смесь обжигается до образования продукта, который получается при распределении в матрице так называемого инертного компонента, например NaCl , в случае проведения соосаждения по схеме:



В ходе обжига NaCl препятствует спеканию и росту частиц продукта, делая его мелкодисперсным. После обжига «инертный компонент» — NaCl — отмывается.

Золь-гель метод

Золь-гель процесс включает в себя образование из растворов солей концентрированного *золя* (коллоидный раствор). Он состоит из оксидов или гидроксидов. Далее следует превращение золя в полутвердый *гель* при удалении растворителя. Для получения конечного продукта необходимо нагреть дегидратированный гель при соответствующей температуре [11].

Данный метод направлен на получение высокодисперсного однородного продукта при невысоких температурах синтеза. Таким способом часто получают метастабильные фазы (например, силикаты $\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2$), а также соединения, неустойчивые в условиях высокотемпературного керамического синтеза (например, LiAl_3O_8). Метод особенно эффективен для введения и равномерного распределения легирующей добавки на стадии синтеза. Есть несколько вариантов золь-гель процесса, упомянем здесь гидролиз алкоколятов металлов (*алкоксотехнология*) и цитратный метод (*метод Печини*). Если в состав целевого продукта входит кремний, то в качестве гелеобразователя чаще всего используют тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС). В зависимости от pH раствора при его гидролизе получают коллоидные частицы различной морфологии.

Рассмотрим предложенный М. П. Печини метод гелеобразования, который обладает высокой степенью универсальности и позволяет получать различные типы оксидных материалов. В основе метода лежат следующие свойства α -гидроксокарбоновых кислот:

- способность образовывать *хелатные комплексы* со многими катионами;
- вступать в *реакцию поликонденсации (этерификации)* с многоатомными спиртами.

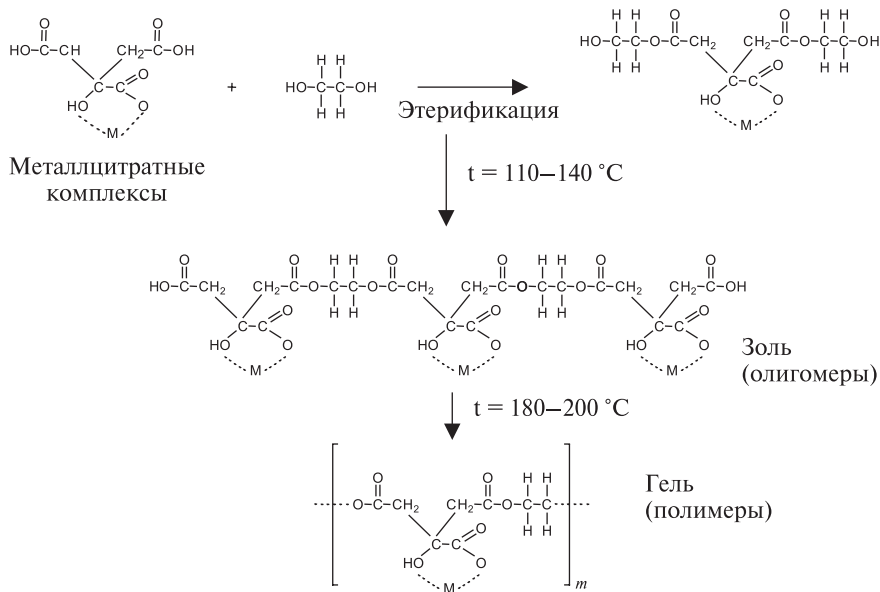


Рис. 2.6. Схема получения порошков по методу Печини

Чаще всего при этом используются лимонная кислота и этиленгликоль – $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$. Последовательность происходящих в ходе синтеза реакций для этого случая представлена на схеме (рис. 2.6). Образование хелатных комплексов происходит при $\text{pH} \sim 7$ (требуемое значение достигается обычно добавлением водного раствора NH_3). Реакция этерификации начинается при температуре немногим выше 100°C , а заканчивается с образованием полимерного геля при температуре около 200°C . Дальнейший термолиз геля может приводить как к получению мелкодисперсной однородной смеси оксидов (или карбонатов), так и к получению мелкодисперсной формы конечного продукта синтеза [14].

К основным *недостаткам метода* следует отнести неудобство при получении больших количеств вещества. Кроме того, загрязнение продукта углеродсодержащими солями, главным образом карбонатами, в некоторых случаях бывает критичным.

Метод распылительной сушки

Данный метод предполагает распыление исходного раствора солей из форсунки в поток горячего газа. При достаточно малых размерах капль распыляемого раствора и сравнительно высокой температуре газа происходит практически мгновенное испарение растворителя с образованием солевой (или оксидной – в зависимости от температуры газового потока) смеси в форме сфер микронных размеров. В зависимости от температуры в реакторе могут протекать процессы удаления раство-

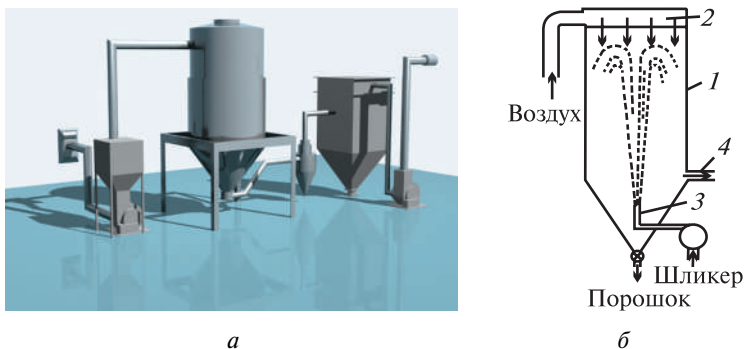


Рис. 2.7. Распылительная сушилka (a) и схема ее работы (б):

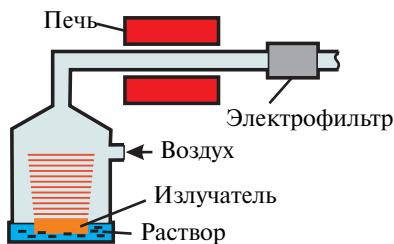
- 1 – камера сушилки; 2 – устройство для подачи горячего воздуха; 3 – распылительное устройство;
- 4 – устройство для улавливания пылеобразующих продуктов

рителя, разложения солей, а также частичного синтеза сложнооксидных продуктов.

Сушку осуществляют путем подачи в распылительные реакторы растворов исходных солей с противоточным или попутным нагревом их горячим воздухом (рис. 2.7). Здесь имеется также определенная опасность нарушения гомогенности получаемых порошков ввиду различия физико-химических свойств компонентов: их растворимости, скорости выделения из растворов, термической стойкости и температур разложения, различия механизмов деструкции, скоростей рекристаллизации и т. д. [2].

Метод распылительного пиролиза

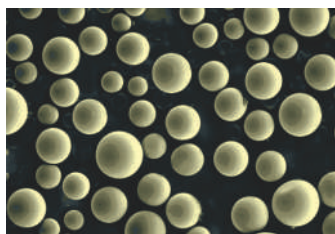
Основная особенность метода – распыление растворов солей с помощью пьезоизлучателя в нагретую до высоких температур печь (рис. 2.8). В этом случае раствор распыляется в виде аэрозоля с диаметром капель в несколько микрометров и подается в нагретую до 1000–1250 °С камеру. Условия практически мгновенной дегидратации таковы, что они обеспечивают формирование сферических частиц с внутренней полостью.



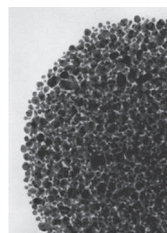
а



б



в



г

Рис. 2.8. Схема установки распылительного пиролиза (а); образующийся гейзер (б); сформированные сферические частицы продукта (в); сферические частицы при большом увеличении (г)

При малых размерах капель распыляемого раствора и достаточно высокой температуре газа происходит практически мгновенное испарение растворителя с образованием солевой или оксидной смеси в форме агломератов микронного размера, состоящих из частиц размером порядка нескольких десятков нанометров (рис. 2.8, з). В ряде случаев, подбирая температуру испарения, можно добиться получения сразу целевого продукта при пиролизе солевого раствора [12].

Метод сублимационной сушки

Данный метод реализуется путем распыления солевых растворов в криогенной среде, например в парах жидкого азота или непосредственно в среде сжиженного газа. Далее следует удаление растворителя из криогранул одним из способов сублимационной сушки. Завершается процесс термообработкой (рис. 2.9).

При быстром глубоком охлаждении микрокапель исходного раствора, например при распылении его в жидкий азот или на охлаждаемую массивную металлическую плиту, происходит практически мгновенная кристаллизация растворителя с выделением растворенных солей в виде рентгеноаморфной или частично закристаллизованной фазы. Последующее медленное нагревание до 0 °С полученного криогранулята под дав-



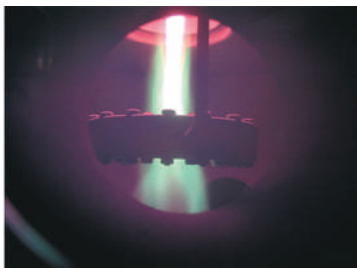
Рис. 2.9. Установка сублимационной сушки

лением, меньшим, чем давление паров воды в тройной точке, приводит к сублимации кристаллов льда. Дальнейшее нагревание до температуры порядка 100 °С ведет к удалению и части кристаллизационной воды. Описанный метод получения высокоактивного прекурсора был разработан академиком Ю. Д. Третьяковым. Первоначально он был применен для синтеза ферритов, а в дальнейшем и для других функциональных материалов.

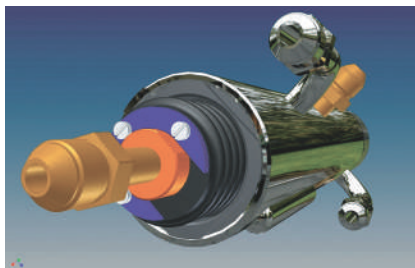
Основным условием получения однородной солевой смеси при использовании криохимической технологии является отсутствие жидкой фазы в процессе обезвоживания. Появление жидкости в ходе сушки может быть связано с существованием легкоплавких эвтектик. Например, в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ существует эвтектика с температурой плавления 43 °С. Избежать плавления реакционной смеси при криохимическом синтезе можно путем подбора режима нагревания или варьированием анионного состава раствора, например заменой нитратов на нитриты или ацетаты [1].

Плазмохимический синтез

Принципиально этот способ не отличается от метода распыления растворов солей. Однако значительно более высокая температура и скорость плазменной струи при плазмохимическом синтезе изменяют морфологические характеристики шихты, обеспечивая эффект, в определенном смысле аналогичный размолу в наиболее эффективных мельницах (рис. 2.10).



a



б

Рис. 2.10. Камера плазмохимического синтеза (*a*);
устройство для создания плазменной струи (*б*)

Глава 3

ПРОЦЕССЫ СМЕШИВАНИЯ, ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ, СУШКИ, БРИКЕТИРОВАНИЯ

Во многих рассмотренных в пособии методах синтеза применяются операции смешивания и измельчения порошков.

3.1. СМЕШИВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ

Без измельчения операция смешивания осуществляется во вращающихся смесителях разных типов, например биконических, V-образных (рис. 3.1). Количественно однородность смешивания можно определить по двум параметрам – *площади поверхности контакта* между смешиваемыми материалами и *степени распределения компонентов* по объему или по массе материала. Можно считать, что в начальный момент площадь поверхности между контактирующими материалами ничтожно мала по сравнению с предельно достижимой, т. е. поверхность раздела несмешанных материалов приблизительно равна нулю. Логично предположить поэтому, что приращение между максимально достижимой поверхностью раздела S_{\max} и поверхностью раздела в данный момент времени S будет определяться из выражения

$$\frac{dS}{d\tau} = -k(S_{\max} - S).$$

Решая это уравнение, получаем

$$S = S_{\max} - \exp(-k\tau).$$



Рис. 3.1.
Смеситель
порошкообразных
материалов

Однако только поверхность раздела еще не определяет однородность смешивания. По этой причине вводят второй параметр смешивания – степень распределения компонентов по объему [15].

3.2. ПРОЦЕССЫ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Грубое измельчение проводят на дробилках: щековых, молотковых, ножевых и др.



Рис. 3.2. Шаровая барабанная мельница

Для тонкого измельчения шихты используют следующие устройства:

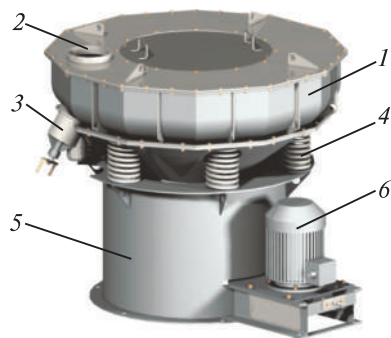


Рис. 3.3. Вибрационная мельница:
1 – рабочая камера; 2 – патрубок загрузки; 3 – клапан разгрузки;
4 – упругие элементы; 5 – опорная рама; 6 – электродвигатель

- **шаровые мельницы.** Они представляют собой вращающийся с небольшой скоростью сосуд, в который загружены мелющие тела (шары) и шихта (рис. 3.2);

- **вибрационные и планетарные мельницы** (рис. 3.3; 3.4). В этих аппаратах измельчение и активация происходят под действием ударов мелющих тел,двигающихся со значительными ускорениями;

- **аттриторы** представляют собой барабан, в котором при помощи лопастей приводится во вращение смесь измельчаемого материала с мелющими шарами и жидкой фазой (рис. 3.5). В них измельчение в присутствии ша-

ров происходит за счет сдвиговых нагрузок при истирании. В какой-то мере эти устройства являются аналогами обычной лабораторной ступки.

При реализации процессов измельчения применяют, помимо вышеназванных приборов, также *струйные* и *вихревые мельницы*. Последний тип интересен тем, что соударяются разогнанные до высоких скоростей потоки частиц одного и того же материала. При этом отсутствует намол посторонних примесей, наличие которых приходится учитывать при использовании более традиционных агрегатов.

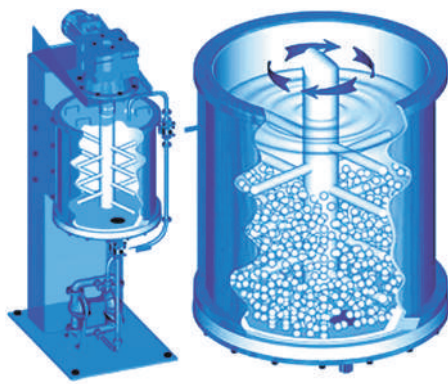
Эффективным измельчающим агрегатом является *дезинтегратор*. Это устройство со значительным энергоподводом. В дезинтеграторе пальцевого типа измельчение и активация происходят при ударах частиц шихты о пальцы, насаженные на параллельные диски (рис. 3.6). Порошкообразные вещества поступают из загрузочного бункера в пространство между вращающимися навстречу друг другу с высокими скоростями дисками (скорость до 50 000 об/мин). Имеющиеся на этих дисках специальные твердосплавные пальцы или лопасти описывают относительно друг друга концентрические окружности разных диаметров. Каждая частица соударяется с пальцами, последовательно проходя все круги. Перед выходом с последнего из кругов, где линейная скорость максимальная, частицы испытывают наиболее высокоэнергетическое воздействие. Такой способ



Рис. 3.4. Планетарная мельница



а



б

Рис. 3.5. Аттриторы:

а — промышленные установки; б — схема устройства



а



б

*Рис. 3.6. Лабораторный дезинтегратор (а);
диск с твердосплавными пальцами (б)*

измельчения приводит не только к увеличению дисперсности системы, но и к дополнительной механохимической активации порошков.

Действующие при измельчении в различных устройствах силы создают напряжения, концентрирующиеся на микродефектах частиц. В момент, когда они превосходят среднее значение разрушающего напряжения, частица раскалывается. Например, в шаровой мельнице при ударах шаров между собой локально за время 10^{-4} с возникают давления до $15\,000\text{ кг/см}^2$ и температура до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на площади порядка $10^{-3}\text{--}10^{-5}\text{ см}^2$. Поэтому в ходе измельчения в ряде случаев можно наблюдать частичный механически активированный синтез продуктов.

Критерии качества измельчения: тонина помола (средний размер частиц, распределение их по размерам), удельная поверхность материала, активность порошков.

Эффективным приемом улучшения качества измельчения материалов является использование жидких сред помола, а также добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ). Это позволяет избежать явления самозалечивания трещин в частицах. За счет адсорбции на вновь возникающих поверхностях молекул жидкостей и ПАВ возникает эффект расклинивания [2].

Рассмотрим особенности использования наиболее распространенных аппаратов для измельчения.

Шаровая барабанная мельница

Шаровая барабанная мельница имеет следующие *достоинства*:

- простота конструкции.
- хорошее смешивание материалов (коэффициент неоднородности порядка 3–5 %).

Недостатки:

- длительность процессов;
- невысокий объемный коэффициент загрузки (40–45 %);
- значительный намол с шаров.

В этом случае измельченные материалы имеют довольно широкую кривую распределения частиц по размерам. Существует эмпирическая формула расчета диаметра используемых шаров (d):

$$d = i\sqrt[3]{D},$$

где D – диаметр мельницы; i – коэффициент, равный 13–32.

Скорость вращения выбирается в пределах 0,78–0,8 от значения $n_{кр}$ (обычно 60–100 об/мин), где

$$n_{кр} = \frac{42,3}{\sqrt{D}}.$$

При значениях скорости 0,4–0,6 от $n_{кр}$ происходит скольжение и перекатывание шаров. В этом случае основная сила, действующая на частицы, – трение. При 0,78–0,8 шары захватываются стенкой, а затем падают, к силам трения добавляется ударное действие на материал. Значения более 0,8 приводят к прилипанию массы шаров и шихты к стенке [2].

Вибрационные шаровые мельницы

Достоинства:

- высокий коэффициент заполнения объема (0,80–0,85);
- короткое время обработки материалов (обычно 0,5–2 ч).

Недостатки:

- намол материала мельницы и шаров;
- большая неоднородность при смешивании (коэффициент неоднородности приблизительно 15 %).

Для данного типа мельниц обычно берут шары двух-трех различных диаметров для лучшего заполнения пространства и увеличения числа контактов между шарами. Используют частоты 1500–3000 колебаний/мин с амплитудами в пределах 2–4 мм (обычно амплитуда должна быть не меньше удвоенного размера наиболее крупных загружаемых частиц).

3.3. СУШКА, БРИКЕТИРОВАНИЕ И ГРАНУЛИРОВАНИЕ

После помола или смешивания в мокрой среде осуществляют сушку выгруженного из мельниц материала. Иногда это делается в установках распылительной сушки, виброкипящего слоя и др., а чаще в металлических кюветах, используя специальные сушильные шкафы. На данном технологическом этапе важно избежать *седиментационного разделения* компонентов, особенно после смешивания исходных материалов.

По закону Стокса, соотношение между силой, действующей на частицу в вязкой среде, и ее скоростью определяется выражением

$$\frac{f}{V} = 6\pi\eta r,$$

где V – скорость седиментации.

Эта сила в поле гравитации будет равна

$$f = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_r - \rho_c) = 6\pi\eta r V,$$

где ρ_r и ρ_c – плотности материала частицы и среды.

Тогда

$$V = \frac{4\pi r^3 g(\rho_r - \rho_c)}{3 \cdot 6\pi\eta r} = \frac{2r^2 g(\rho_r - \rho_c)}{9\eta}.$$

Таким образом, частицы компонентов могут разделяться в пространстве из-за различия их плотностей ($\rho_r - \rho_c$) и размеров (r), что сводит на нет усилия по получению гомогенной шихты [2].

Брикетиrowание или гранулирование проводят после сушки на прессах, таблеточных машинах, грануляторах. Эта операция обеспечивает лучший контакт частиц реагентов между собой, что важно при дальнейшем обжиге материала.

Глава 4

СИНТЕЗ ФАЗ ЗАДАННОГО СОСТАВА. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Процессы синтеза твердофазных материалов имеют ряд важных отличий от процессов в жидкостях или газах. Эти отличия связаны прежде всего с более низкой скоростью диффузии в твердых телах. Последнее препятствует быстрому усреднению концентрации компонентов в системе. Таким образом, возникает пространственная локализация протекающих процессов. Пространственная локализация, в свою очередь, приводит к тому, что в наблюдаемую скорость взаимодействия вносит вклад геометрия реакционной зоны. Такие определяемые геометрическими факторами особенности твердофазных процессов называют *топохимическими*. Скорость топохимических процессов зависит не только от собственно химических реакций на границе раздела фаз (*реакционный контроль*), но и от скорости подвода к этой границе какого-либо из компонентов или отвода продуктов (*диффузионный контроль*) [14]. Термообработка порошков при синтезе твердофазных материалов проводится в печах различной конструкции (рис. 4.1).

Наиболее обстоятельно вопрос о классификации твердофазных реак-



Рис. 4.1. Промышленная печь для обжига твердофазных материалов

ций рассмотрен П. П. Будниковым и А. М. Гинстлингом, которые предложили группировать их следующим образом:

- реакции, протекающие за счет непосредственного взаимодействия между частицами твердых веществ;
- реакции, протекающие при участии газовой фазы;
- реакции, протекающие при участии жидкой фазы;
- реакции, протекающие при одновременном участии газовой и жидкой фаз [16].

Подчеркнем еще раз, что химическая реакционная способность твердых тел чаще определяется особенностями кристаллической структуры и структурой дефектов, а не истинной химической реакционной способностью составляющих элементов. Это свойство твердофазных реакций обнаруживается в *топохимических* и *топотактических реакциях*.

Топохимическими называют реакции, в которых реакционная способность компонентов контролируется в большей мере их кристаллической структурой, а не химическими составляющими веществ.

Топотактическая реакция — это твердофазная реакция, после протекания которой упаковка атомов в кристалле реагента остается практически неизменной, а изменяются лишь расстояния между атомами в нескольких направлениях.

4.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Основной целью термодинамического исследования является определение принципиальной возможности протекания химической реакции в тех или иных условиях. В связи с этим интерес представляет определение значений ΔG твердофазной реакции.

Методы термодинамического исследования можно разделить на две группы (рис. 4.2):

- 1) методы, позволяющие определить изменение химического потенциала одного из компонентов системы, а следовательно и ΔG ($\Delta G = \Delta \mu$);
- 2) методы, основанные на измерении тепловых эффектов.

К первой группе можно отнести *метод электродвижущих сил* (ЭДС), основанный на пропорциональности значений измеряемой ЭДС электрохимической ячейки значениям разности химических потенциалов, возникающей при переносе между электродами одного из компонентов ($\Delta \mu = -zFE$, где E — ЭДС; F — число Фарадея; z — зарядовое число переносимого иона).



Рис. 4.2. Классификация методов термодинамического исследования твердофазных реакций

К этой же группе методов относится и *метод гетерогенных равновесий*, основанный на измерении равновесного давления пара летучего компонента системы.

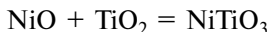
Ко второй группе могут быть отнесены *термохимические методы*, заключающиеся в определении количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся при протекании реакции. Сюда же относятся методы измерения теплоемкости системы при различных температурах с последующим расчетом энтальпии и энтропии.

Определение изменения химического потенциала одного из компонентов

Метод ЭДС с твердым электролитом. Применение метода ЭДС для исследования термодинамических свойств твердых фаз основано на измерении разности потенциалов между двумя электродами, подобранными в соответствии с решаемой задачей. Эти электроды разделены твердым электролитом с ионной проводимостью. Химическим результатом

ионного переноса между электродами через электролит является (в идеале) исследуемая твердофазная реакция. Последняя и есть в данном случае *потенциалобразующая реакция*. Основное достоинство метода ЭДС заключается в непосредственном получении значения свободной энергии Гиббса для твердофазной реакции. При наличии температурной зависимости ЭДС ячейки возможно также определение значений энтальпии и энтропии.

Пример. Для изучения термодинамики реакции

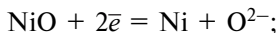


удобно использовать следующую гальваническую цепь:

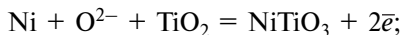


где ZrO_2 — кислородпроводящий твердый электролит.

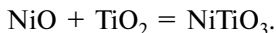
Очевидно, что у левого электрода гальванической цепи химический потенциал NiO выше, чем у правого: $(\mu_{\text{NiO}})_{\text{лев}} > (\mu_{\text{NiO}})_{\text{прав}}$. Химический же потенциал никеля, присутствующего в виде чистой металлической фазы, одинаков: $(\mu_{\text{Ni}})_{\text{лев}} = (\mu_{\text{Ni}})_{\text{прав}}$. Тогда, согласно определению, химический потенциал кислорода $(\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{NiO}} - \mu_{\text{Ni}})$ для левого электрода выше, чем для правого. Это приводит к переносу ионов кислорода слева направо. Результатом переноса являются следующие электродные реакции: левый электрод:



правый электрод:



потенциалобразующей будет следующая реакция:



В элементе с замкнутой внешней цепью этот процесс будет происходить самопроизвольно, а с разомкнутой — ему препятствует разность электродных потенциалов, возникающих на границах электрод/электролит. Если к электродам приложить внешнее напряжение, равное по величине и противоположное по знаку разности потенциалов электродов, то система в целом будет находиться в электрохимическом равновесии, а перенос ионов кислорода O^{2-} между электродами станет обратимым. Поскольку перенос моля ионов кислорода от одного электрода к другому сопровождается образованием из чистых оксидов моля продукта исследуемой реакции NiTiO_3 , то справедливо выражение

$$\Delta_r G^0 = \Delta \mu_{\text{O}}^0 = -2EF,$$

где $\Delta \mu_{\text{O}}^0 = (\Delta \mu_{\text{O}}^0)_{\text{прав}} - (\Delta \mu_{\text{O}}^0)_{\text{лев}}$ есть разность химических потенциалов кислорода электродов ячейки; E — ЭДС ячейки; F — число Фарадея.

Из этого уравнения и соотношения

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

следует, что

$$E = -\frac{\Delta H^0}{2F} + \frac{\Delta S^0}{2F}T.$$

Для рассматриваемой гальванической цепи найдено, что

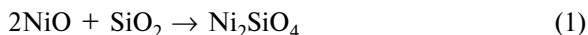
$$E = 132,2 - 0,076 T \text{ (мВ)}.$$

Отсюда следует, что для рассматриваемой твердофазной реакции изменение стандартной энергии Гиббса равно [1]:

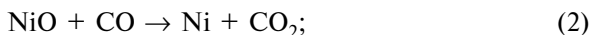
$$\Delta_r G_{1300K}^0 = -6,5 \text{ кДж/моль}.$$

Метод гетерогенных равновесий. Метод гетерогенных равновесий основан на измерении равновесного давления газа в стандартном состоянии над конденсированными фазами, из которых, по крайней мере, одна является продуктом твердофазной реакции. Поскольку большинство газов при атмосферном и более низком давлении достаточно хорошо описываются уравнением состояния идеального газа, то измерение давления пара компонента гетерогенной системы позволяет непосредственно определить химический потенциал этого компонента в твердой фазе. Газовая фаза может состоять исключительно из паров летучего компонента или быть равновесной смесью с фиксированной активностью наиболее летучего компонента. Существует несколько разновидностей метода гетерогенных равновесий: статический, динамический, циркуляционный, эффузионный и др. Простейшим вариантом статического метода является прямое измерение давления диссоциации с помощью манометров.

Пример. Значение $\Delta_r G^0$ образования ортосиликата никеля из оксидов



было определено путем изучения гетерогенных равновесий:



Очевидно, что

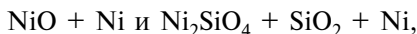
$$\Delta_r G_{(2)}^0 = -RT \ln(K_{(2)})_{\text{равн}} = -RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}};$$

$$\Delta_r G_{(3)}^0 = -RT \ln(K_{(3)})_{\text{равн}} = -RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^2.$$

В соответствии с законом Гесса

$$\Delta_r G_{(1)}^0 = -2\Delta_r G_{(2)}^0 - \Delta_r G_{(3)}^0 = -2RT \ln \frac{(P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})_{(3)}}{(P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})_{(2)}}.$$

Подставляя в последнее уравнение экспериментальные значения парциальных давлений CO и CO₂ в газовых смесях, равновесных смесям



находим при 1273 К $\Delta_r G_{(1)}^0$.

Термохимические методы исследования твердофазных реакций

Термохимические методы определения стандартной энергии Гиббса твердофазных реакций $\Delta_r G_T^0$ основаны на измерениях теплового эффекта реакции и/или теплоемкости ее реагентов и продуктов, т. е. на использовании фундаментального соотношения

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0.$$

К достоинствам термохимических методов следует отнести высокую точность определения тепловых эффектов и теплоемкостей. Это означает, что изменение энтальпии и энтропии реакции в принципе может быть измерено очень точно.

Однако непосредственное измерение тепловых эффектов твердофазных реакций трудно провести по следующим причинам:

- низкие скорости превращений и, как следствие, длительность эксперимента;
- малая величина теплоты реакции в сочетании с медленной скоростью выделения тепла приводит к необходимости стабильной регистрации очень малых тепловых эффектов;
- существует проблема окончания реакции — необходимо быть уверенным, что реакция полностью завершена и продукт представляет собой термодинамически стабильную кристаллическую фазу.

Поскольку указанные выше обстоятельства заставляют совершенно непреодолимы, для нахождения энтальпии твердофазной реакции применяют метод термодинамических циклов, включающих исследуемую реакцию. Энтальпию реакции рассчитывают на основании закона Гесса. Наибольшее распространение получили циклы растворения и сгорания.

Для определения ΔH_T^0 твердофазных реакций самыми надежными являются термохимические измерения, если они выполнены в достаточно чувствительном калориметре и с соблюдением всех предосторожностей, устраняющих неопределенности начального и конечного состояний.

Оценку ΔS_T^0 целесообразней всего производить, основываясь на фундаментальном соотношении

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

и комбинируя значение ΔG_T^0 , полученное из равновесных данных со значением ΔH_T^0 , найденным калориметрически. Метод оценки только из равновесных данных по уравнению

$$\Delta S_T = RT \left(\frac{\partial \ln K_{\text{равн}}}{\partial T} + \frac{\ln K_{\text{равн}}}{T} \right),$$

хотя и удобен, но не всегда точен. Главным источником погрешности при этом является нестандартность состояний сосуществующих твердых фаз и завышение значений ΔS твердофазного взаимодействия из-за взаимной растворимости реагентов и продуктов, практически всегда имеющей место при высоких температурах.

Чисто термохимический метод определения ΔS_T^0 , основанный на измерении c_p реагентов и продуктов вплоть до предельно низких температур, оправдан лишь там, где справедливость постулата $\Delta S = 0$ не вызывает сомнений [1, 12, 17].

Корреляция энтальпии и энтропии со структурными характеристиками. Для групп соединений со сходной структурой можно ожидать корреляцию между структурными и термодинамическими параметрами. Простейшим случаем является линейная зависимость

$$\Delta H = aP + b; \Delta S = a'P + b',$$

где P – параметр, связанный со структурой кристалла.

Действительно, например, для халькогенидов ABX_3 с перовскитоподобной структурой эти уравнения хорошо выполняются как для энтропии соединений, так и для изменения энтальпии реакции с их участием в случае, если параметр P – фактор толерантности Гольдшмидта:

$$P = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)},$$

где R_A , R_B , R_X – ионные радиусы соответствующих ионов.

В качестве параметра P могут выступать также степень искажения решетки, молярный объем, плотность и т. д. Например, найденные экспериментально значения $\Delta_r H_T^0$ для реакций



являются линейной функцией параметра $1/\sigma$, характеризующего степень искажения перовскитной структуры продуктов взаимодействия (рис. 4.3). Поскольку значения $\sigma = 1 - t$ (t – толерантный фактор Гольдшмидта) известны для ортоферритов всех редкоземельных элементов, приведенная на рис. 4.3 зависимость была использована для оценки $\Delta_r H_T^0$ не исследованных ранее реакций этого типа [1, 9, 14, 18].

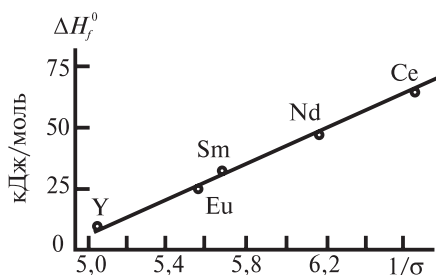


Рис. 4.3. Зависимость стандартной энтальпии образования ΔH_f^0 ряда ортоферритов LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{Y, Eu, Sm, Nd, Ce}$) от параметра $1/\sigma$ (степень искажения структуры)

Вместе с тем не следует переоценивать значение термодинамической информации. Термодинамические анализы и расчеты могут оказаться вообще недостаточными для заключения об обязательном протекании реакции в том или ином направлении, если не принять во внимание условия, определяющие ее кинетику. Например, высокое значение энергии активации, малая площадь реакционной поверхности, значительное диффузионное сопротивление могут сделать течение термодинамически вероятной реакции практически невозможным. Поэтому для составления правильного заключения о скорости и направлении тех или иных реакций, протекающих с участием твердых веществ, термодинамическое изучение должно быть дополнено кинетическими исследованиями [16].

4.2. ПРОЦЕССЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ В ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ

Ранее были изложены общие подходы к описанию термодинамики твердофазных реакций. Однако их начальные стадии требуют принципиально нового термодинамического описания.

Фазовые превращения в твердом теле могут быть разделены на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные фазовые превращения возникают в случае неустойчивости системы к малым флуктуациям состава.

Гетерогенные фазовые превращения протекают через образование и последующий рост зародышей второй фазы (большие флуктуации состава).

Описание термодинамики систем, включающих малые частицы (какими являются зародыши на начальных стадиях своего роста), должно учитывать свойства поверхности раздела фаз. Увеличение площади поверхности раздела фаз приводит к пропорциональному росту части энергии Гиббса. При образовании зародышей второй фазы изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s,$$

где ΔG_v – изменение энергии Гиббса без учета увеличения поверхности; ΔG_s – изменение энергии Гиббса за счет увеличения поверхности.

Для температурной области $T < T_0$ (T_0 – температура кристаллизации)

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3(\Delta g_v + \varepsilon_v) + 4\pi r^2\sigma,$$

где Δg_v – удельное (в единице объема) изменение энергии Гиббса без учета поверхности раздела, определяемое степенью пересыщения (переохлаждения) системы; ε_v – удельная упругая энергия (равная нулю при образовании зародышей из жидкой или газообразной фаз); σ – поверхностная энергия (поверхностное натяжение); r – радиус зародыша.

Значения ΔG_v и ΔG_s по-разному зависят от размера образующихся сферических зародышей. Поэтому зависимость $\Delta G = f(r)$ имеет сложный характер. Как видно из рис. 4.4, функция $\Delta G(r)$ проходит через максимум.

Рост зародыша будет термодинамически возможен (сопровождается понижением энергии Гиббса) только при его размере, большем критического значения, соответствующего максимуму $\Delta G(r)$. Поскольку поверхностная энергия σ всегда положительна, понятно, что рост зародыша может (с точки зрения термодинамики) наблюдаться только в случае, когда ΔG меньше $\Delta G_{кр}$. Образование же зародышей критиче-

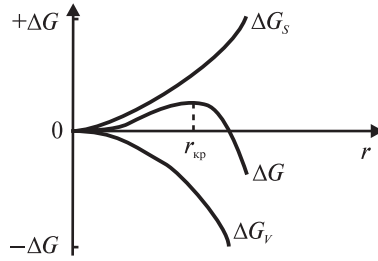


Рис. 4.4. Изменение энергии Гиббса процесса зародышеобразования от размера образующихся сферических зародышей

ского размера при этом термодинамически запрещено и может проходить только по флуктуационному механизму [14].

При условии образования критического зародыша

$$\left(\frac{d\Delta G}{dr} \right) = 0$$

из выражения

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta g_v + \varepsilon_v) + 4\pi r^2 \sigma$$

имеем:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dr} \right) = 8\pi\sigma r_{кр} + 4\pi r_{кр}^2 (\Delta g_v + \varepsilon_v) = 0.$$

Откуда

$$r_{кр} = -\frac{2\sigma}{\Delta g + \varepsilon_v}$$

и

$$\Delta G_{кр} = -\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_v + \varepsilon_v)^2},$$

где $\Delta G_{кр}$ оказывается равным одной трети поверхностной энергии критического зародыша $4\pi\sigma r_{кр}^2$:

$$\Delta G_{кр} = \frac{1}{3}\Delta G_{кр}^{пов}.$$

Изложенное относится к случаю гомогенного зародышеобразования, т. е. образованию зародышей в объеме исходной фазы. В реальных системах зародышеобразование проявляется в первую очередь в искажениях идеальной кристаллической структуры (гетерогенное зародышеобразование).

Размер критического зародыша $r_{кр}$ зависит от свойств вещества и условий кристаллизации, обычно этот размер составляет величину порядка 10 нм. Критический размер зародыша тем меньше, чем больше скрытая теплота превращения ΔH и степень переохлаждения ΔT , а также чем меньше поверхностная энергия.

Следует учесть, что не все зародыши, самопроизвольно возникающие, жизнеспособны. Лишь те из них способны к дальнейшему росту, радиус которых больше $r_{кр}$. Только при этом рост зародышей будет сопровождаться уменьшением энергии Гиббса, т. е. будет энергетически выгодным. Если радиус зародыша новой фазы меньше критического, то такой зародыш расти не будет, а растворится в окружающей матрице.

Установлено, что барьер образования зародышей на контактной поверхности оказывается меньше, чем при гомогенном образовании зародышей. Следовательно, введение примесей облегчает зародышеобразование и ускоряет ход кристаллизации в целом, что находит широкое использование в практике [16].

Глава 5

МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

5.1. МАССОПЕРЕНОС В ХОДЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Сведения о механизме протекания твердофазных реакций необходимы для выработки оптимальной стратегии синтеза. Чтобы понять химизм твердофазных реакций, необходимо прежде всего иметь четкие представления о поведении твердых тел при нагревании. Наряду с тепловым движением частиц в этом случае наблюдаются процессы диффузии. В кристаллической решетке твердого тела процессы диффузии можно представить состоящими из четырех основных актов (рис. 5.1): обмен атомов местами; перемещение из узла решетки в вакансию; перемещение из междоузлия в другое междоузлие; перемещение атома решетки из своего регулярного положения в узле решетки в междоузлие.

Движение вакансий и атомов обуславливает диффузию в кристаллах. В каждом конкретном случае преобладающим может оказаться какой-либо один из механизмов. В зависимости от путей миграции атомов, ионов, молекул различают *объемную диффузию*, *диффузию по границам зерен кристаллов* и *поверхностную диффузию*. Известно, что поверхностная диффузия протекает обычно значительно легче, чем объемная и диффузия вдоль границ зерен. Энергии активации этих трех видов диффузии соотносятся следующим образом:

$$E_{\text{поверхн}} < E_{\text{гр. зерен}} < E_{\text{объем}}$$

Соответственно при прочих равных условиях для коэффициентов диффузии будет иметь место следующее соотношение:

$$D_{\text{поверхн}} > D_{\text{гр. зерен}} > D_{\text{объем}}$$

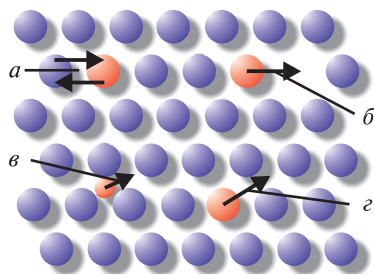


Рис. 5.1. Основные механизмы процессов диффузии:

a — обмен атомов местами; *б* — перемещения из узла решетки в вакансию; *в* — перемещения из междоузлия в другое междоузлие; *г* — перемещения атома решетки из регулярного положения в узле решетки в междоузлие

Коэффициент диффузии D является важнейшим параметром, определяющим скорость диффузии. Он зависит от температуры:

$$D = Ae^{-\frac{E}{RT}},$$

где E — энергия активации процесса диффузии.

Коэффициент A , часто обозначаемый как D_0 , формально равен коэффициенту диффузии при температуре, равной бесконечности [16].

Для протекания химических реакций необходим непосредственный контакт между реагирующими частицами — молекулами, атомами, ионами. В ходе реакций в газовых и жидких смесях для возникновения таких контактов нет особых препятствий. В этом случае возможность столкновения реагирующих частиц подчиняется обычным законам теории вероятности. В случае реакций между твердыми телами непосредственный контакт возможен только в начальный момент времени. Затем реагирующие компоненты разделяются прослойкой продукта реакции, и дальнейшее течение процесса происходит только путем массопереноса через эту прослойку. При этом выяснение механизма твердофазных реакций сводится в основном к определению состава и структуры промежуточных веществ и продуктов реакции, а также механизма диффузии и вида диффундирующих частиц.

При протекании многих твердофазных реакций наблюдается образование промежуточных продуктов. Эти продукты затем реагируют с исходными компонентами или друг с другом и дают конечный продукт

реакции. Естественно, что такие твердофазные реакции разбиваются на несколько стадий с характерными для каждой из них механизмом и кинетикой. На их протекание могут оказывать существенное влияние размер и форма реагирующих частиц, степень однородности смеси из них, состав газовой фазы, температура. Перемена этих условий может привести к изменению как механизма реакции, так и формы кинетического уравнения. Эти обстоятельства исключают вывод универсального уравнения кинетики твердофазных реакций. Очевидно, что для каждого механизма реакции характерно свое кинетическое уравнение, которое при одном и том же механизме зависит от формы и размеров реагирующих частиц.

Из многообразия процессов, влияющих на протекание твердофазных реакций, следует выделить два основных, которые в большинстве случаев определяют механизм и кинетику реакций:

- 1) диффузия реагирующих частиц (атомов, ионов) через слой продуктов реакции;
- 2) химическое взаимодействие на границе исходный компонент — продукт реакции.

Скорость всей твердофазной реакции лимитируется наиболее медленным из этих процессов. Так как процесс диффузии в твердых телах протекает крайне медленно, то скорость большинства твердофазных реакций лимитируется именно скоростью диффузии компонентов через слой продуктов. Исторически сложилось так, что кинетика твердофазных реакций в основном описывает процессы, лимитирующей стадией которых является массоперенос. Характерно, что этот случай наиболее важен в техническом отношении, так как соответствует реакциям между порошками, смешанными механическим путем, т. е. охватывает различные области керамической технологии. Тем не менее иногда вопросы диффузии отступают на второй план, например, при использовании методов синтеза, позволяющих провести смешение исходных компонентов на уровне, близком к атомарному. Таким образом, при изучении твердофазных реакций необходим индивидуальный подход в каждом конкретном случае, тщательное изучение механизма и последующее построение кинетических зависимостей.

Следует отметить, что для твердофазных реакций выделение кинетической области не совсем оправдано. Дело в том, что до сих пор нет полной ясности, что же собой представляет процесс собственно химического взаимодействия. Вероятно, его нельзя считать элементарным, так как такому взаимодействию должно предшествовать проникновение (диффузия) хотя бы на несколько межатомных расстояний ионов одного металла в решетку оксида другого металла. Обычно после этого и будет

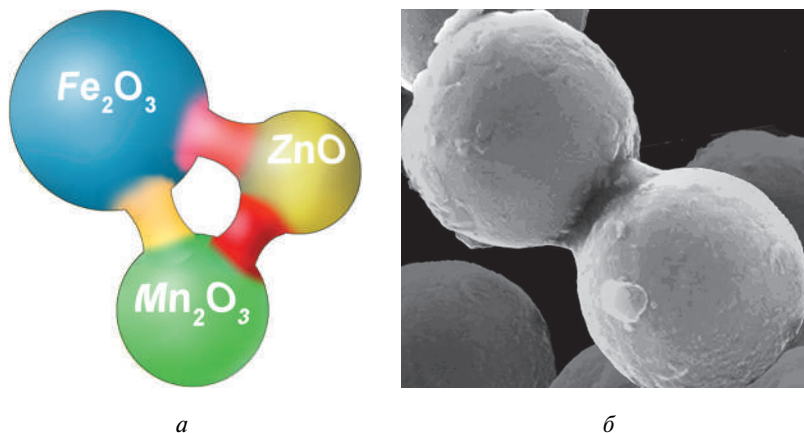


Рис. 5.2. Схема взаимодействия частиц в трехкомпонентной смеси оксидов $\text{ZnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а); микрофотография двух взаимодействующих частиц (б)

происходить перестройка дефектной структуры этой фазы в структуру продукта реакции. Не исключено, что процесс, протекающий в диффузионной области, будет лимитироваться не диффузией ионов через слой продукта реакции, а диффузией катионов одного реагента в другой.

Многоступенчатость протекания реакций образования твердых растворов оксидов сложного состава обусловлена также тем, что в многокомпонентных смесях оксидов в отличие от смеси двух оксидов контактирующие пары не являются одинаковыми (рис. 5.2). Тогда их взаимодействие протекает с различной скоростью. Чтобы установить, по какому механизму образуется твердофазное соединение, например по реакции $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{AB}_2\text{O}_4$, необходимо определить фазовую границу раздела, на которой протекает реакция, и изучить процессы транспортировки исходных веществ в зону реакции. Для этого применяются следующие методы:

- метод маркировки первоначальной границы раздела фаз $\text{AO/B}_2\text{O}_3$;
- определение изменения массы таблеток $\text{AO/AB}_2\text{O}_4/\text{AB}_2\text{O}_4/\text{B}_2\text{O}_3$ (метод Тубандта);
- определение коэффициентов и энергии активации процессов самодиффузии и взаимной (реактивной) диффузии ионов A^{2+} , B^{3+} , O^{2-} ;
- сравнение константы реакции, определенной экспериментально, с константой, рассчитанной по уравнениям Вагнера – Шмальцрида для различных механизмов образования AB_2O_4 [19].

5.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Закономерности механизма гетерогенных твердофазных превращений рассмотрим на примере хорошо изученных реакций образования сложных оксидов со структурой шпинели ($AO + B_2O_3 = AB_2O_4$). В случае $B = Fe$ эти оксиды являются ферритами — практически важными магнитными материалами. Подобным образом могут рассматриваться и другие твердофазные системы. Данная теория разработана К. Вагнером, а позднее она была дополнена Г. Шмальцридом.

Теория Вагнера вводит следующие допущения:

- движение ионов происходит независимо друг от друга;
- во время реакции электронейтральность любого элементарного объема образующегося слоя продукта не нарушается;
- на границах раздела фаз реакция протекает значительно быстрее, чем перемещение ионов через слой образовавшегося продукта;
- на фазовых границах и внутри реакционного слоя устанавливаются локальные равновесия.

Возможные схемы массопереноса для реакции шпинелеобразования, удовлетворяющие приведенным выше условиям, представлены на рис. 5.3.

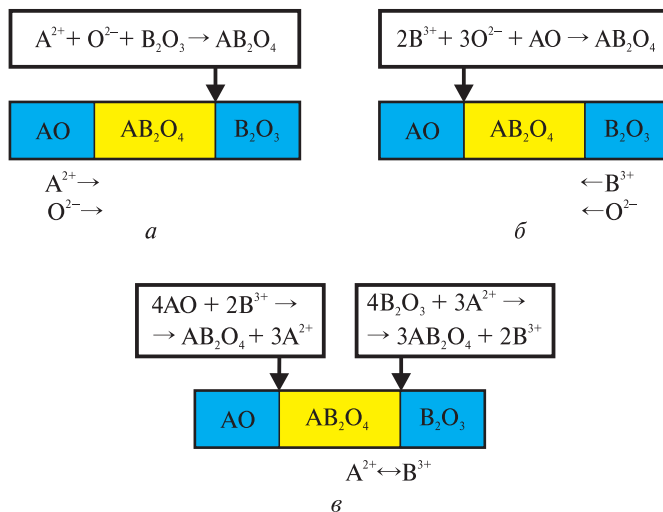


Рис. 5.3. Возможные схемы (а–в) массопереноса для реакции образования шпинели, удовлетворяющие условиям Вагнера – Шмальцрида

Соответствие реально протекающего процесса той или иной схеме определяется соотношением коэффициентов диффузии: $D_{A^{2+}}$; $D_{B^{3+}}$; $D_{O^{2-}}$.

Предположение о *локальном термодинамическом равновесии* на фазовых границах означает, что на этих границах все термодинамические переменные являются фиксированными. Поэтому локальные концентрации дефектов также будут фиксированы в течение всего времени. Тогда средний концентрационный градиент дефектов в реакционном слое будет обратно пропорционален толщине слоя Δx . Наличие концентрационного градиента приводит к потоку дефектов и, следовательно, к потоку ионов. Поток ионов, который лимитирует скорость реакции, обратно пропорционален толщине слоя, т. е.

$$j_i = k'/\Delta x.$$

А так как скорость роста слоя $d\Delta x/dt$ пропорциональна потоку ионов j :

$$\frac{d\Delta x}{dt} = j,$$

то $d\Delta x/dt = k'/\Delta x$.

Это выражение можно проинтегрировать и получить параболический закон скорости роста слоя в виде

$$\Delta x^2 = 2k't,$$

где k' — константа скорости реакции, которую определяют из эксперимента.

В работах К. Вагнера впервые теоретически получена параболическая зависимость увеличения толщины слоя шпинели и дана физическая интерпретация константы k' в уравнении $\Delta x^2 = 2k't$.

Рассмотрим пример с доминированием катионной противодиффузии (рис. 5.3, в):

$$D_{A^{2+}}, D_{B^{3+}} \gg D_{O^{2-}},$$

с учетом того, что сделанные для него выводы могут быть легко перенесены и на случаи *а*, *б* (см. рис. 5.3, *а*, *б*).

Для этого случая стационарное состояние системы, соответствующее равенству потоков разнозарядных дефектов, выражается уравнением

$$j_{A^{2+}} = -j_{B^{3+}}.$$

Скорость перемещения i -го иона (ω_i) по направлению координаты x определяется его подвижностью (u_i) (скорость движения под действием единичной силы) и градиентом электрохимического потенциала (η):

$$\omega_i = -u_i \frac{d\eta}{dx},$$

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{1}{N} \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx},$$

где N — число Авогадро; z_i — заряд иона; e — заряд электрона; μ_i , ϕ — соответственно химический и электрический потенциалы.

Поток j_i -вещества, прошедшего за единицу времени через поперечное сечение S слоя продукта реакции, равен количеству вещества, заключенного в объеме $S\omega_i$ (рис. 5.4, а):

$$j_i = \tilde{c}_i S \omega_i.$$

Для сечения $S = 1$

$$j_i = \tilde{c}_i \omega_i = -\tilde{c}_i u_i \frac{d\eta}{dx},$$

где \tilde{c}_i — концентрация i -го иона в грамм-эквивалентах на единицу объема. По формуле Эйнштейна,

$$u_i = \frac{D_i z_i}{RT},$$

где D_i — коэффициент диффузии i -го иона, поток j_i будет определяться выражением

$$j_i = -\frac{\tilde{c}_i D_i z_i}{RT} \frac{d\eta}{dx}.$$

Заменив в последнем уравнении электрохимический потенциал ионов шпинели AB_2O_4 на химический потенциал исходных оксидов AO ,

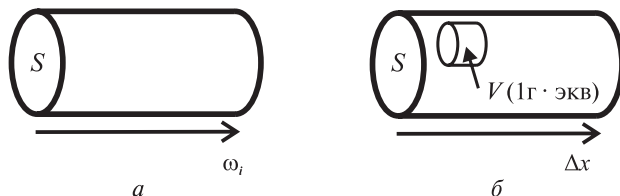


Рис. 5.4. Схематическое изображение количества вещества, заключенного в объемах $S\omega_i$ (а) и $S\Delta x$ (б)

B_2O_3 и интегрируя полученное выражение по всей толщине Δx образовавшегося слоя AB_2O_4 , Шмальцрид получил выражения потоков ионов A^{2+} , B^{3+} , O^{2-} для встречной диффузии катионов A^{2+} и B^{3+} ($D_{A^{2+}}, D_{B^{3+}} \gg D_{O^{2-}}$):

$$j = \frac{S}{\Delta x} \left\{ \left[\frac{z_{A^{2+}} \cdot \tilde{c}_{A^{2+}} \cdot D_{A^{2+}} \cdot z_{B^{3+}} \cdot \tilde{c}_{B^{3+}} \cdot D_{B^{3+}}}{z_{A^{2+}} \cdot \tilde{c}_{A^{2+}} \cdot D_{A^{2+}} + z_{B^{3+}} \cdot \tilde{c}_{B^{3+}} \cdot D_{B^{3+}}} \right] \frac{4}{3RT} (\tilde{\mu}'_{AO} - \tilde{\mu}''_{AO}) \right\},$$

где $\tilde{\mu}'_{AO}$, $\tilde{\mu}''_{AO}$ — химические потенциалы АО на обеих границах реакционного слоя AB_2O_4 .

Величины, стоящие в фигурных скобках, в течение реакции не меняются. Поэтому их можно объединить в константу k , названную К. Вагнером рациональной:

$$j = \frac{S}{\Delta x} k.$$

В объеме реакционного слоя $S\Delta x$ (рис. 5.4, б) содержится $n = \frac{S\Delta x}{V}$ г·экв. соединения AB_2O_4 , где V — эквивалентный объем AB_2O_4 . Тогда

$$j = \frac{dn}{dt} = \frac{S}{V} \frac{d\Delta x}{dt},$$

а так как для j есть еще выражение

$$j = \frac{S}{\Delta x} k,$$

то

$$j = \frac{S}{V} \frac{d\Delta x}{dt} = \frac{S}{\Delta x} k.$$

Из последнего выражения получаем

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{kV}{\Delta x}.$$

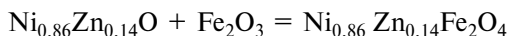
Интегрируя это выражение, приходим к параболическому закону роста толщины реакционного слоя:

$$\Delta x^2 = 2kVt.$$

Данное уравнение получено теоретически. При сравнении выражений $\Delta x^2 = 2k't$ и $\Delta x^2 = 2kVt$ видно, что $k' = kV$, где k – рациональная константа скорости реакции, полученная теоретически; k' – константа, полученная экспериментально.

Таким образом, как и в случае окисления металлов, размер слоя продукта твердофазной реакции $\text{АО} + \text{В}_2\text{О}_3 = \text{АВ}_2\text{О}_4$ растет по параболическому закону независимо от природы ионов, лимитирующих массоперенос через слой продукта.

Сравнение экспериментально полученных констант скоростей реакции



с теоретическими значениями констант, рассчитанными с использованием уравнения Вагнера – Шмальцрида, приведено на рис. 5.5. Причем

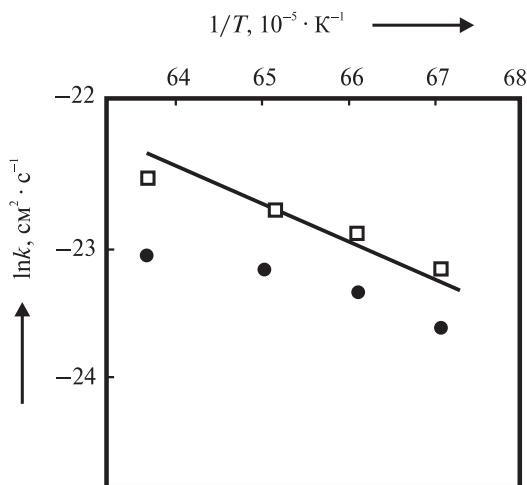


Рис. 5.5. Температурная зависимость констант скоростей реакции $\text{Ni}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Ni}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Fe}_2\text{O}_4$, определенных по экспериментальным значениям k (сплошная линия) и рассчитанных по уравнениям Вагнера – Шмальцрида с предположением, что катионами, определяющими скорость диффузии, будут Fe^{2+} (\square) или Fe^{3+} (\bullet)

теоретические значения констант были рассчитаны для двух предполагаемых различных механизмов данной реакции. Расчеты проводились при допущении, что диффузия катионов является процессом, определяющим скорость, а катионы железа диффундируют или в двухвалентном или в трехвалентном состоянии, в зависимости от выбранного механизма. Как можно видеть из рис. 5.5, теоретические значения константы скорости, с учетом диффузии ионов Fe^{2+} , лучше согласуются с экспериментальными значениями, чем рассчитанные для механизма диффузии ионов Fe^{3+} .

Сущность уравнения Вагнера состоит в том, что оно раскрыло физико-химический смысл константы в известном еще до Вагнера эмпирическом параболическом законе роста слоя продукта при химическом взаимодействии твердых тел. Уравнение Вагнера позволяет сравнить расчетные константы скорости реакций с экспериментальными константами. Хорошее совпадение этих величин подтверждает взгляды К. Вагнера на предложенные им механизмы образования шпинелей. Механизмы, по Вагнеру, фиксируют тот факт, что при образовании ионных соединений массоперенос осуществляется путем диффузии ионов (катионов и анионов, а также электронов и вакансий, если это необходимо для соблюдения электронейтральности), но не атомов и молекул [19].

5.3. МЕТОД ДИФфуЗИОННЫХ ПАР

Все большее применение в настоящее время находит метод локального рентгеноспектрального анализа, идея которого заключается в следующем. Образец с хорошо отполированной поверхностью облучается узким сканирующим электронным пучком диаметром около 1 мкм. Характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое при облучении атомами образца, анализируется электронным логическим блоком. Исследуя таким образом поперечные сечения диффузионных пар, содержащих реагенты и продукт взаимодействия, удастся изучить распределение компонентов и фаз в зоне реакции, установить геометрию фронта реакции и найти характер и последовательность превращений при твердофазном взаимодействии (рис. 5.6).

Надо также иметь в виду, что массоперенос в реакциях между твердыми компонентами может осуществляться не только исключительно за счет твердофазной диффузии (по схемам, приведенным на рис. 5.3), но и

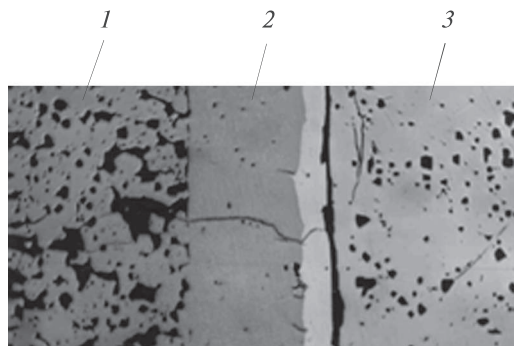


Рис. 5.6. Поперечное сечение диффузионной пары, содержащей исходные реагенты (1, 3) и продукт взаимодействия (2)

с переносом части компонентов через газовую фазу (если это позволяет организация реакционной системы). При этом компонентом может быть как анионообразующий элемент (кислород, халькогены или галогены), так и относительно летучий оксид (халькогенид, галогенид) [19].

Глава 6

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

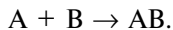
6.1. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Как отмечалось, для практических целей недостаточно знать, что твердофазная реакция принципиально возможна. Важно ответить на вопросы, от каких факторов зависит ее скорость и что надо сделать, чтобы завершить реакцию за определенное время. Здесь на помощь приходит химическая кинетика, которая изучает количественные закономерности развития реакций во времени.

Кинетическое исследование твердофазной реакции включает нахождение функциональной зависимости степени превращения веществ (α) от времени реакции (t).

Для твердофазных систем вид этой функции должен определяться не только скоростью роста слоя продукта, зависящей от химизма твердофазного превращения, но и способом организации системы, в которой протекает реакция. Это распределение частиц исходных фаз по размерам, степень их смешивания, форма частиц, наличие пористости и т. д., а также изменения этих характеристик по мере протекания реакции.

Выведем кинетическое уравнение твердофазной реакции:



За кинетикой протекания твердофазного взаимодействия в порошках удобней следить не по изменению толщины слоя продукта реакции, расположенного между реагирующими частицами A и B, а по величине общего количества продукта (степень превращения), образовавшегося в результате взаимодействия всех частиц смеси. Поэтому для получения кинетического уравнения твердофазной реакции, лимитируемой диффузией реагентов через слой продукта реакции, равнозначного урав-

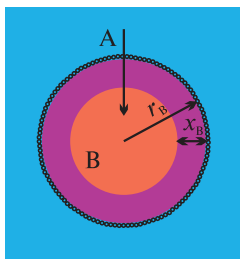
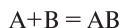


Рис. 6.1. Схема взаимодействия частиц компонента А с шарообразной частицей радиуса r_B компонента В по модели Яндера:
 x_B – слой соединения АВ

нению $\Delta x^2 = 2k't$, необходимо толщину слоя продукта выразить через степень превращения α . Впервые это было сделано в 1927 г. В. Яндером. Ученый использовал случай, когда соединение АВ образуется на всей поверхности больших одинаковых шарообразных частиц компонента В, окруженных более мелкими частицами компонента А. Предполагается, что скорость реакции в этом случае определяется диффузией компонента А через слой соединения АВ (рис. 6.1). Когда

на частичках компонента В радиуса r образуется слой соединения АВ толщиной x , то объем прореагировавшей части компонента В ($V_{\text{прореагир}}$) будет определяться выражением

$$V_{\text{прореагир}} = \frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{4}{3}\pi (r-x)^3.$$

Тогда можно представить степень превращения α как

$$\alpha = \frac{V_{\text{прореагир}}}{V_{\text{общий}}} = \frac{4/3\pi[r^3 - (r-x)^3]}{4/3\pi r^3} = \frac{r^3 - (r-x)^3}{r^3};$$

$$\alpha = [r^3 - (r-x)^3]/r^3,$$

откуда $x = r(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})$.

Слой образующегося продукта АВ располагается между взаимодействующими компонентами А и В. Если поверхность раздела фаз А и В представить плоской, а твердофазная реакция будет лимитироваться диффузией через плоский слой, то в этом случае кинетика роста слоя АВ подчиняется параболическому закону:

$$dx/dt = k'/x,$$

$$x^2 = 2k't.$$

Подставив полученное уравнение для x , выраженное через α , в уравнение параболической зависимости $x^2 = 2k't$, получаем

$$F(\alpha) = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \frac{2k'}{r^2}t = k_{\text{я}}t$$

или

$$[r(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})]^2 = 2k't,$$

где $F(\alpha) = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2$ — функция Яндера.

Согласно В. Яндеру, было установлено, что

$$k_{\text{я}} = k_0 D_0 c_0 / r^2,$$

где k_0 — константа; D_0 и c_0 — соответственно коэффициенты диффузии компонента А через слой соединения АВ и его концентрация на внешней поверхности частицы В.

Параболическую зависимость

$$[r(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})]^2 = 2k't$$

В. Яндер получил на основе предположения, что образуется плоский слой продукта АВ. Однако слой соединения АВ, появившийся на шарообразной частице В, можно считать плоским только для малых отношений x/r , т. е. для небольших степеней превращения.

Предпосылки, использованные при выводе моделей Яндера, очевидно, могут выполняться только в ограниченном интервале времени протекания твердофазной реакции. Например, в начальный период реакции частицы продукта не могут образовывать сплошного слоя на частицах исходной фазы В, а присутствуют в виде отдельных ядер. В завершающий период реакции из-за значительного уменьшения радиуса кривизны частиц компонента В оказываются неприменимы уравнения кинетики роста плоского слоя. В результате, согласно данным многих исследователей, уравнения Яндера применимы для степеней превращения $\alpha \approx 0,1-0,4$. Это явилось причиной появления многочисленных модификаций модели Яндера.

Применимость уравнения Яндера для описания конкретного твердофазового процесса проверяется с помощью графиков зависимости функции Яндера

$$F(\alpha) = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2$$

от t , а также графика зависимости константы Яндера $k_{\text{я}}$ от степени превращения α (рис. 6.2).

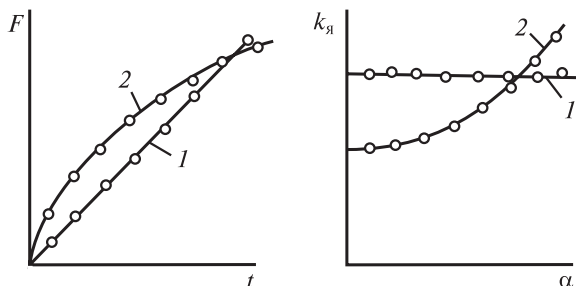


Рис. 6.2. Графические способы проверки применимости кинетического уравнения Яндера:
1 – уравнение применимо; 2 – неприменимо

В качестве примера на рис. 6.3 пунктиром показаны прямые, описывающие (по Яндеру) кинетику твердофазного взаимодействия в смеси порошков состава $0,71\text{NiO} + 0,29\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Как видно, удовлетворительное согласие наблюдается лишь в начальный период реакции. При больших степенях превращений отклонения оказываются весьма значительными.

Р. Картер рассмотрел более общий случай, когда объем продуктов реакции не равен объему исходного компонента В, и получил уравнение вида

$$[1 + (V_{\text{пр}} - 1)\alpha]^{2/3} + (V_{\text{пр}} - 1)(1 - \alpha)^{2/3} = V_{\text{пр}} + 2(1 - V_{\text{пр}})k\tau,$$

где $V_{\text{пр}}$ – объем продукта реакции на единицу объема израсходованного компонента.

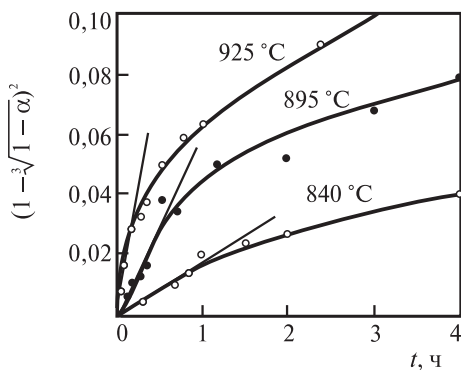


Рис. 6.3. Зависимость $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2$ от продолжительности спекания смесей $0,71\text{NiO} + 0,29\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ при разных температурах

Для сферических частиц меньшего размера, когда границы раздела уже нельзя считать плоскими, получено уравнение Гинстлинга – Броунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{Г-Б}t.$$

В других уравнениях, полученных позже, были учтены взаимная диффузия компонентов (уравнение Вагнера), частичное соприкосновение зерен реагентов (уравнение Коматсу).

Задача описания кинетики процесса, лимитируемого образованием и ростом зародышей, была решена М. Аврами и А. Н. Колмогоровым. Эти решения для кинетического описания твердофазных процессов применил Б. В. Ерофеев.

Кинетическое уравнение Аврами – Колмогорова – Ерофеева выглядит следующим образом:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n).$$

Практическое применение всех приведенных выше кинетических уравнений для описания реальной твердофазной реакции обычно заключается в выборе уравнения, наилучшим образом описывающего имеющиеся экспериментальные данные [1, 16, 19].

6.2. КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Все рассмотренные выше уравнения диффузионной кинетики были получены в предположении, что реакционные твердофазные смеси состоят из равновеликих частиц сферической формы. Между тем эти условия крайне редко соблюдаются на практике, исключая специально поставленные «модельные» эксперименты. В большинстве исследований, связанных с решением практических задач, используют реакционные смеси, полученные совместным помолом реагентов. Такие смеси полидисперсны и реагируют иначе, чем монодисперсные частицы. Скорость реакции в этом случае больше в начальной стадии процесса за счет мелких фракций и меньше в конце за счет крупных частиц.

Наблюдаемую на практике удовлетворительную применимость кинетических уравнений к полидисперсным порошкам объясняют тем, что неоднородность гранулометрического состава компенсируется неоднородным развитием реакционной поверхности.

6.3. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Чтобы экспериментально оценить степень превращения в результате протекания твердофазных реакций используют *непрерывные* и *периодические методы*.

Из непрерывных методов наибольшее распространение получил метод *термогравиметрического анализа* (ТГА), основанный на измерении изменения массы реакционной смеси как функции времени в изотермических и неизотермических условиях. Метод ТГА можно применить, естественно, лишь к ограниченному числу твердофазных реакций, протекание которых сопровождается заметным изменением массы.

Более ограниченное применение имеет *магнитный анализ*, основанный на измерении намагниченности насыщения, например в реакциях ферритообразования, в результате которых парамагнитные реагенты превращаются в ферромагнитный продукт.

Термогравиметрический анализ в неизотермических условиях с постоянной скоростью изменения температуры обычно выполняют на приборе, который автоматически дифференцирует термогравиметрическую кривую. Ее запись осуществляется совместно с кривой изменения температуры и дифференциальной термогравиметрической кривой. Дифференциальная кривая изменения массы в этом случае характеризует скорость изменения массы системы.

Среди периодических методов наиболее универсальным является *количественный рентгенофазовый анализ*, основанный на сопоставлении интегральной интенсивности рентгеновских рефлексов компонентов реакционной смеси и эталона.

Метод количественного рентгенофазового анализа может быть использован для изучения кинетики практически любых твердофазных реакций.

Глава 7

АКТИВАЦИЯ, ФОРМОВАНИЕ И СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ

7.1. МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Описание кинетики твердофазных реакций, основанное на введении модельных представлений, предполагает, что в ходе реакции меняется только количество фаз, но не меняются их свойства. Однако отличительной особенностью твердых тел является тот факт, что их свойства не определяются только химическим и фазовым составом, ибо у них еще существуют дефекты кристаллической структуры, количество и вид которых меняются по мере протекания реакции.

Присутствующие в твердых телах дефекты их строения могут быть поделены на равновесные и неравновесные.

Равновесные, или точечные, дефекты — это дефекты, состав и концентрация которых определяются внешними условиями.

Неравновесные дефекты — это дефекты с размерностью большей нуля или точечные с концентрацией выше равновесной.

Содержание в твердом теле неравновесных дефектов определяется условиями синтеза и последующей обработки. Оно может существенно повлиять на реакционную способность твердого тела. Причем в условиях твердофазной реакции обычно происходит отжиг неравновесных дефектов, а следовательно, непрерывно изменяется реакционная способность реагентов.

Влияние термической предыстории твердофазного материала на его дефектность и активность С. З. Рогинский предложил связывать со степенью неравновесности условий его синтеза. Чтобы это осуществить, надо установить, насколько была далека система от состояния равновесия в момент формирования кристаллической решетки продукта. Это делается в соответствии с так называемой теорией пересыщения Рогинского.

Согласно предложенной им классификации, выделяют четыре основных источника возникновения пересыщений и появления связанных с ними неравновесных дефектов:

- фазовые пересыщения, при которых в реакции участвует неравновесная в данных условиях полиморфная модификация одного или нескольких реагентов. Это так называемый эффект Хедвала. Например, синтез BaTiO_3 с использованием TiO_2 в метастабильной форме анатаза, превращающегося в рутил при нагревании, или синтез β -глинозема с использованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, превращающегося в условиях реакции в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- пересыщения, обусловленные структурными отклонениями, возникающими в процессе неравновесного роста кристаллов или обработки их в сильно неравновесных условиях. Сюда же может быть отнесена повышенная концентрация дислокаций, обусловленная, например, интенсивным механическим воздействием на твердофазный материал;
- пересыщения, обусловленные аномально высоким химическим потенциалом одного из компонентов. Например, повышенный химический потенциал кислорода в оксидах переходных металлов, полученных разложением соответствующих нитратов;
- пересыщения, связанные с избыточной энергией поверхности кристаллитов. Например, в случае высокой дисперсности одного или нескольких реагентов.

Большую роль в химической активности материала играют так называемые «собственные» микропримеси, наличие которых диктуется выбранным методом синтеза. Например, при синтезе MgO термическим разложением его гидроксида в решетке MgO обнаруживают гидроксогруппы (0,01–0,1 мол. %), остающиеся даже после отжига при температуре 2200 °C.

В целом же отдельное введение микродобавок (не только собственных) обеспечивает исключительно большие возможности управления активностью твердофазных материалов в различных физико-химических процессах. Механизмы действия таких микродобавок могут быть различными:

- увеличение концентрации соответствующих точечных дефектов при образовании твердых растворов с основным компонентом;
- изменение подвижности дислокаций путем образования так называемой «атмосферы примесей»;
- в нерастворенном виде примеси препятствуют диффузионным потокам от мелких кристаллитов к крупным, затрудняя рекристаллизацию материала (рост зерен). Например, введение в Al_2O_3 примеси MgO приводит к образованию на границах зерен прослойки MgAl_2O_4 , которая

препятствует рекристаллизации Al_2O_3 . Это позволяет получить последний в виде оптически прозрачной керамики;

- исключительно важно введение примесей, образующих при нагревании тонкий слой жидкости между частицами реагирующих твердых компонентов. Это многократно увеличивает площадь контакта частиц и ускоряет диффузионные потоки в системе.

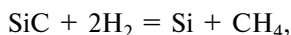
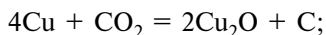
При введении примесей очень важно использовать методы синтеза, обеспечивающие равномерное распределение вводимых микродобавок в объеме материала. Ввиду малых количеств примесей этого трудно добиться, используя керамический метода синтеза, где происходит механическое смешивание компонентов. Лучше использовать методы так называемой химической гомогенизации, например криохимического осаждения, распылительной сушки, соосаждения, золь-гель методы, изотермического снятия пересыщения и др.

Особо следует остановиться на активировании твердых тел путем механического воздействия. Источником такого воздействия может быть как статическое нагружение, так и динамическая нагрузка — измельчение или воздействие интенсивного ультразвука. Механическое воздействие на порошкообразную твердофазную систему заключается в измельчении материала и увеличении концентрации в нем протяженных дефектов, в первую очередь дислокаций. Накопление протяженных дефектов при механическом воздействии может приводить и к фазовым переходам. Например, при измельчении наблюдается самопроизвольный переход CaCO_3 из кальцита, термодинамически стабильного в нормальных условиях, в арагонит. Кварц при измельчении образует на поверхности частиц тонкий аморфный слой, обладающий высокой химической активностью. Накопление дислокаций, кроме того, приводит к ускорению в материале диффузионных процессов.

Если основной целью механической обработки является измельчение материала, то процесс обычно проводят в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Адсорбция ПАВ на микротрещинах приводит (за счет снижения поверхностной энергии растущей трещины) к значительному облегчению ее развития и, как следствие, к облегчению дробления частицы (так называемый эффект Ребиндера). Побочным (и полностью, к сожалению, неустранимым) явлением при механическом дроблении оказывается так называемый намол — загрязнение реакционной смеси материалом мельницы.

Кроме измельчения частиц и изменения содержания дислокаций, механические воздействия на твердофазную систему приводят к изменению степени ее агрегированности. Причем агрегаты частиц в зависимости от интенсивности и характера воздействия могут как разрушаться, так и образовываться.

Замечено, что механохимические реакции зачастую происходят и вопреки требованиям равновесной термодинамики. Например, реакции



для которых значение ΔG_{298}^0 положительно, могут иметь место при механическом активировании, если подводится достаточное количество энергии [14, 20].

7.2. ФОРМОВАНИЕ ЗАГОТОВОК КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Операция формования предназначена для придания заготовкам из порошков формы, размеров и механической прочности, необходимых для последующего спекания.

Как правило, это может быть достигнуто приложением давления к порошкообразной заготовке. Давление создается различными способами. Окончательные свойства получаемых после спекания изделий во многом зависят от плотности сформованных заготовок и распределения плотности по их объему. Общая относительная плотность заготовок и характер распределения плотности по объему определяются рядом факторов: способом формования (прессования); прикладываемым давлением; средним размером зерен или частиц порошка; гранулометрическим составом материала; состоянием поверхности частиц; степенью искажения кристаллической решетки частиц порошка; состоянием поверхности стенок пресс-форм; наличием смазок при формовании в пресс-формах.

К основным процессам формования заготовок относятся (рис. 7.1):

- прессование на гидравлических или пневматических прессах в пресс-формах;

- изостатическое прессование (газовое, жидкостное);
- пластическое формование;
- литье под давлением из термопластичных шликеров;
- горячее прессование;
- взрывное (детонационное) формование;
- вибрационное уплотнение.

Такой класс веществ, как порошки, обычно обладает низкими показателями текучести и пластичности. При формовании из них заготовок, в частности методом прессования, часто возникает потребность в применении пластификаторов или связующих веществ, обычно органиче-

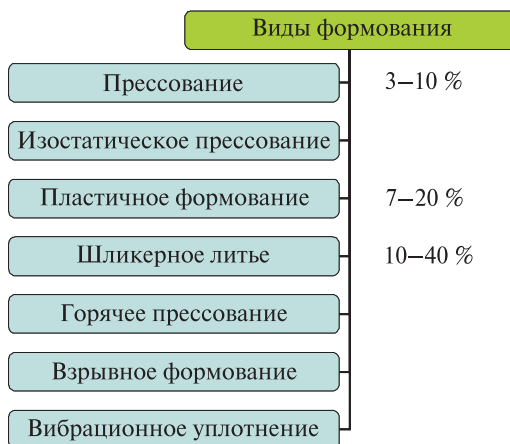


Рис. 7.1. Основные процессы формования заготовок

ских полимеров (парафин, поливиниловый спирт, карбоксилметилцеллюлоза). Чем лучше смачивание, тем больший эффект пластификатора. Для усиления смачивания добавляют ПАВ и электролиты.

Существует три типа формовочных масс, отличающихся относительным содержанием пластификатора и соответственно консистенцией. При малом содержании (3–10 мас. %) пластификатора получают сыпучие порошки для прессования, при среднем содержании (7–20 мас. %) – собственно пластичные массы с консистенцией теста, при большом (10–40 мас. %) – литейные массы (шликеры). Каждому типу масс соответствует свой вид формования изделий: полусухое прессование из пресс-порошков; пластичное формование (протяжка, утрамбовка) из пластичных масс и литье шликеров (литье в пористые формы, литье под давлением).

К пластификаторам предъявляют следующие требования:

- высокая пластифицирующая способность, т. е. обеспечение эффекта при относительно небольшом их количестве, добавляемом к порошкам;
- высокая летучесть при относительно небольших температурах;
- отсутствие нелетучих примесей, загрязняющих материал изделия.

Для получения пластифицированных пресс-порошков пластификатор вводится путем обработки смесей в шнековых смесителях, протирки через специальные сита и просеивания. Широко используется также метод распылительной сушки суспензий.

Прессование

Прессование — операция, в результате которой из сыпучей формовочной массы — пресс-порошка — под воздействием давления в пресс-форме получают достаточно прочную заготовку, моделирующую готовое изделие.

Из всех методов формования прессование является наиболее эффективным. *Пресс-формы* по своей конструкции должны иметь как можно более простую конфигурацию для уменьшения возможных напряжений в сформованных заготовках. Соотношение высоты и поперечного сечения получаемых заготовок чаще не превышает (3 : 1)–(5 : 1). Высота прессовки ограничена неравномерностью распределения давления в заготовке. Эта неравномерность вызвана трением порошка и пуансонов о стенки пресс-формы. Сами пресс-формы бывают выполнены конструктивно в разборном и неразборном вариантах. В последнем случае для извлечения заготовки необходимо ее выталкивание одним из пуансонов. На рис. 7.2 приведены схемы одностороннего и двухстороннего прессования заготовок с распределением давления прессования по высоте засыпки порошка.

При изготовлении деталей на полуавтоматических прессах засыпка шихты производится в режиме дозирования бункером-питателем. Он

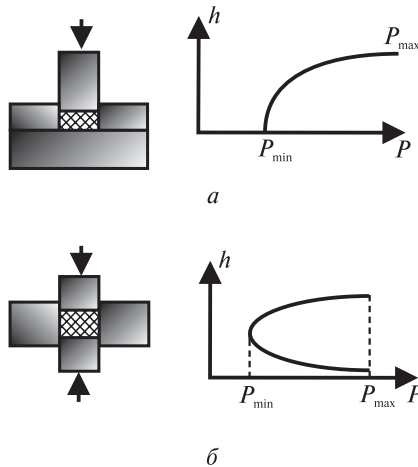


Рис. 7.2. Схемы одностороннего (а) и двухстороннего (б) прессования заготовок с распределением давления прессования (P) по высоте засыпки (h) порошка

же удаляет в приемник уже сформованную в предыдущем цикле заготовку, которую выталкивает нижний пуансон. Перед непосредственным процессом спекания осуществляется предварительная сушка отпрессованных заготовок, чтобы предотвратить их разрушение или коробление при нагревании. Скорость прессования не должна быть слишком высока, так как при этом может происходить захват заготовкой воздуха, не успевшего вытесниться в окружающую среду. Это снижает плотность заготовки и приводит к ее последующему разрушению. Общее давление прессования обычно составляет $1\text{--}6\text{ Т/см}^2$. Слишком высокие его значения приводят к появлению расслоения заготовок (перепрессовка).

Частицы порошков при прессовании взаимодействуют между собой различным образом. В ходе прессования с увеличением давления плотность заготовки увеличивается в соответствии с графиком, приведенным на рис. 7.3. На участке (а) происходит укладка частиц. Это осуществляется в основном за счет их скольжения и появления контактов без деформации. В ходе данного процесса разрушаются арки и мостики, образуемые частицами. Участок (б), который не всегда ярко выражен на реальных кривых, характеризуется проявлением упругой деформации (отталкивания). На участке (в) наблюдается хрупкое разрушение или пластическая деформация частиц. После извлечения заготовок происходит некоторое обратное расширение прессовок за счет действия сил упругой деформации частиц, что ведет иногда к дальнейшему возрастанию пористости изделий. Чтобы предотвратить такое явление, прибегают к выдержке заготовок при заданном давлении для релаксации напряжений. Уменьшить пористость полученного после спекания материала можно также с помощью прессования при пониженном давлении или в вакууме. Этим самым достигается уменьшение количества захватываемого заготовками воздуха.

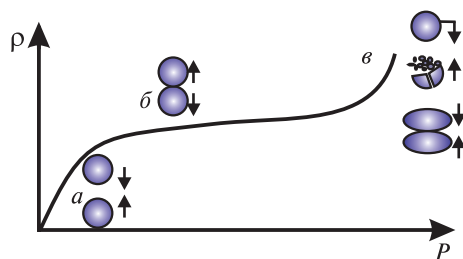


Рис. 7.3. Зависимость плотности заготовки (ρ) от давления прессования (P) на участках а—в

Достоинства метода прессования:

- принципиальная простота реализации;
- возможность автоматизации, высокая производительность (2–3 тыс. деталей в час);
- высокая воспроизводимость размеров заготовок;
- удаление пластификаторов не требует проведения отдельной операции.

Недостатки:

- неоднородность распределения плотности;
- возможность появления расслоения заготовок за счет их пониженной плотности в центральной части;
- невозможность получения сложных форм заготовок.

Изостатическое прессование

Изостатическое прессование проводится в жидкой (гидростатической) или газовой (газостатической) среде. Неравномерное распределение давления в пресс-формах и вследствие этого неоднородная плотность заготовок, получаемых при полусухом прессовании, существенно ограничивают размеры изготавливаемых изделий. В известной степени обойти это затруднение можно с помощью гидростатического прессования. Сущность этого метода заключается в том, что давление на пресс-порошок передается со всех сторон через резиновую оболочку. Давление же на резиновую оболочку передается через жидкость. В таком случае исключается трение о стенки пресс-формы и получаются изделия однородные по плотности. Гидростатическим прессованием удобно формировать тонкостенные изделия сложной формы.

На рис. 7.4 показана схема установки для гидростатического прессования. При снятой крышке 1 пресс-порошок засыпают в резиновую форму 3. Для более полного заполнения формы установка смонтирована на виброплощадке 6. С одной стороны резиновую форму одевают на стальной сердечник 2, с другой стороны закрепление формы контролирует дырчатый каркас-ограничитель 4. После засыпки пресс-порошка крышку плотно закрепляют на камере высокого давления 5 и из системы откачивают воздух, затем через штуцер 7 подают воду под высоким давлением. Вода свободно проходит через каркас 4 и, действуя на резиновую форму 3, прижимает пресс-порошок к сердечнику. Происходит прессование изделия. После прессования воду спускают из камеры высокого давления, снимают крышку 1, извлекают сердечник 2 с изделием, которое снимают с сердечника, и отправляют на дальнейшую обработку. Цикл прессования повторяется.

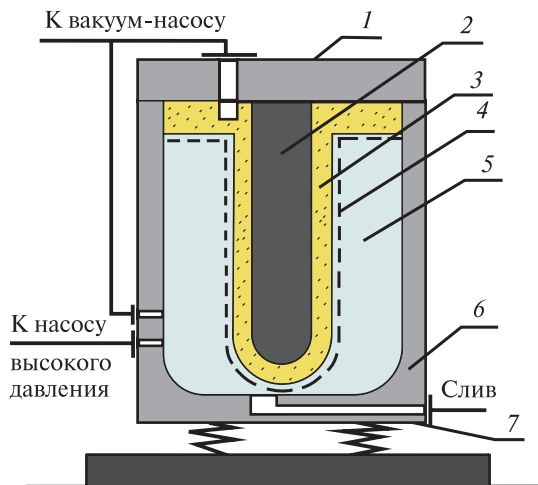


Рис. 7.4. Схема установки для гидростатического прессования:
 1 – крышка; 2 – стальной сердечник; 3 – резиновая форма;
 4 – дырчатый каркас-ограничитель; 5 – камера высокого давления;
 6 – виброплощадка; 7 – пружина

При гидростатическом прессовании требуется весьма равномерное заполнение формы пресс-порошком. По этой причине необходимо хорошее гранулирование порошков; часто применяют вибрацию при засыпке порошка в пресс-форму. Гидростатическое прессование происходит под большим давлением, обычно в пределах 10^7 – 10^8 Па.

К недостаткам гидростатического прессования следует отнести сравнительно невысокую производительность и сложность устройств для прессования. Кроме того, поверхность изделия, прилегающая к резиновой оболочке пресс-формы, часто получается неровной, шероховатой, что иногда недопустимо.

Пластичное формование

Существует несколько методов пластичного формования: из массы, экструзией и др.

Формование из массы. Пластичное формование осуществляется из тестообразной массы. Это самый древний способ производства керамических изделий. Способность природных глин давать с водой пластичные тестообразные массы, обладающие идеальной формуетостью, положило начало керамической технологии в древности.

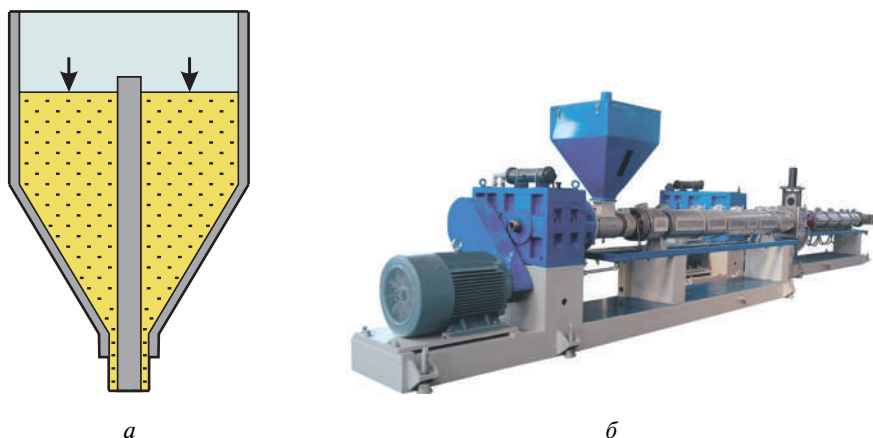


Рис. 7.5. Схема устройства для получения трубчатых заготовок методом экструзии (а); внешний вид экструдера (б)

Экструзия (или протяжка, выдавливание через мундштук) — это метод формования длинномерных, тонкостенных, сплошных и полых изделий (стержней, трубок) из их пластичных масс. На рис. 7.5 показано получение трубчатых заготовок.

Формование литьем (шликерное литье). *Шликер* — суспензия твердых веществ в жидкости. Жидкостью в этом случае является вода, органические вещества, термопластичные полимеры. Литейные шликеры представляют собой жидкотекучие системы. Под небольшим давлением, даже под действием собственной массы, они текут и заполняют форму любой конфигурации. Однако для того чтобы отливка имела достаточ-

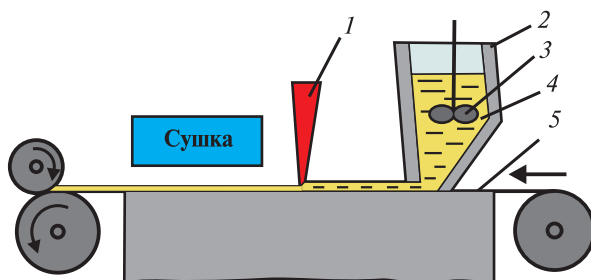


Рис. 7.6. Схема устройства разлива керамического шликера через фильеру на движущуюся подложку:

1 — формирующий нож; 2 — бункер с фильерой;
3 — мешалка; 4 — шликер; 5 — подложка

ную прочность, необходимо либо удаление части пластификатора, либо его затвердевание при охлаждении.

Различают несколько способов шликерного литья:

- литье шликера в пористые формы;
- горячее литье в металлические формы под давлением (парафин);
- литье тонких пленок.

Широкое применение нашел *метод разлива через фильеру* керамического шликера на непрерывно движущуюся подложку (рис. 7.6). Материал подложки должен обеспечивать получение ровной, гладкой поверхности пленки и не допускать прилипания ее к подложке.

Горячее прессование

При горячем прессовании совмещаются процессы формования и спекания изделий в пресс-формах, нагреваемых до нужной температуры (как правило, до реализации пластических свойств материалов [2, 15, 20]).

Достоинства метода:

- хорошие характеристики прочности получаемых изделий;
- относительно невысокие рабочие давления;
- сокращение времени спекания.

Недостатки:

- необходимость использования жаропрочных дорогостоящих пресс-форм, их быстрый износ;
- невысокая производительность.

7.3. ПРОЦЕССЫ СПЕКАНИЯ

Спекание — это происходящий при высоких температурах процесс уплотнения (уменьшения пористости) зернистого материала.

Этот процесс сопровождается, как правило, уменьшением внешних размеров спекающегося тела (усадкой). Спеканию подвергаются изделия, полученные, например, прессованием порошкообразных масс. Такие прессовки вначале имеют пористость порядка 25–60 %. В конечном итоге спекание сводится, в сущности, к «удалению» пор из пористого тела за счет их зарастания.

Движущая сила процесса спекания — это поверхностная энергия. В исходном состоянии пористое тело представляет собой систему, далекую от термодинамического равновесия. Это обусловлено повышенным запасом ее свободной поверхностной энергии.

Поверхностная энергия — это энергия нескомпенсированных атомных связей на поверхности дисперсных частиц и пор.

Как известно, любая система обладает тенденцией к сокращению межфазной поверхности, что равносильно уменьшению поверхностной и, следовательно, общей энергии системы. При спекании такая тенденция и реализуется. Основным физический процесс при спекании – это процесс массопереноса (диффузии) вещества, обеспечивающий заполнение им пор.

В зависимости от механизма массопереноса различают несколько видов спекания:

- твердофазное (диффузионное);
- спекание в присутствии жидкой фазы;
- за счет процесса испарение-конденсация;
- за счет пластической деформации под давлением;
- реакционное.

Твердофазное спекание

Твердофазное спекание осуществляется за счет переноса вещества в твердой фазе под действием только температуры. Последовательность процессов, происходящих при твердофазном спекании можно условно разделить по чисто геометрическому признаку на три стадии (рис. 7.7).

Начальная стадия спекания. На этой стадии пористость прессовки очень велика, и уплотнение зернистого тела сначала происходит за счет скольжения частиц по границам зерен. Таким образом, первая стадия уплотнения связана с перемещением зерен в целом. Данное перемещение заканчивается при достижении плотной упаковки частиц. На этой

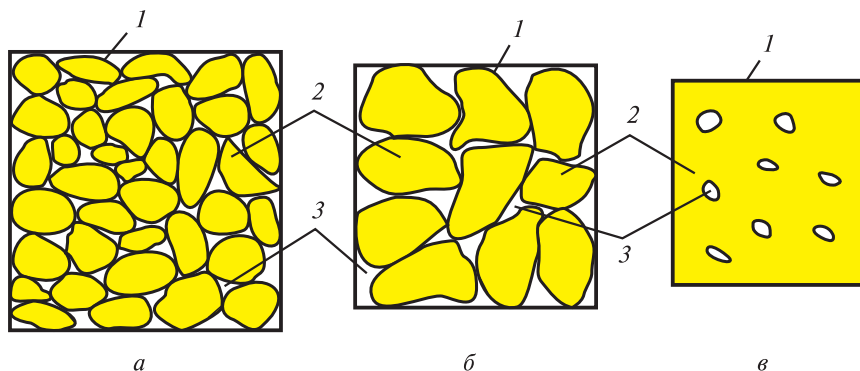


Рис. 7.7. Стадии твердофазного спекания:

а – начальная; *б* – промежуточная; *в* – конечная;

1 – границы спекающегося тела; 2 – твердая фаза; 3 – поры

стадии спекания происходит также взаимное припекание зерен. Оно сопровождается увеличением площади контакта между ними.

Промежуточная стадия спекания характеризуется тем, что места контактов между зернами интенсивно расширяются. Зерна постепенно сливаются друг с другом, теряя свою индивидуальность. В этот период спекающееся тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно чередующихся фаз — твердой фазы и «фазы пустоты». Поры вначале приобретают вид сообщающихся каналов (открытые поры). Уплотнение на этой стадии спекания не связывается с перемещением отдельных зерен, а осуществляется за счет массопереноса в объеме вещества и по поверхности зерен.

Теоретическое описание механизма этого процесса дали в 40-х гг. XX в. советские ученые Я. И. Френкель и Б. Я. Пинес. По Я. И. Френкелю, механизм твердофазового спекания чистых кристаллических тел заключается в вязком течении материала (аналогично жидкостям) или в явлении ползучести твердого вещества в поры при высоких температурах. Это происходит под действием сил поверхностного натяжения зерен твердой фазы. По Б. Я. Пинесу, процесс переноса вещества при твердофазовом спекании осуществляется за счет объемной и поверхностной самодиффузии. Пинес обратил внимание на то, что известная формула Томпсона

$$p_r = p_0 \left(1 + \frac{2\sigma\Omega}{rkT} \right)$$

не содержит массы частиц. Поэтому он решил применить ее к частицам, масса которых равна нулю, т. е. к вакансиям в кристаллической решетке.

В формуле Томпсона p_r — давление пара над изогнутой поверхностью жидкости с радиусом кривизны r ; p_0 — давление пара над плоской поверхностью той же жидкости; σ — коэффициент поверхностного натяжения; Ω — объем, приходящийся на один атом; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура (рис. 7.8).

Вакансии, о которых идет речь, можно рассматривать как своеобразный газ или пар в решетке над поверхностью раздела фаз. Последнее означает, что так же, как и давление над изогнутой поверхностью жидкости, концентрация вакансий в кристаллическом теле вблизи его поверхности зависит от кривизны этой поверхности:

$$\xi_r = \xi_0 \left(1 + \frac{2\sigma V_0}{rkT} \right) \quad \text{или} \quad \Delta = \xi_r - \xi_0 = \frac{2\sigma V_0}{rkT} \xi_0,$$

где ξ_r — концентрация вакансий вблизи искривленной поверхности с радиусом кривизны r ; ξ_0 — равновесная концентрация вакансий вблизи

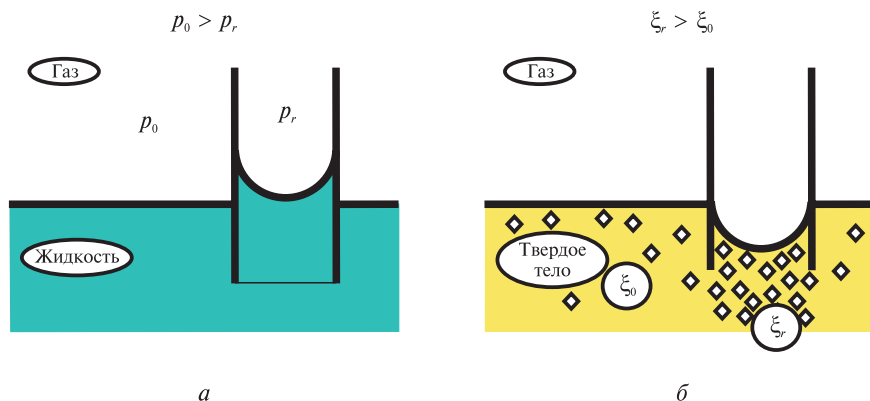


Рис. 7.8. Схема опыта Томпсона (а):

p_r — давление пара над изогнутой поверхностью жидкости с радиусом кривизны r ; p_0 — давление пара над плоской поверхностью той же жидкости.

Схема изменения концентрации вакансий

на границах газ — твердое тело с различной кривизной (б):

ξ_r — концентрация вакансий вблизи искривленной поверхности с радиусом кривизны r ; ξ_0 — равновесная концентрация вакансий вблизи плоской поверхности в объеме кристалла

плоской поверхности в объеме кристалла; Δ — пересыщение вакансий вблизи искривленной поверхности; V_0 — объем, приходящийся на вакансию в кристалле.

Отсюда следует, что чем больше кривизна поверхности кристаллической фазы (т. е. чем меньше радиус кривизны r), тем больше концентрация вакансий вблизи этой поверхности. Кроме того, концентрация вакансий вблизи выпуклой поверхности твердой фазы (с положительным радиусом кривизны) меньше, чем вблизи вогнутой поверхности (с отрицательным радиусом кривизны).

Таким образом, в твердой кристаллической фазе любого пористого тела, содержащего искривленные поверхности раздела фаз с различным радиусом кривизны, всегда существуют градиенты (перепады) концентраций вакансий. При нагревании эти градиенты стремятся выровняться. За счет такого процесса возникает направленный диффузионный поток вакансий из областей с их большей концентрацией в области с меньшей концентрацией. А это эквивалентно встречному потоку материальных частиц (атомов, ионов), т. е. их диффузии в противоположном направлении.

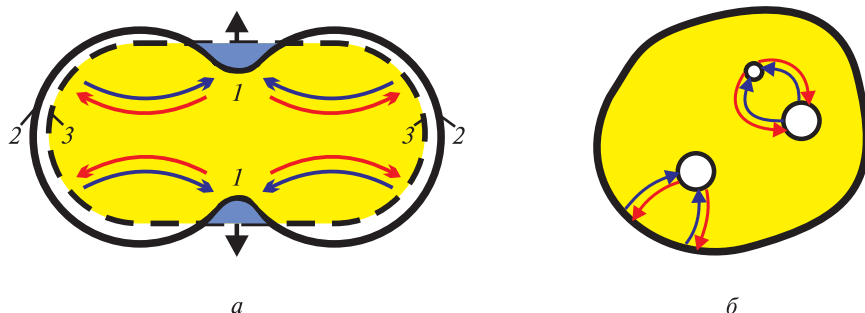


Рис. 7.9. Схемы зарастания пор между зернами (а) и зарастания замкнутых пор в зерне (б):
 1 – контактная граница (перемычка);
 2 – граница зерен до усадки;
 3 – граница зерен после усадки

Схема зарастания свободного пространства (пор) между двумя зернами приведена на рис. 7.9, а. Контактная граница между припекшимися зернами образует перемычку с вогнутой поверхностью с малым радиусом кривизны. Концентрация вакансий вблизи этой поверхности больше, чем вблизи выпуклой поверхности зерен. Поэтому вакансии диффундируют от перемычки к поверхности зерен и там погашаются. К перемычке же диффундирует поток материальных частиц, который расширяет ее, постепенно заполняя пору. Поскольку часть потока вещества, направленного к поверхности перемычки, выносятся на области межзеренного контакта, зерна сближаются, т. е. происходит усадка материала.

Конечная стадия спекания. На этой стадии в спекающемся теле в основном имеются лишь замкнутые изолированные поры. В ходе спекания число и размер их постепенно уменьшаются за счет зарастания (заполнения веществом). Механизм такого зарастания в принципе тот же, что и на промежуточной стадии спекания. Рассмотрим, например, изолированную пору в зерне (см. рис. 7.9, б). Радиус этой поры значительно меньше радиуса самого зерна, поскольку концентрация вакансий вблизи искривленной поверхности поры с большой кривизной будет выше, чем у поверхности зерна с меньшей кривизной. Поэтому вакансии будут мигрировать от поры к поверхности зерна. Атомы или ионы мигрируют в обратном направлении, т. е. к поверхности поры, заполняя ее.

По некоторым данным, механизм вакансионного растворения поры наблюдается, если размеры поры значительно меньше размера зерна. Механизм вязкого течения может действовать при обратном соотношении, т. е. когда крупная пора окружена мелкими зернами.

Спекание в присутствии жидкой фазы

Представим себе два твердых зерна (рис. 7.10), между которыми находится прослойка жидкости. Когда зерна расположены близко друг к другу, пространство между ними можно рассматривать как капилляр с находящейся в нем жидкостью. Если жидкость смачивает зерна (а хорошее смачивание — обязательное условие жидкофазного спекания), то в месте перехода от зерна к зерну образуется вогнутый мениск жидкости с небольшим отрицательным радиусом кривизны (r). Как известно, на жидкость в капилляре за счет поверхностного натяжения действует капиллярное давление, которое всегда направлено в сторону центра кривизны. Величина этого давления может оказаться весьма значительной, достигающей нескольких МПа. При вогнутом мениске центр кривизны (рис. 7.10) находится вне жидкости. Поэтому капиллярное давление поднимает жидкость в капилляре, т. е. вытягивает жидкость из области контакта между зернами в поры (пространство между зернами). Поры постепенно заполняются жидкостью.

Если жидкости достаточно, этот процесс приводит к заполнению пор и стягиванию зерен друг к другу (усадке), в результате чего после охлаждения обжигаемого тела образуется плотная спекшаяся масса.

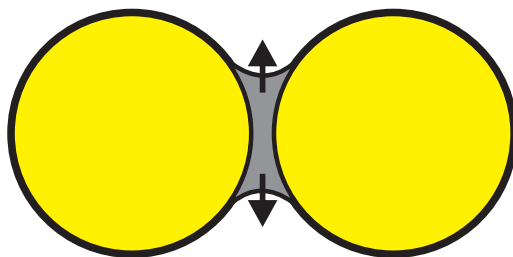


Рис. 7.10. Схема жидкостного спекания

Наиболее важными факторами, определяющими скорость жидкофазного спекания, являются поверхностное натяжение, вязкость жидкой фазы, а также размер частиц твердой фазы. Скорость жидкофазного спекания прямо пропорциональна поверхностному натяжению на границе жидкость — твердая фаза (при условии хорошего смачивания, т. е. при малом поверхностном натяжении на границе жидкость — газ). Она также обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы и размерам частиц твердой фазы. Например, при уменьшении размера частиц от 10 до 1 мкм скорость жидкофазного спекания при прочих равных условиях увеличивается в 10 раз.

Спекание за счет процесса испарение-конденсация

Этот вид спекания происходит в результате испарения (возгонки) твердого вещества с одной поверхности зернистого тела, переноса вещества через газовую фазу и последующей его конденсации на другой поверхности.

Механизм подобного переноса вещества с одной поверхности на другую связан с различием в величине упругости пара над поверхностями с разной кривизной. В частности, упругость пара над выпуклой поверхностью (над поверхностью с положительным радиусом кривизны) конденсированной фазы больше, чем над вогнутой поверхностью (над поверхностью с отрицательным радиусом кривизны).

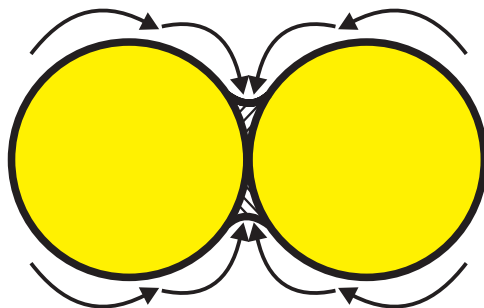


Рис. 7.11. Схема спекания
за счет процесса
испарение-конденсация

На рис. 7.11 приведена схема спекания двух соприкасающихся сферических частиц по механизму испарение-конденсация. При соприкосновении зерен между ними образуется перемычка с вогнутой поверхностью с небольшим отрицательным радиусом кривизны. Упругость пара над этой вогнутой поверхностью меньше, чем над выпуклой поверхностью зерен. Поэтому при температуре, достаточной для возгонки твердой фазы, начнется перенос вещества через газовую фазу с поверхности зерен к поверхности перемычки и конденсация вещества на ней. За счет этого увеличивается площадь контакта между зернами и повышается прочность материала.

Спекание за счет пластической деформации под давлением (горячее прессование)

Это спекание можно рассматривать как разновидность твердофазного. Хотя, в принципе, оно может осуществляться и при наличии жидкой фазы. Однако в отличие от последнего, при котором спекающееся тело подвергается действию только температуры, при спекании за счет пластической деформации спекающееся тело подвергается одновременному воздействию температуры и внешнему давлению (прессованию). Происходит так называемое горячее прессование.

Механизм этого вида спекания заключается в том, что нагретое до высокой температуры кристаллическое тело под действием давления приобретает способность к достаточно интенсивной пластической деформации (вязкому течению). За счет этого происходит перераспределение вещества с заполнением пор. Кроме того, в этом виде спекания действует (особенно на конечной стадии) и диффузионный механизм переноса вещества. Приложение давления вызывает появление в кристаллическом теле внутренних напряжений. Это способствует увеличению перепада концентраций вакансий и, следовательно, усилению диффузионного механизма переноса вещества.

Реакционное спекание

Уплотнение вещества при реакционном спекании в отличие от других видов спекания происходит не за счет пространственного перераспределения вещества, а за счет образования новой фазы в результате химической реакции между твердым веществом и пропитывающей его газовой (паровой) фазой другого вещества. Если в результате такой реакции образуются продукты, которые имеют большие массу и объем по сравнению с исходными твердыми веществами, то они заполняют поры спекающегося тела и повышают его плотность [2, 16].

Глава 8

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Кристаллы важны как для фундаментальных исследований твердых веществ, так и для производства приборов (рис. 8.1). Идеальные требования – большой размер, высокая чистота и максимальное совершенство. В соответствии с общими принципами образования и роста частиц выращивание крупных кристаллов должно проводиться, по возможности, при меньших значениях степени пересыщения исходной системы.



a

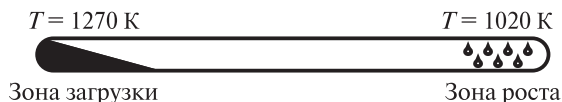


б

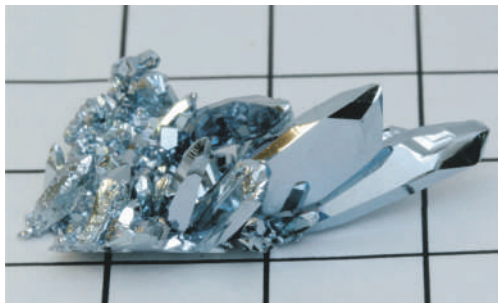
Рис. 8.1. Обработанные монокристаллы (*a*); естественные кристаллы (*б*)

8.1. РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Рост кристаллов по методу газотранспортных химических реакций можно разделить на две категории в зависимости от того, какой характер носит процесс перехода от газа к кристаллу – физический или хи-



a



б

Рис. 8.2. Схема (а) и внешний вид (б) монокристаллов, полученных методом газотранспортных химических реакций в закрытой системе

мический. Если состав пара и кристалла одинаков, процесс — физический. Примерами таких процессов являются сублимация — конденсация, а также распыление. Процесс считается химическим, если во время роста идет химическая реакция. В этом случае состав твердого вещества отличается от состава пара.

Химический транспорт обычно выполняется путем поддержания разности температур между участком загрузки и ростовым участком в закрытой системе (рис. 8.2). Прямая реакция идет на участке загрузки, с образованием газообразных продуктов, а обратная — на ростовом участке, с выделением кристаллов. Температуры T_1 и T_2 , подобранные соответственно для ростового участка и участка загрузки, зависят от того, какая реакция имеет место — эндо- или экзотермическая.

Выращивание монокристаллов возможно как с использованием монокристаллических затравок, так и спонтанно. Рост кристаллов на затравках одноименного материала называют гомоэпитаксиальным, рост на иных подходящих по кристаллографическим параметрам поверхностях — гетероэпитаксиальным.

8.2. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ

В качестве легкоплавких флюсов для расплава в этом случае используют обычно PbO (температура плавления 886°C), PbF_2 (824°C), B_2O_3 (450°C), Bi_2O_3 (817°C), V_2O_5 (670°C) и др. Кристаллизация происходит при охлаждении ниже точки насыщения (рис. 8.3).

Основным достоинством этого метода является то, что кристаллизацию можно проводить значительно ниже температуры плавления получаемого материала.

Недостатки:

- загрязнение монокристаллов элементами флюса;
- необходимость в очень точном регулировании температуры;
- использование дорогостоящих (платиновых и др.) материалов тиглей.

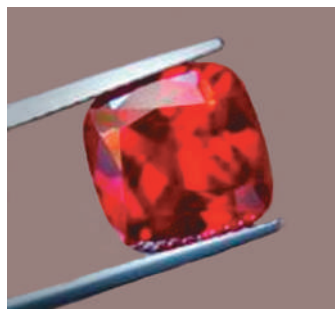
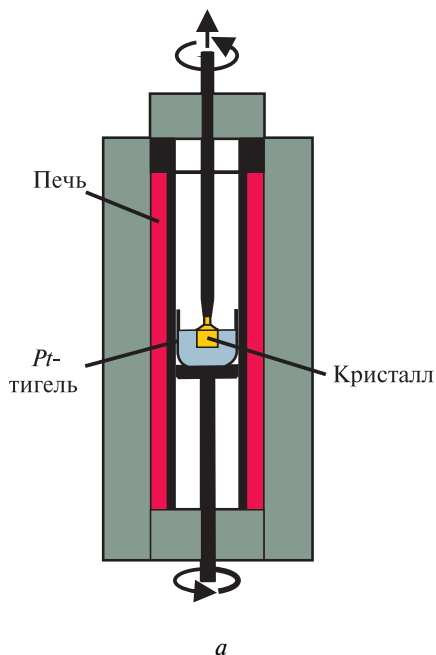


Рис. 8.3. Схема установки спонтанной кристаллизации (а); вид монокристаллов сапфира (б), полученных методом спонтанной кристаллизации

К флюсам предъявляются следующие требования: они не должны быть летучими и токсичными, по возможности минимально входить в состав монокристаллов (если не являются их компонентами). Должна быть умеренная вязкость расплавов. Например, для выращивания кристаллов железиттриевого феррограната $Y_3Fe_5O_{12}$ берут шихту, содержащую 10 мол. % Y_2O_3 , 20,4 Fe_2O_3 , 36,8 PbO , 27,1 PbF_2 , 5,5 мол. % B_2O_3 . Состав кристаллизующегося целевого продукта будет $Y_3Fe_5O_{12}$. По данному варианту температура выдержки расплава — 1250–1300 °С (15 ч), скорость охлаждения после этого до кристаллизации — 0,3–0,5 град/ч. Кристаллизацию прекращают при 950–1000 °С и удаляют оставшийся расплав. Полученные кристаллы очищают кипячением в азотной кислоте.

8.3. МЕТОД ВЕРНЕЙЛЯ

Метод Вернейля реализуется путем высыпания маленьких порций порошковой шихты в трубчатую печь, где эта шихта расплавляется во время падения в кислородно-водородном пламени и питает каплю расплава на поверхности затравки. За-

травка при этом вытягивается постепенно вниз, а капля пребывает на одном и том же уровне по высоте печи (рис. 8.4). Скорость выращивания составляет несколько миллиметров в час.

Преимущества данного метода:

- отсутствие флюсов и дорогостоящих материалов тиглей;
- отсутствие необходимости точного контроля температуры;
- возможность контроля за ростом монокристалла.

Недостатки:

- из-за высокой температуры роста кристаллы имеют внутренние напряжения;
- стехиометрия состава может нарушаться вследствие восстановления компонентов водородом и испарения летучих веществ.

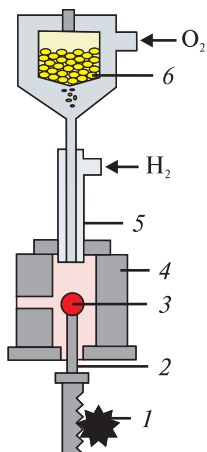


Рис. 8.4. Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Вернейля:

- 1 — механизм опускания кристалла;
2 — кристаллодержатель;
3 — растущий кристалл; 4 — муфель;
5 — горелка; 6 — бункер с порошком

8.4. МЕТОД БРИДЖМЕНА

В соответствии с данным методом зарождающиеся в нижней части тигля с расплавом монокристаллы служат затравкой. Тигель опускается в более холодную зону печи. Нижняя часть тигля – коническая (рис. 8.5). Скорость выращивания кристалла составляет несколько миллиметров в час.

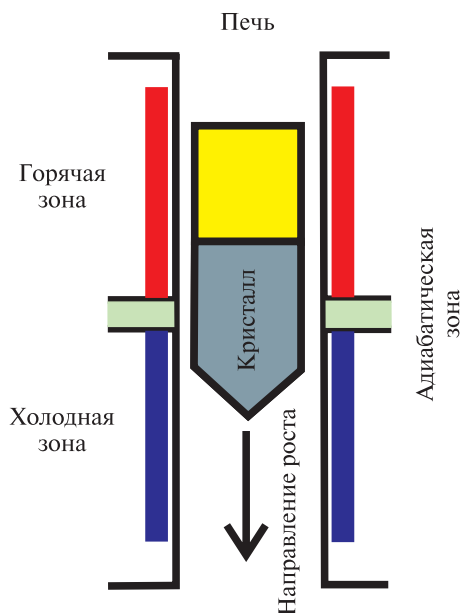
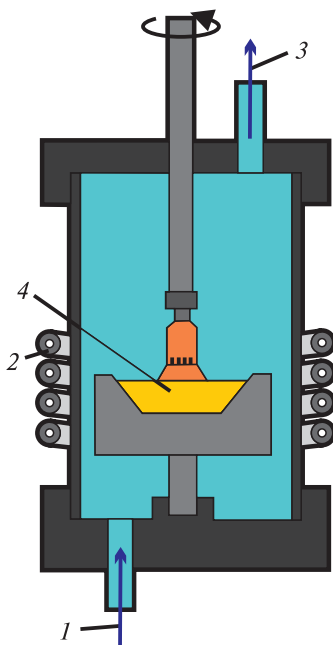


Рис. 8.5. Схема
выращивания монокристаллов
по методу Бриджмена

8.5. МЕТОД ЧОХРАЛЬСКОГО

По методу Чохральского производят вытягивание монокристалла из ванны с расплавом вверх на затравку (рис. 8.6). Нагрев обычно осуществляют при помощи СВЧ-излучения. Для снятия возникающих на-

пряжений используют дополнительную печь, через которую проходит выращиваемый кристалл.



*Рис. 8.6. Схема
установки для выращивания
монокристаллов
по методу Чохральского:
1 — вход газа; 2 — печь;
3 — выпуск газа;
4 — тигель с расплавом*

8.6. МЕТОД ЗОННОЙ ПЛАВКИ

Зонная плавка заключается в прогонке зоны расплава по длине заготовки поликристаллического материала. Одновременно с ростом монокристалла в зоне расплава концентрируются примеси. Таким образом происходит очистка кристалла, конечную часть которого с примесями затем удаляют. Нагрев обычно осуществляется индукционным, радиационно-оптическим или каким-либо другим методом (рис. 8.7).

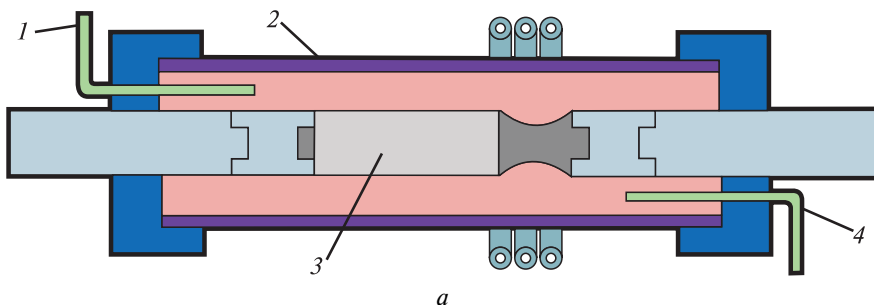


Рис. 8.7. Выращивание монокристаллов по методу зонной плавки:
а — схема установки: 1 — подача аргона; 2 — кварцевый цилиндр;
 3 — образец; 4 — выход аргона;
б — внешний вид монокристалла

Метод основан на меньшей концентрации примеси в кристаллической решетке монокристаллов при медленной кристаллизации, т. е. кристаллы выделяют примеси в расплав в процессе их роста. Так как расплав активен, то для предупреждения взаимодействия с тиглем используют бестигельную зонную плавку. При этом поверхностное натяжение удерживает расплав от растекания.

8.7. РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Выращивание кристаллов из растворов хотя и происходит намного медленнее, чем рост из расплавов, однако имеет такие преимущества, как простота аппаратного оформления и возможность проведения процесса при комнатной температуре. Этот способ позволяет получать кристаллы, плавящиеся инконгруэнтно, а также кристаллы, претерпевающие фазовые переходы при охлаждении от температур плавления.

8.8. ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ

Для реализации гидротермального метода исходные вещества, например оксиды, растворяют в водных растворах кислот или щелочей. Раствор помещают в автоклав, который нагревают (рис. 8.8). Так, например, получение монокристаллов ферритов ведут при 375–725 °С и давлении 1800–2000 атм. Из-за разницы температур в верхней и нижней зонах автоклава вверх выделяется кристалл. Выращиваемые монокристаллы обычно имеют высокое качество и характерную кристаллографическую огранку, так как растут в условиях, близких к равновесным.

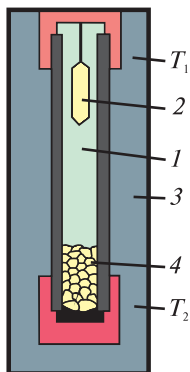


Рис. 8.8. Схема автоклава для гидротермального синтеза:
1 – раствор; 2 – кристалл; 3 – печь;
4 – вещество для кристаллизации

8.9. МЕТОД ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При выращивании кристаллов путем твердофазной рекристаллизации приводят в соприкосновение поликристаллическую заготовку и монокристаллическую затравку. Между ними иногда помещают вещество, инициирующее процесс рекристаллизации, в частности при получении ферритовых кристаллов – оксид железа (тонкий слой). При нагреве происходит рекристаллизация поликристалла, поры выходят на поверхность, а монокристалл увеличивает свои размеры за счет роста в сторону поликристалла [2, 11, 14].

Глава 9

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Основными участниками процесса нанесения пленки являются кристаллическая подложка, которая должна удовлетворять ряду требований (например, возможности эпитаксиального роста продукта на ней), и источник паров целевого продукта или исходных компонентов (тогда одновременно с осаждением на подложке будет происходить и химическая реакция).

Получение качественных тонких пленок — сложная многопараметрическая задача. Основными управляющими параметрами процесса в этом случае являются кристаллографическая ориентация подложки, качество ее поверхности, температура подложки, скорость нанесения пленки, которая зависит как от величины пересыщения пара, так и от газодинамических особенностей реактора.

Чтобы образовалось покрытие на поверхности твердотельной подложки, частицы осаждаемого материала должны пролететь через среду реактора и вступить в непосредственный контакт с подложкой. После попадания на поверхность значительная часть частиц должна адсорбироваться на ней, либо за счет химической реакции с поверхностью образовать новое соединение, которое останется на поверхности. Эти частицы могут быть атомами, молекулами, ионами атомов, ионизированными молекулами или маленькими кусочками материала как заряженными, так и незаряженными, а средой-носителем — твердое вещество, жидкость, газ или вакуум.

Таким образом, характеризовать процессы осаждения может ряд факторов:

- среда (твердая, жидкая, газообразная, вакуум);
- тип осаждаемых частиц (атом, молекула, ион, небольшие зерна материала);

- метод введения осаждаемого материала в среду-носитель (перемешивание или растворение материала, введение перемешанного материала в виде осадка, испарение, электрохимическая реакция на поверхности электрода-источника, бомбардировка его поверхности частицами);

- реакция на поверхности подложки (конденсация материала, химическая реакция осаждаемых компонентов на поверхности подложки, испарение жидкого носителя, электрохимическая реакция на поверхности, имплантация);

- механизм переноса осаждаемых частиц от источника к подложке (свободный полет, диффузия в газе, диффузия в жидкости).

Основные методы получения тонких пленок подразделяют на физические и химические.

Физические методы:

- термическое испарение за счет резистивного нагрева;
- электронно-лучевое испарение;
- лазерное испарение;
- ионно-лучевое распыление;
- катодное распыление;
- магнетронное распыление.

Химические методы:

- осаждение из газовой фазы;
- метод распылительного пиролиза;
- жидкофазная эпитаксия;
- электролиз;
- золь-гель метод.

9.1. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИСПАРЕНИЕМ В ВЫСОКОМ ВАКУУМЕ

Термин *напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы* обозначает группу методов напыления тонких пленок в вакууме, в которых покрытие получается путем прямой конденсации пара.

Проблемы, связанные с загрязнениями в среде-носителе при получении пленок, легко решаются при использовании методов осаждения в сверхвысоком вакууме (при давлении менее 10^{-6} Па). Метод термического испарения заключается в нагреве исходных материалов с помощью какого-либо источника энергии до температуры испарения и конденсации паров на поверхности твердого тела в виде тонких пленок и покрытий. В зависимости от температуры испарения материал нагревают резистивным способом, воздействием высокочастотного электромаг-

нитного поля, бомбардировкой ускоренными электронами, лучом лазера и с помощью электрического разряда.

Преимущества метода генерации потока осаждаемого вещества термическим испарением:

- возможность нанесения пленок металлов (в том числе тугоплавких), сплавов, полупроводников и диэлектрических материалов;
- простота реализации;
- высокая скорость испарения вещества и возможность регулирования ее в широких пределах;
- возможность получения покрытий, практически свободных от загрязнения.

Резистивный нагрев

Нагрев резистивным способом обеспечивается за счет тепла, выделяемого при прохождении электрического тока непосредственно через напыляемый материал или через испаритель, в котором он помещается (рис. 9.1). Конструктивно резистивные испарители подразделяются на проволочные, ленточные и тигельные. Способ применяется при испарении материалов, температура нагрева которых не превышает 1500 °С.

Резистивный нагрев, используемый во многих испарительных установках, имеет несколько существенных недостатков, таких как загрязнение от нагревателя тигля, ограничения по относительно низкой мощ-

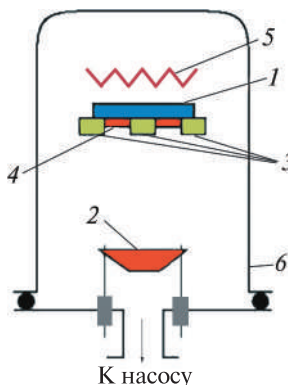


Рис. 9.1. Схема испарительной части вакуумной установки для получения пленок:
1 – подложка; 2 – лодочка с испаряемым сплавом;
3 – маска; 4 – пленка; 5 – нагреватель;
6 – корпус вакуумной камеры

ности нагревательных элементов. Это не позволяет напылять чистые пленки и испарять материалы с высокой температурой плавления.

Материалы испарителя должны удовлетворять следующим требованиям:

- давление пара материала испарителя при температуре испарения должно быть пренебрежимо мало по сравнению с упругостью пара напыляемого вещества;
- материал испарителя должен хорошо смачиваться расплавленным напыляемым металлом с целью обеспечения хорошего теплового контакта и равномерного потока пара;
- химическое взаимодействие между контактирующими материалами, обуславливающее загрязнение покрытий и разрушение испарителей, должно отсутствовать.

Лодочки (или держатели) для резистивного нагрева изготавливаются из тугоплавких металлов, которые могут нагреваться при прохождении через них электрического тока. Это вольфрам, тантал, платина, графит.

Электронно-лучевое испарение

Принципиальная схема электронно-лучевого испарения в вакууме дана на рис. 9.2. Испарение электронным лучом лишено недостатков, присущих резистивному нагреву.

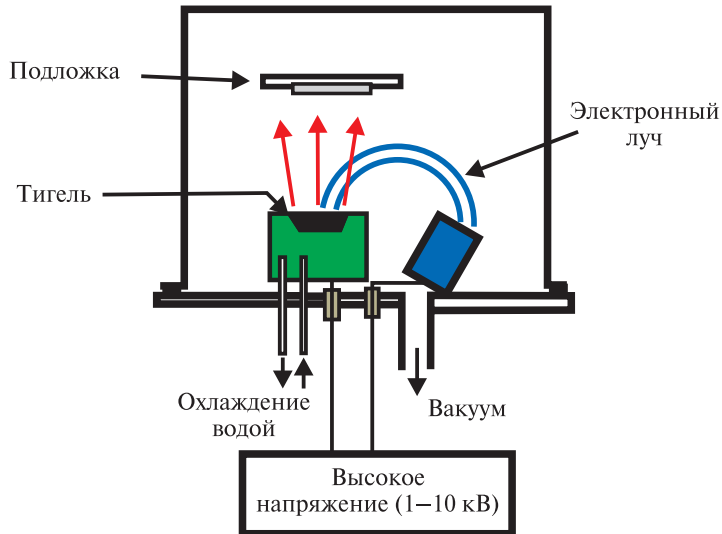


Рис. 9.2. Принципиальная схема электронно-лучевого испарения в вакууме



Рис. 9.3. Вид внутри камеры
электронно-лучевого испарителя

Механизм электронно-лучевого испарения: посредством нагрева нити накала, которая служит катодом, происходит термоэмиссия электронов, причем нить накала располагается не на одной линии с подложкой. Таким образом, устраняется появление в пленке примесей от материала катода.

Лучшие результаты при напылении получаются, если испаряемый материал разместить в небольшом углублении охлаждаемого водой медного нагревателя. Электронный ток силой 100–500 мА создается вольфрамовой нитью накала, находящейся вне поля прямого видения со стороны испаряемого вещества, и ускоряется высоким напряжением 3–10 кВ. Электронный луч с помощью магнитного поля направляется на маленький участок испаряемого вещества, которое локально плавится (рис. 9.3). Некоторые соединения перед испарением подвергаются диссоциации, и от испарителя в первую очередь отделяется компонент, который имеет более высокое давление пара. Для преодоления этого эффекта различные компоненты соединения испаряются из отдельных источников со скоростями, соответствующими молекулярному составу конденсата.

Испарение электронным лучом с ионным ассистированием

В некоторых методах испарения используют обработку ионным лучом подложки для улучшения качества пленки (рис. 9.4). В этом случае ионная пушка, генерирующая ионы, применяется в сочетании с испа-

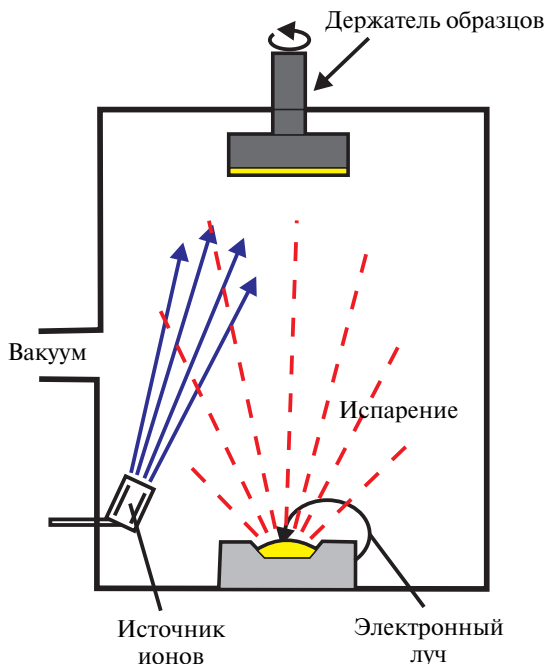


Рис. 9.4. Принципиальная схема испарения электронным лучом с ионным ассистированием

рительным источником. В основном используются ионы инертных газов, которые при контакте с поверхностью модифицируют пленочную структуру и состав, делая пленку более прочной и устойчивой.

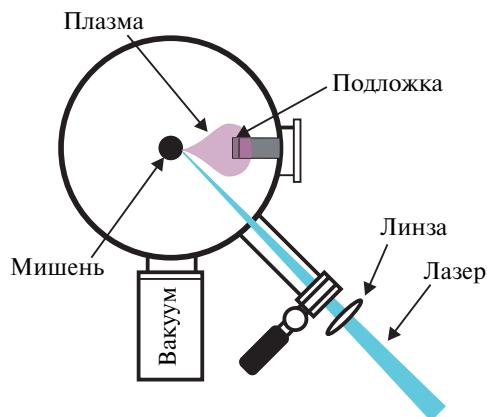
Лазерная абляция

Лазерная абляция — метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом.

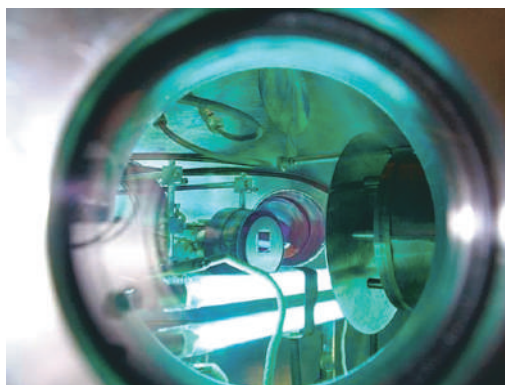
Лазерное излучение обеспечивает самую высокую плотность энергии на распыляемой поверхности. Это делает лазерную абляцию практически безальтернативным методом получения сложных оксидных систем, в состав которых входят элементы с различными коэффициентами распыления. Метод успешно применяется для получения многокомпонентных оксидов. Данная методика получения различного рода сложных

пленочных структур приобрела популярность после первого удачного ее применения для роста тонких пленок сверхпроводников.

При низкой мощности лазера вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов, т. е. над облучаемой поверхностью образуется слабая плазма, обычно не светящаяся (этот режим часто называется лазерной десорбцией). При плотности мощности лазерного импульса, превышающей порог режима абляции, про-



a



б

Рис. 9.5. Схема установки (а) для проведения лазерной абляции; вид внутри камеры установки (б)

исходит микровзрыв с образованием кратера на поверхности образца и светящейся плазмы вместе с разлетающимися твердыми и жидкими частицами (аэрозоля). Режим лазерной абляции иногда также называется *лазерной искрой*.

Схема установки для проведения лазерной абляции изображена на рис. 9.5. Мощный лазер располагается снаружи установки. При помощи оптической системы лазерный луч направляется в камеру и фокусируется на мишени. Таким образом, лазерная абляция — это процесс быстрого плавления и испарения материала мишени при использовании высокоэнергетического лазерного излучения, с последующим переносом материи от мишени к подложке в вакууме. Глубина проникновения лазерного луча в поверхность мишени мала (приблизительно 10 нм). Это означает, что только тонкий поверхностный слой материала подвержен воздействию излучения, в то время как оставшаяся часть мишени остается незатронутой. Таким образом, лазерная абляция является неравновесным процессом. Говоря о ее достоинствах, можно отметить, что лазерная абляция — один из наиболее быстрых методов получения тонкопленочных покрытий, он предоставляет четко ориентированное направление распространения плазмы, наряду со стехиометрическим переносом материи от мишени к подложке.

9.2. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК РАСПЫЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ ИОННОЙ БОМБАДИРОВКОЙ

Распыление — это явление передачи момента импульса от налетающей частицы к частицам поверхности мишени с последующим отрывом атомов или молекул и переводом их в вакуум.

Ионное распыление — метод вакуумного напыления, в котором осаждаемый атомарный поток получают в результате бомбардировки ускоренными ионами поверхности исходного напыляемого материала и последующей инжекции распыленных частиц в газовую фазу.

Характер взаимодействия бомбардирующих ионов с поверхностью твердого тела определяется их энергией. При энергиях меньше 5 эВ, взаимодействие ограничивается физически и химически адсорбированными слоями, вызывая их десорбцию и обуславливая протекание различных химических реакций. При кинетических энергиях, превышающих энергию связи атомов в кристаллической решетке, бомбардировка вызывает разрушение приповерхностного слоя и выброс атомов в газовую фазу (распыление). Минимальная энергия ионов, приводящая к

выбиванию атомов с поверхности, называется пороговой энергией распыления. Значение ее находится в интервале энергий от 15 до 30 эВ.

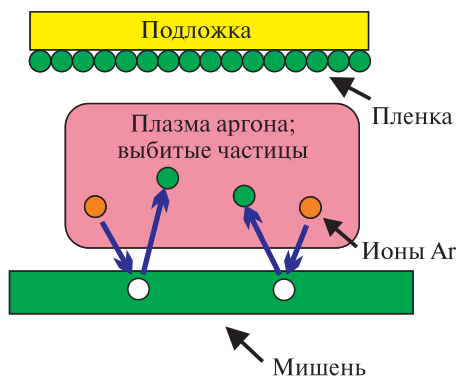
Характеристикой процесса ионного распыления служит коэффициент распыления, определяемый количеством атомов, выбитых с бомбардируемой поверхности падающим ионом. При возрастании энергии бомбардирующих ионов свыше 100 эВ коэффициент распыления резко увеличивается и в области 5–10 кэВ выходит на насыщение. Дальнейшее повышение кинетической энергии свыше 100 кэВ приводит к снижению распыления, вызванному радиационными эффектами и внедрениями ионов в кристаллическую решетку. Распыление вызывается, в основном, передачей импульса энергии от бомбардирующей частицы атомам кристаллической решетки в результате серии последовательных столкновений. Передача импульса от падающих ионов происходит в первых атомных слоях решетки. Например, при бомбардировке поверхности поликристаллической меди ионами аргона с энергией 1000 эВ глубина проникновения равнялась нескольким атомным слоям.

Наибольшее распространение в качестве источника бомбардирующих ионов получил инертный газ аргон, имеющий массу, достаточную для распыления, и характеризующийся относительно малой стоимостью.

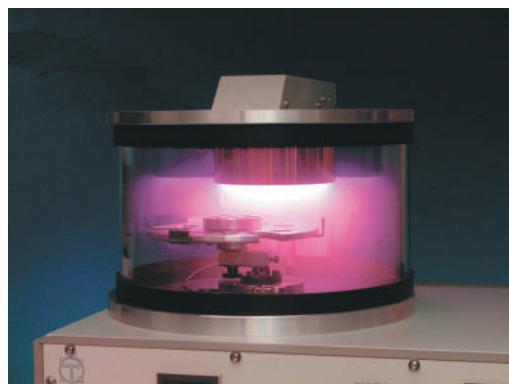
В установках поток распыленных атомов создается либо в результате бомбардировки ионами плазменного разряда поверхности исходного напыляемого материала, находящегося под отрицательным потенциалом или являющегося катодом тлеющего разряда (*ионно-плазменное распыление* с его разновидностями — катодным и магнетронным распылением), либо за счет бомбардировки ускоренными ионами, эмитированными автономным источником (*ионно-лучевое распыление*).

Катодное распыление

В этом методе осаждения тонких пленок материал, который должен напыляться, используется в качестве катода в системе с тлеющим разрядом в инертном газе. Подложка, на которую нужно осадить пленку, располагается на аноде. Вакуумный объем, содержащий анод и катод, откачивают до давления 10^{-4} Па, после чего производят напуск инертного газа (обычно это Ag при давлении 1–10 Па). Для зажигания тлеющего разряда между катодом и анодом подается высокое напряжение 1–10 кВ. Положительные ионы газа, источником которых является плазма тлеющего разряда, ускоряются в электрическом поле по направлению к катоду и достигают его с большой энергией, возрастание которой происходит в прикатодной области (рис. 9.6). В результате ионной



a



б

Рис. 9.6. Схема установки катодного распыления (*a*); установка в действии (*б*)

бомбардировки материал с катода распыляется главным образом в виде нейтральных атомов, но частично и в виде ионов. Распыленное вещество конденсируется на всей окружающей площади, в том числе на подложках, расположенных на аноде. Скорость процесса напыления определяется удельной мощностью у поверхности мишени, размером зоны эрозии, расстоянием мишень — подложка, материалом мишени и давлением рабочего газа. Необходимо также учитывать тот факт, что для предотвращения растрескивания, сублимации или плавления мишень охлаждается по системе каналов в катоде. Поэтому для поддержания оптимальной температуры получения тонкопленочных покрытий не-

обходимо найти оптимальную скорость подачи охладителя (чаще всего это обычная вода).

Достоинства метода: простота и легкость изготовления мишеней.

Недостатки:

- низкая скорость напыления;
- разогрев подложки из-за бомбардирования ее поверхности частицами;
- маленькие площади напыления.

Магнетронное распыление-напыление

С использованием магнитного поля эффективность ионизации около мишени может быть значительно улучшена. В обычных планарных диодных процессах ионы образуются относительно далеко от мишени и вероятность потери своей энергии в результате столкновений достаточно велика. Схема магнетронной распылительной системы приведена на рис. 9.7.

Основными элементами установки магнетронного распыления являются: плоский катод, изготовленный из напыляемого материала; анод, устанавливаемый по периметру катода; магнитная система, обычно на основе постоянных магнитов; система водоохлаждения. Силовые линии магнитного поля, замыкаясь между полюсами, пересекаются с линиями электрического поля. Принцип действия установки основан на торможении электронов в скрещенных электрических и магнитных полях. Таким образом, в магнетронных устройствах при одновременном действии электрических и магнитных полей изменяется траектория движения электрона. Электроны, эмитированные катодом и образующиеся в результате ионизации, под действием замкнутого магнитного поля локализуются непосредственно над поверхностью распыляемого материала. Они как бы попадают в ловушку, образуемую, с одной стороны, действием магнитного поля, заставляющего двигаться электроны по циклоидальной траектории вблизи поверхности, с другой — отталкиванием их электрическим полем катода в направлении к аноду. Вероятность и количество столкновений электронов с частицами аргона и их ионизация резко возрастают. Из-за неоднородности действия электрических и магнитных полей в прикатодной зоне интенсивность ионизации в разных участках различна. Максимальное значение наблюдается в области, где линии индукции магнитного поля перпендикулярны вектору напряженности электрического поля, минимальное — где их направление совпадает. Локализация плазмы в прикатодном пространстве позволяет получить значительно большую плотность ионного тока при меньших рабочих давлениях и, соответственно, обеспечить высокие скорости распыления.

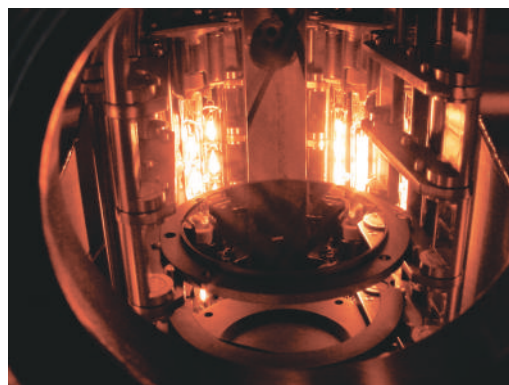
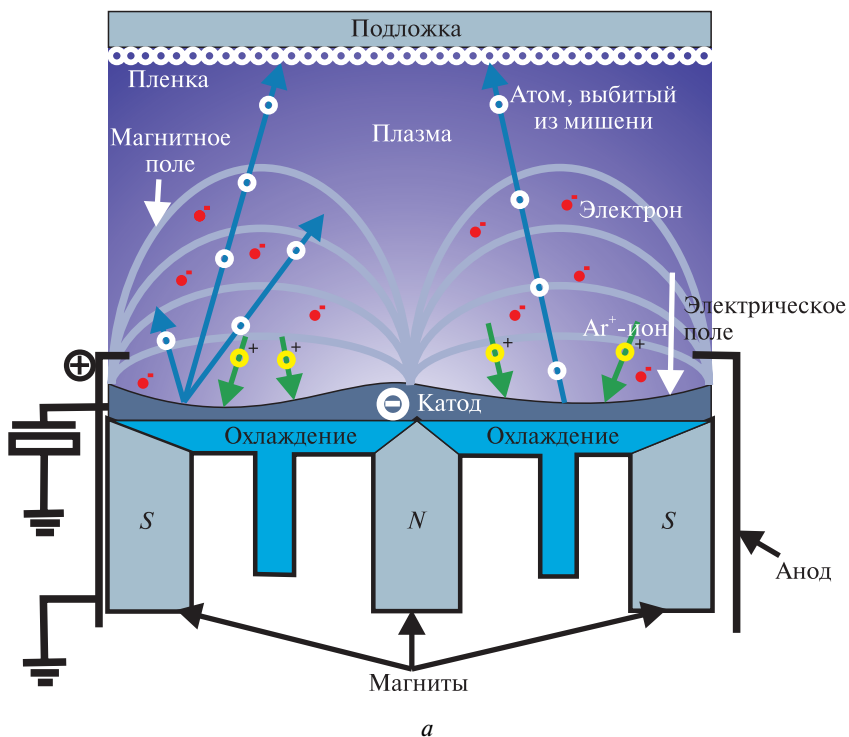


Рис. 9.7. Схема магнетронной распылительной системы (а); вид внутри установки магнетронного распыления (б)

Достоинства метода:

- высокая скорость напыления;
- низкий уровень бомбардировки подложки.

Недостатки:

- проблемы с выбором материалов мишени;
- сложности с ее производством. Поскольку на небольшой участок площади мишени приходится большая мощность, мишени должны изготавливаться без пустот и пор, чтобы избежать локального плавления и разбрызгивания вещества.

Напыление воздействием высокочастотного электромагнитного поля

При помощи напыления воздействием высокочастотного электромагнитного поля появилась возможность получать пленки непроводящих материалов из-за отсутствия в этом методе эффекта накопления заряда на поверхности мишени. Большинство ионов немобильны в условиях высокочастотного напыления (5–30 МГц) в отличие от электронов, которые чувствительны к колебаниям прикладываемого потенциала. Если электрод подсоединяется к высокочастотному генератору, то на нем появляется отрицательное напряжение вследствие различия в подвижности между электронами и ионами. Из-за более высокой частоты колебаний электронов и их большей энергии напыление может произ-

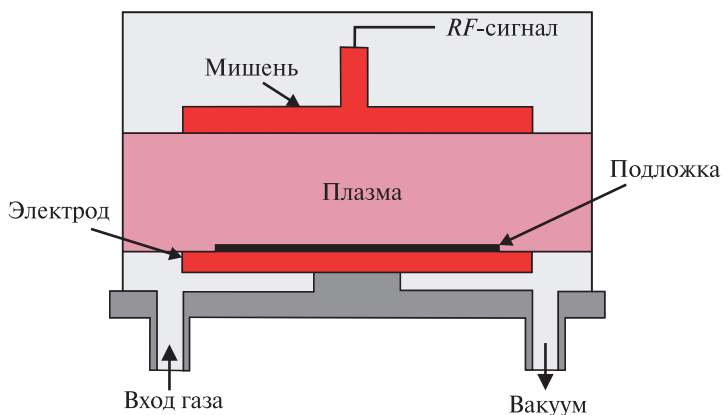


Рис. 9.8. Схема напыления воздействием высокочастотного электромагнитного поля

водиться при достаточно низких давлениях в сравнении с магнетронным напылением. Следовательно, большее количество соударений может приводить к ионизации (рис. 9.8).

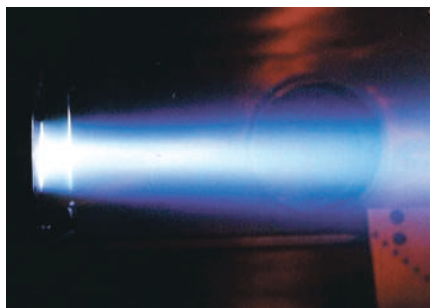
Ионно-лучевое распыление

В данном методе для распыления используется пучок частиц высокой энергии. Для создания таких потоков частиц с контролируемой энергией разработаны системы ионных пушек (рис. 9.9).

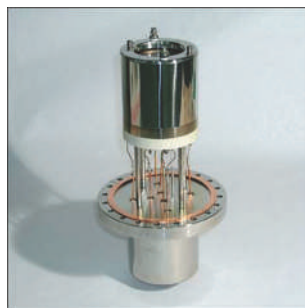
Технология ионно-лучевого распыления заключается в бомбардировке мишени заданного состава пучком ионов с энергией до 5000 эВ с последующим осаждением распыленного материала на подложку (рис. 9.10). При этом стехиометрия формируемого покрытия идентична мишени. Эта современная технология предназначена для нанесения прецизионных нанослойных покрытий с высокой плотностью и низкой шероховатостью.

Дополнительными преимуществами технологии ионно-лучевого распыления являются возможность проведения реактивных и неактивных процессов в одной камере без переналадки (например, из мишени Si можно получать покрытия Si, SiO₂, Si₃N₄), возможность нанесения покрытий на термочувствительные подложки (пластики и т. д.), так как процесс нанесения характеризуется низкими температурами до 90 °С. Кроме того, возможен перенос нанокompозитных материалов мишени на подложку без изменения их состава.

В большинстве случаев ионно-лучевое распыление проводится при энергии ионов 100–1000 эВ, что обеспечивает поддержание низкой температуры подложки и ограничивает ее радиационное повреждение. При энергии свыше 1000 кэВ ионы проникают так глубоко, что лишь не-



а



б

Рис. 9.9. Ионный пучок (а) и ионный источник (б)

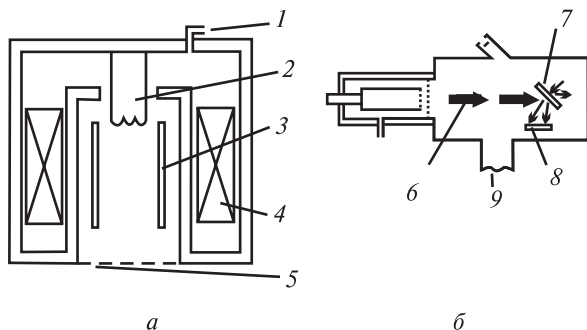


Рис. 9.10. Схемы ионного источника (а) и установки ионно-лучевого распыления (б):
 1 — напуск рабочего газа; 2 — термоэлектронный катод;
 3 — анод; 4 — магнитная система; 5 — ускоряющий электрод; 6 — пучок ионов; 7 — распыляемый материал;
 8 — подложка; 9 — присоединение к вакуумной системе

большое количество поверхностных атомов распыляется, коэффициент распыления уменьшается. Иными словами, распыление — процесс, в котором увеличение энергии ионов неэффективно. Коэффициент распыления материала зависит от типа бомбардирующих его ионов. Атомная масса падающего иона является одним из факторов, определяющих величину импульса, которая может быть передана атомам подложки. Инертный газ аргон наиболее широко используется в ионно-лучевом распылении, поскольку обеспечивает высокий коэффициент распыления, дешев и легко доступен. Коэффициент распыления зависит не только от природы бомбардирующих ионов, но и от природы материала мишени, причем определяется положением распыляемого элемента в периодической системе и обратно пропорционален теплоте сублимации. Часто используемые в микроэлектронике материалы — палладий, платина, золото — имеют сравнительно высокий коэффициент распыления, тогда как углерод, титан и тантал — низкий.

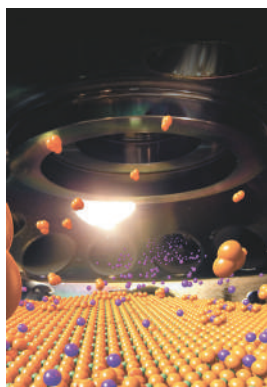
Есть установки ионно-лучевого распыления, содержащие два ионных источника: источник ионов с холодным полым катодом на основе самостоятельного двухкаскадного разряда низкого давления для распыления мишеней и источник ионов Кауфмана холловского типа с открытым торцом для создания ассистирующего потока низкоэнергетических ионов.

Ионно-лучевое распыление является методом анизотропного распыления с очень высоким разрешением, который обеспечивает хорошее качество покрытий, воспроизводимость и вносит минимальное загрязнение.

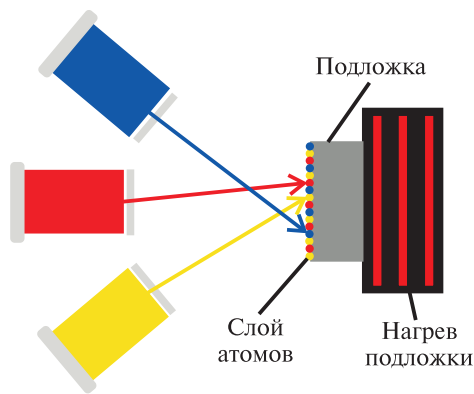
Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия — эпитаксиальный рост в условиях сверхвысокого вакуума.

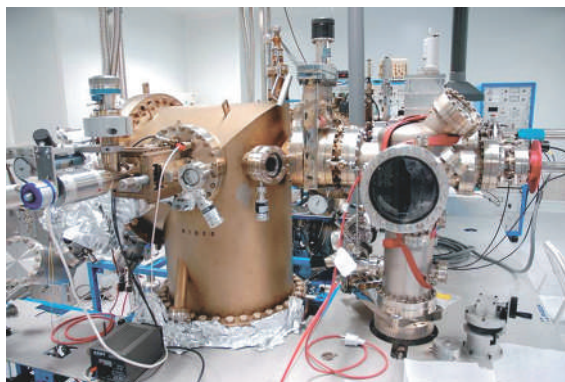
Этот метод позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно-гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные подложки с атомарно-гладкой поверхностью. В основе



а



б



в

Рис. 9.11. Иллюстрация роста пленки внутри установки молекулярно-лучевой эпитаксии (*а*); схема установки (*б*); внешний вид установки молекулярно-лучевой эпитаксии (*в*)

метода лежит осаждение испаренного в молекулярном источнике вещества на кристаллическую подложку.

Источник, в котором формируются молекулярные и атомные пучки, представляет собой камеру, соединенную с высоковакуумным объемом при помощи отверстия в тонкой стенке или узкого капилляра в толстой стенке. Исследуемые молекулы или атомы вводятся в камеру источника в виде газа или пара при давлении несколько миллиметров ртутного столба. Для увеличения интенсивности пучков применяют источники с несколькими отверстиями или капиллярами, расстояние между которыми должно быть несколько больше их диаметра. Соударения с частицами остаточного газа разрушают молекулярные и атомные пучки тем быстрее, чем хуже вакуум. Длина молекулярных и атомных пучков в идеальном вакууме в этом случае чрезвычайно велика, так как возможны были бы только соударения «догона». Несмотря на достаточно простую идею, реализация данной технологии требует чрезвычайно сложных технических решений (рис. 9.11).

Основные требования к установке молекулярно-лучевой эпитаксии:

- в рабочей камере установки необходимо поддерживать сверхвысокий вакуум (около 10^{-8} Па);
- чистота испаряемых материалов должна достигать 99,999 999 %;
- необходим молекулярный источник, способный испарять тугоплавкие вещества (такие как металлы) с возможностью регулировки плотности потока вещества.

Особенностью эпитаксии является невысокая скорость роста пленки (обычно менее 1000 нм в минуту).

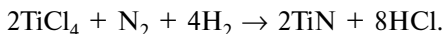
9.3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК

Газотранспортные реакции

Химическое осаждение из газовой фазы для получения пленок происходит в процессе химической реакции вещества на горячей поверхности подложки. Осаждаемый материал находится в газообразном состоянии и смешан с инертным газом-носителем. Важность этого метода заключается в возможности его использования для осаждения разнообразных элементов и соединений при относительно низких температурах и атмосферном давлении.

Метод химического осаждения пленок из газовой фазы основан на гетерогенных химических реакциях в парогазовой среде, окружающей подложку, в результате которых образуются покрытия.

Исходными продуктами служат, например, газообразные галогениды, которые при взаимодействии с другими составляющими смесей (водородом, аммиаком, окисью углерода и т. д.) образуют покрытие. Разложение галогенида происходит вследствие термической химической реакции ($T = 1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Например, для случая получения нитрида титана имеем:



Другой пример реакции химического переноса — осаждение арсенида галлия с помощью хлоридного процесса — зависит от следующей обратимой реакции:



Перенос GaAs от источника к подложке зависит от разности температур между источником GaAs и газоносителем, с одной стороны, и подложкой и газоносителем — с другой. Каждая из указанных областей поддерживается при разных температурах, где T_1 — температура источника GaAs; T_2 — температура подложки, на которой осаждается GaAs, $T_1 > T_2$. Это позволяет испарять арсенид галлия из горячего источника при температуре T_1 в направлении к более холодной подложке при температуре T_2 через промежуточную газообразную среду различного химического состава.

Реакция восстановления. Водород является наиболее распространенным восстановительным элементом. Примером может служить осаждение кремния при восстановительной реакции тетрахлорида кремния с водородом, которое происходит при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Реакция окисления. Пленки двуокиси кремния можно осаждать, также используя реакцию силана с кислородом.

Приведем еще примеры:

- пиролитическое осаждение графита из метана, которое происходит при температуре подложки $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- осаждение кремния из силана (SiH_4) при температурах $800\text{--}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, осаждение никеля из его карбонильных соединений, которое проводится при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Химическое газофазное нанесение пленок (CVD-метод – Chemical Vapor Deposition method)

Химическое газофазное нанесение пленок (CVD-метод) осуществляется путем направления одного или нескольких летучих прекурсоров на подложку, где они разлагаются или вступают в реакции, образуя требуемые пленки.

Формирование покрытий CVD-методом происходит за счет протекания на нагретой поверхности изделий гетерогенных процессов разложения (водородного восстановления) металлсодержащих химических соединений, находящихся в реакционном объеме в газообразном состоянии. Механизм осуществления CVD-метода показан на рис. 9.12. Благодаря высокой подвижности и интенсивности процессов массопереноса, присущих газообразным средам, метод CVD обладает исключительной «кроющей» способностью. Возможность обеспечивать высокие массовые потоки к покрываемой поверхности металлсодержащего соединения в газообразном состоянии позволяет реализовать высокую производительность процессов нанесения покрытия. При этом скорость роста может достигать от нескольких сотен микрон в час до нескольких миллиметров в час. Высокая поверхностная подвижность адсорбированных металлсодержащих соединений позволяет в CVD-процессах получать покрытия с плотностью, близкой к теоретической, при температурах, составляющих приблизительно $1/3$ от температуры плавления материала, что недоступно для других методов нанесения покрытий, а также формировать совершенные эпитаксиальные покрытия.

Мощным инструментом воздействия как на кинетику CVD-процессов нанесения покрытий, так и на свойства покрытий является *метод CVD с плазменной поддержкой (PECVD)*. Применение различных приемов возбуждения плазмы в реакционном объеме и управление ее параметрами

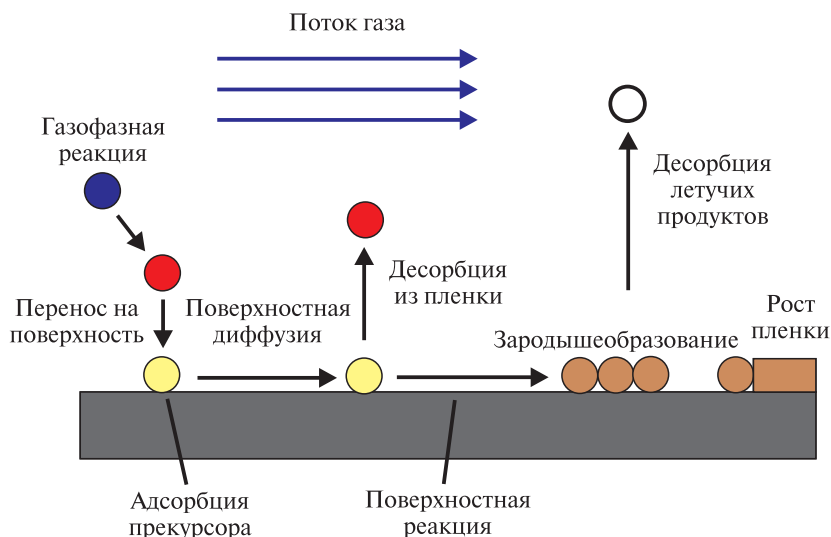


Рис. 9.12. Процессы, сопровождающие CVD-метод

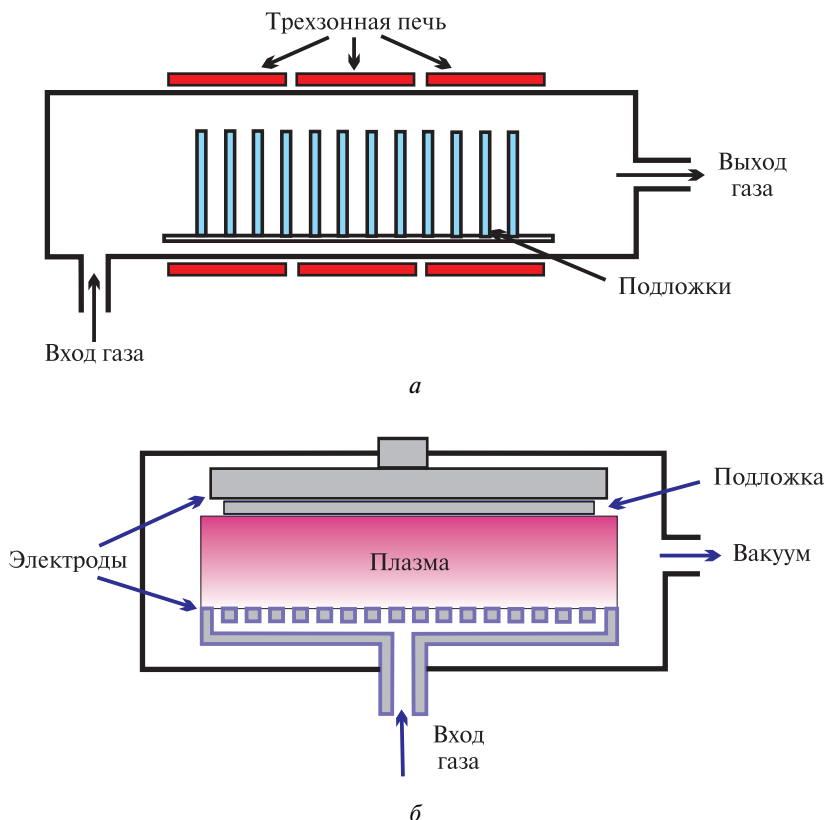
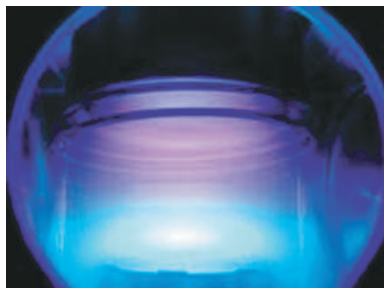


Рис. 9.13. Схемы установок для методов CVD (а) и PECVD (б)

позволяет интенсифицировать процессы роста покрытий, сдвигать их в область более низких температур, делает более управляемыми процессы формирования заданного микрорельефа и структуры покрытия, примесного состава и других характеристик покрытия. Схемы установок CVD и PECVD показаны на рис. 9.13.

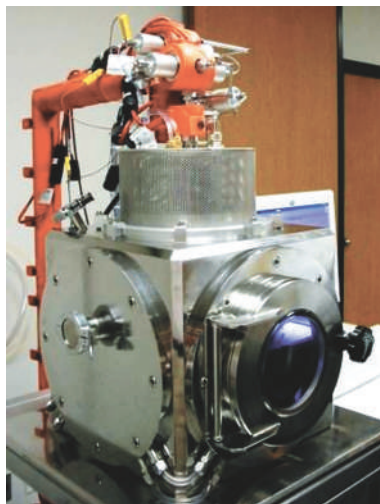
Среди известных методов нанесения покрытий высокого качества методы CVD и PECVD находятся вне конкуренции в большинстве случаев, когда необходимо:

- наносить равномерные по толщине, высокоплотные покрытия на изделия сложной формы с развитой поверхностью, в том числе на внутренние поверхности, протяженные и глухие полости, отверстия;



a

Рис. 9.14. Работа установки CVD с плазменной поддержкой (PECVD) (*a*); внешний вид прибора (*б*)



б

- получать покрытия из тугоплавких, труднообрабатываемых металлов, сплавов и соединений с плотностью, близкой к теоретической, формировать из них самонесущие изделия различной геометрии;
- наносить покрытия на порошки и другие сыпучие материалы, пропитывать (уплотнять) пористые структуры (рис. 9.14).

Разновидностью CVD-метода является также *метод металлоорганического химического газофазного нанесения пленок (МОСVD)*. Это процесс нанесения пленок из газовой фазы, в котором используются металлоорганические летучие прекурсоры (например, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$), чтобы получить пленку Ta_2O_5 .

Метод распылительного пиролиза

Среди химических методов получения пленок в последнее время довольно широко развивается *метод распылительного пиролиза*, заключающийся в распылении на разогретые подложки аэрозолей, включающих термически разлагающиеся соли соответствующих компонентов.

Применяя данный способ, следует считаться с тем, что солевые компоненты в силу разной устойчивости к нагреванию могут разлагаться не только после достижения микрокапель заданной температуры подложки, но еще на подлете к подложке, и тогда часть компонентов будет

оседать уже в виде твердых частиц и агломератов. Такое явление может приводить к снижению химической и фазовой гомогенности пленок, так же как и возможная высокая летучесть некоторых солевых форм. При этом приходится корректировать состав исходных растворов, повышая в них долю летучих компонентов. Введение в рабочие растворы растворимых (в данном компоненте) полимеров позволяет снизить отрицательное влияние указанных факторов, так как температуры разложения солей нивелируются.

Жидкофазная эпитаксия

Жидкофазная эпитаксия стала важнейшим методом получения различных пленок и полупроводниковых кристаллов. В целом тонкопленочный рост (например, пленок феррит-гранатов) методом жидкофаз-

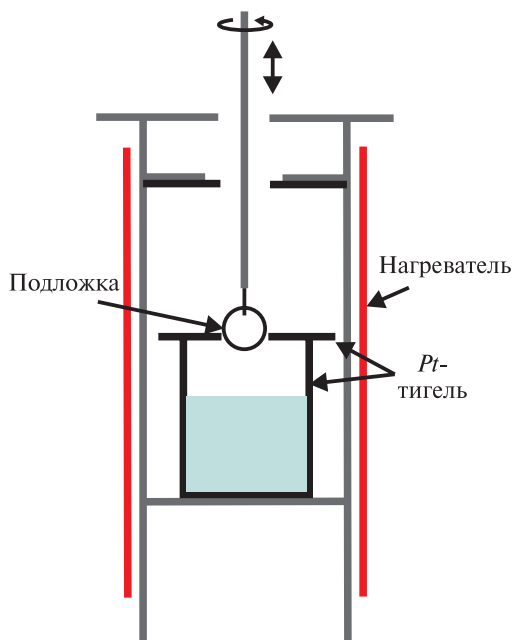


Рис. 9.15. Схема установки для проведения жидкофазной эпитаксии

ной эпитаксии состоит из нескольких этапов. Вначале смесь оксидов (Re_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , V_2O_3 для получения железиттриевого граната) нагревается до температуры выше, чем температура насыщения ($T_{\text{нас}}$), и выдерживается в течение длительного промежутка времени, чтобы достичь максимальной гомогенности расплава. Затем температура понижается (ниже $T_{\text{нас}}$) настолько, что система некоторое время пребывает в состоянии пересыщения, и после этого вводится подложка. В конце процесса роста подложка с пленкой извлекается из системы (рис. 9.15).

Глава 10

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ

10.1. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исключительно важное значение в исследовании твердофазных систем имеют методы прямого изучения геометрической организации системы. Человеческий глаз способен (в среднем) различать детали около 0,1 мм. Этого, как правило, недостаточно для решения задач химии твердого тела. Простейшие оптические приборы (лупы), состоящие из одной или нескольких линз, дают увеличение до 20 раз. Такого увеличения для исследования морфологии твердофазных систем также оказывается недостаточно. Существенно большее увеличение и разрешение обеспечивают более сложные приборы — микроскопы. Так, оптические микроскопы могут давать увеличение до 2000 раз, а просвечивающие электронные микроскопы высокого разрешения — увеличение в несколько миллионов раз с разрешением около 0,1 нм, что позволяет наблюдать атомное строение исследуемого материала [18].

Оптическая микроскопия

Основными частями оптического микроскопа являются осветительная система, объектив и окуляр, обеспечивающий дополнительное увеличение и формирующий изображение, видимое глазом наблюдателя. По способу освещения объекта оптические микроскопы делят на работающие в проходящем и отраженном свете. Микроскопические исследования в проходящем свете широко используются в биологии и минералогии.

Оптическую микроскопию в отраженном свете применяют для исследования микроструктуры материалов, размер характерных деталей в которых имеет порядок в несколько долей микрометра. Исследования обычно проводят на тщательно отшлифованных с последующим травлением образцах. Травление образцов необходимо для выделения границ зерен (поскольку оно протекает на них с большей скоростью). Травление также позволяет наблюдать некоторые протяженные дефекты (например, выходы дислокаций на поверхность зерна).

Дополнительную информацию при использовании микроскопов такого типа может дать исследование в поляризованном свете. Для этого между осветителем и образцом устанавливают поляризатор, а после образца — аналогичный поляризатор, повернутый на 90° , так называемый анализатор. Причем последний устанавливают так, чтобы его можно было вводить и выводить. Если держатель прибора позволяет вращать образец, то путем исследования в поляризованном свете можно определить наличие оптической анизотропии изучаемых кристаллов и направление их оптических осей.

Применение оптической микроскопии при больших увеличениях в несколько сотен крат для исследования микроструктуры материалов затрудняется малой глубиной резкости, зависящей от длины волны используемого излучения.

Просвечивающая электронная микроскопия

Разрешение оптических микроскопов имеет ограничение, связанное с длиной волны (λ) используемого излучения (угловое разрешение равно $1,22 \lambda/D$, где D — диаметр объектива), и дальнейшее повышение разрешающей способности требует использования более коротковолнового излучения, которое к тому же должно обеспечивать применение эффективных методов фокусировки. В качестве такого излучения наиболее часто используют электроны, электростатически ускоренные до различных энергий и фокусируемые магнитным полем в специальных электромагнитных линзах.

Длина волны электрона связана с его импульсом (p) соотношением де Бройля: $\lambda = h/p$. Импульс, в свою очередь, при малых энергиях однозначно определяется ускоряющим напряжением (U):

$$p = \sqrt{2meU}.$$

В случае больших энергий (с учетом релятивистской поправки)

$$p = \sqrt{\left(\frac{eU}{c}\right)^2 + 2meU},$$

где h — постоянная Планка; c — скорость света в вакууме; e — заряд электрона; m — масса электрона.

Для используемого в просвечивающей электронной микроскопии ускоряющего напряжения 200 кВ последняя формула дает длину волны 0,0025 нм, для широко применяемого в микроскопах высокого разрешения ускоряющего напряжения 400 кВ длина волны — 0,0016 нм, а для минимального ускоряющего напряжения 0,1 кВ, используемого в ряде моделей современных растровых электронных микроскопов, — 0,123 нм. Как видно, даже для низкоэнергетических электронов длина волны допускает получение атомного разрешения. Однако разрешающая способность электронных микроскопов определяется иными факторами (сферической абберацией, связанной с разным положением фокальной плоскости для центра и краев линзы, и хроматической абберацией, определяемой небольшими колебаниями ускоряющего напряжения) и достигает значений порядка 0,1 нм в высоковольтных микроскопах высокого разрешения. Строение просвечивающего электронного микроскопа функционально сходно с оптическим микроскопом, работающим в проходящем свете (рис. 10.1). Он имеет: осветительную систему, состоящую из электронной пушки и конденсора, определяющего форму падающего на образец пучка; объективную линзу, формирующую изображение; систему из промежуточных и проекционной линз, обеспечивающих требуемое увеличение и проецирующих изображение на флуоресцентный экран для наблюдения или на фотопленку (или матрицу цифровой фотокамеры) для регистрации. Кроме перечисленных элементов, современный электронный микроскоп содержит магнитные системы отклонения пучка и изменения его формы.

Возможность прохождения через образец пучка электронов существует только при достаточно малой толщине образца (не более нескольких десятков нанометров), что требует специальной подготовки исследуемых образцов. При решении материаловедческих задач наиболее распространены исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии образцов в виде тонкой фольги, получаемой механическим утоньшением плотных образцов и последующим химическим, электрохимическим или плазменным травлением образцов до образования сквозного отверстия, по краям которого и наблюдаются участки требуемой толщины. Другим более простым способом подготовки

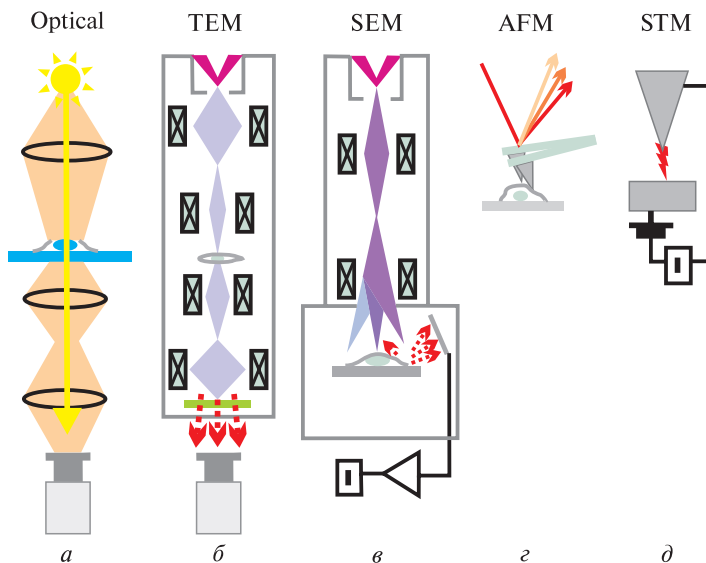


Рис. 10.1. Схемы работы различных видов микроскопов: оптического (а); просвечивающего электронного (б); растрового (или сканирующего) электронного (в); атомно-силового (г); туннельного (д)

является нанесение порошка образца на покрытую тонкой полимерной пленкой металлическую сетку с последующим микроскопическим рассмотрением тонких краев частиц.

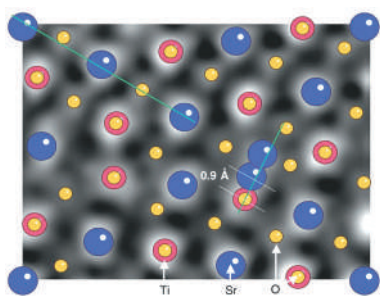


Рис. 10.2. Изображения отдельных ионов SrTiO_3 , полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

Важным фактором, ограничивающим область применимости электронной микроскопии, является потенциальная возможность химической модификации образца при его сильном нагреве электронным пучком в условиях глубокого вакуума колонны электронного микроскопа (порядка 10^{-5} – 10^{-3} Па). Во избежание этого явления часто проводят охлаждение исследуемого образца жидким азотом, однако это не всегда позволяет решить проблему из-за высокой локальности электронно-лу-

чевого нагрева. Альтернативным методом является исследование при сильно пониженной интенсивности первичного пучка, что существенно затрудняет настройку параметров изображения и увеличивает время его регистрации (рис. 10.2) [18].

Растровая электронная микроскопия

В химии твердого тела и материаловедении широко применяется и другой микроскопический метод исследования с использованием потока электронов — *растровая (или сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ)*. Метод заключается в сканировании поверхности образца максимально сфокусированным электронным пучком с одновременной регистрацией возбужденного этим пучком излучения. В качестве такого излучения чаще всего (из-за возможности достижения наибольшего разрешения) используют низкоэнергетические (до 50 эВ) вторичные электроны, которые генерируются материалом образца при релаксации вызванного облучением возбуждения внешних электронных оболочек. Кроме вторичных электронов, большинство приборов позволяет получать изображение и в упругоотраженных электронах, а приборы, оборудованные устройствами рентгеновского локального анализа, — изображения в характеристическом рентгеновском излучении. Это карты распределения элементов по поверхности образца (рис. 10.3).

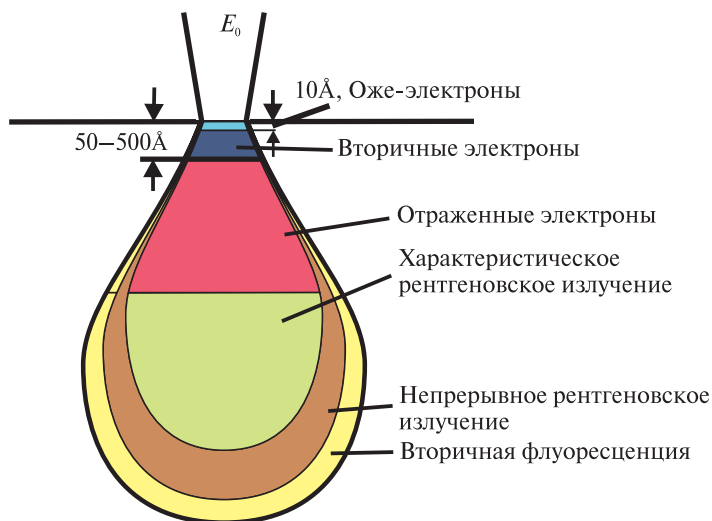


Рис. 10.3. Области образца под воздействием электронного зонда растрового электронного микроскопа

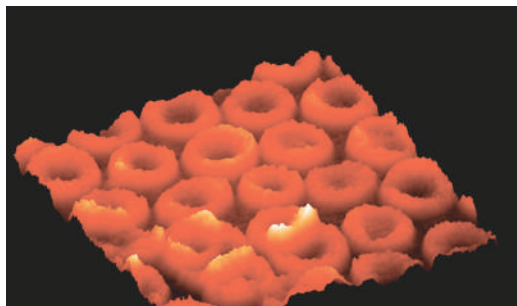


Рис. 10.4. Структура эритроцита, полученная с помощью растрового (или сканирующего) электронного микроскопа

Таким образом, изображение во вторичных электронах позволяет наблюдать рельеф поверхности исследуемого образца, и только на тщательно отшлифованных объектах появляется контраст, связанный с различием химического состава или ориентации кристаллографических осей отдельных зерен (рис. 10.4).

Интенсивность потока отраженных (по сравнению с вторичными) электронов сильнее зависит от элементного состава изучаемых участков образца, поскольку коэффициент отражения электронов определяется средним атомным номером облучаемого объекта. Поэтому растровая электронная микроскопия в отраженных электронах обычно применяется, когда необходимо непосредственно наблюдать неоднородность образца по элементному составу [3, 18].

Сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия

В последнее время в связи с развитием тонкослойных полупроводниковых технологий интенсивно развивается группа методов, основанных на механическом сканировании поверхности образца тонкой иглой (кантилевером). Происходит также определение ее взаимодействия с этой поверхностью.

К таким методам относят *сканирующую туннельную микроскопию*. При ее применении измеряют (или поддерживают постоянным) туннельный ток между иглой, на которую подают некоторый электрический потенциал, и поверхностью.

Что такое туннельный ток? Например, считая электрон мячиком, который бросают в стену, мы можем предположить существование стран-

ного эффекта, при котором этот «мячик» пронзает стену. Электрон как бы находит в стене какой-то «туннель» и проскакивает через него. Это необычное квантовое явление получило название «туннельного эффекта». Оно не имеет никаких аналогов в привычном нам мире классической физики, однако является совершенно естественным и понятным в рамках квантовой механики атомов, развитой в начале двадцатого века.

Сканирующий туннельный микроскоп в качестве зонда использует иглу с исключительно тонким кончиком. Этот кончик подключают к положительному полюсу источника напряжения и приближают к изучаемой поверхности на расстояние порядка 1 нм. Электроны, принадлежащие конкретным атомам на поверхности образца, притягиваются положительно заряженным кончиком и перепрыгивают (туннелируют) на него, образуя тем самым слабый электрический ток. Зонд перемещается по поверхности образца для получения раstra так же, как и электронный луч в предыдущем случае. Обычно используется перемещение либо на постоянной высоте, либо с постоянным туннельным током (рис. 10.5).

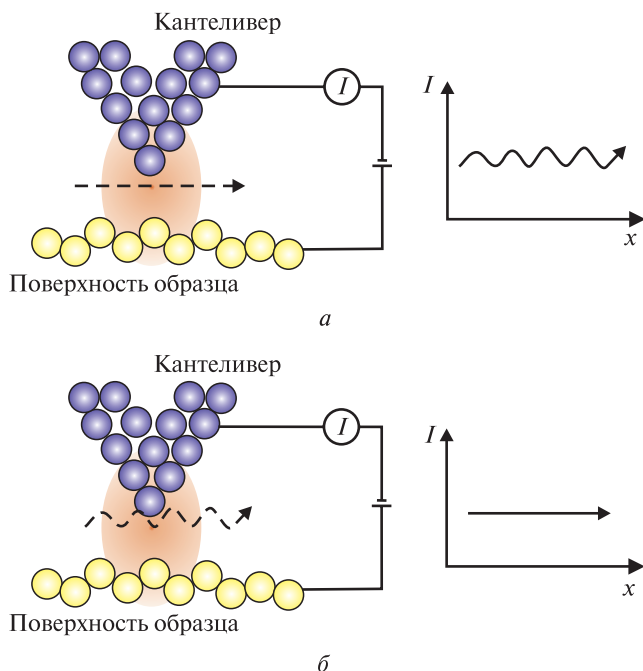


Рис. 10.5. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа:

a – в режиме постоянного расстояния от поверхности;

b – в режиме постоянного тока

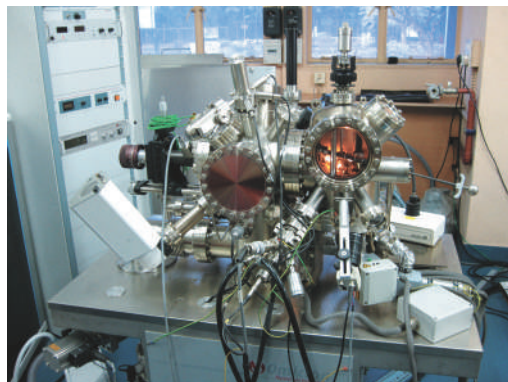


Рис. 10.6. Внешний вид сканирующего туннельного микроскопа

В режиме постоянного тока цепь обратной связи поддерживает постоянное расстояние между зондом и поверхностью, а изучаемым сигналом является вертикальное смещение зонда. Такой режим работы поддерживает туннельный барьер при движении вдоль поверхности одним и тем же. В режиме постоянной высоты расстояние от зонда до поверхности все время меняется, что отражается в изменениях измеряемого туннельного тока в процессе сканирования. Цепь обратной связи используют для установки первоначальной высоты над поверхностью, а затем отключают. Сканирующий зонд показывает картину распределения атомов на поверхности.

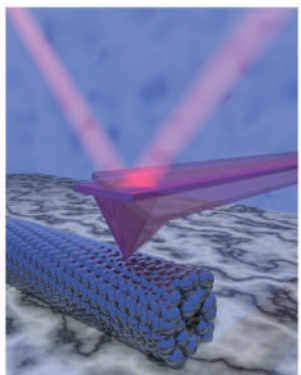


Рис. 10.7. Изображение работающего атомно-силового микроскопа

Сканирующая туннельная микроскопия может быть применена не только для исследования, но и для модифицирования гладких поверхностей на атомном уровне. В этом случае возможен перенос поверхностных атомов в нужное оператору место. Это один из основных лабораторных методов создания двухмерных наноструктур (рис. 10.6).

Применение туннельной микроскопии ограничено проводящими материалами и требует вакуумирования рабочей камеры. В то же время применение атомно-силовой микроскопии не имеет таких ограничений. **Атомно-силовая микроскопия** позволяет

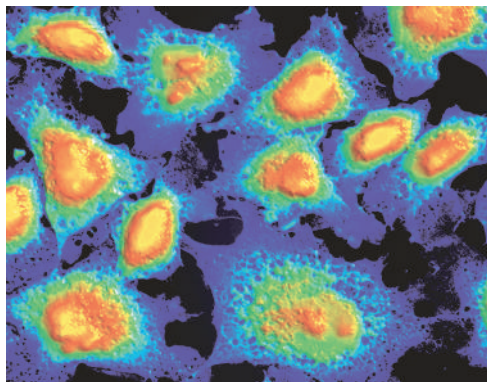


Рис. 10.8. Изображение клеток, полученное с помощью атомно-силового микроскопа

измерять силы межатомного взаимодействия между кантеливером и поверхностью (радиус действия этих сил также соответствует атомарным размерам). В этом случае определяется положение кантеливера с помощью отраженного от него лазерного луча (рис. 10.7).

В таком микроскопе изображение создается за счет взаимодействия острия иглы с атомами поверхности исследуемого образца. Но при этом используется отличный от туннелирования квантовый эффект взаимодействия атомов на малых расстояниях за счет так называемой *дисперсионной силы*. Эта сила является одной из самовозбуждающихся сил и возникает из-за корреляции флуктуаций электронной плотности атомов и молекул. Флуктуация в атоме (молекуле) может вызвать появление у него мгновенного дипольного момента. Взаимодействие индуцированных моментов вызывает притяжение атомов, которое подавляется при приближении атомов друг к другу из-за отталкивания их электронных оболочек.

Для получения полезного сигнала расстояние от острия кантеливера до поверхности должно быть очень мало, что ограничивает область применения описываемых методов поверхностями с высокой степенью гладкости. Разрешения этих методов существенно различны в плоскости образца и перпендикулярном ему направлении. В последнем случае разрешение составляет доли ангстрема и позволяет различать отдельные атомы. Разрешение в плоскости определяется размером острия кантеливера (порядка нескольких элементарных ячеек) и составляет несколько нанометров (рис. 10.8).

10.2. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Дифракционные методы используются в химии твердого тела для исследования фазового состава и структуры кристаллических материалов. Они основаны на дифракции различных типов волн на периодической решетке кристалла. Кристалл при этом рассматривают как набор атомных плоскостей, от которых падающий луч отражается с соблюдением равенства углов падения и отражения (рис. 10.9). Несложный вывод позволяет для геометрии дифрагированного луча вывести уравнение Брэгга – Вульфа:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta_{hkl},$$

где d_{hkl} – расстояние (деленное на целое число n – порядок рассеяния, являющийся общим множителем чисел h, k, l) между параллельными атомными плоскостями с индексами Миллера h, k, l (определяется симметрией и размерами элементарной ячейки); Θ_{hkl} – угол между падающим лучом и нормалью к плоскостям (половина угла между падающим и отраженным лучами).

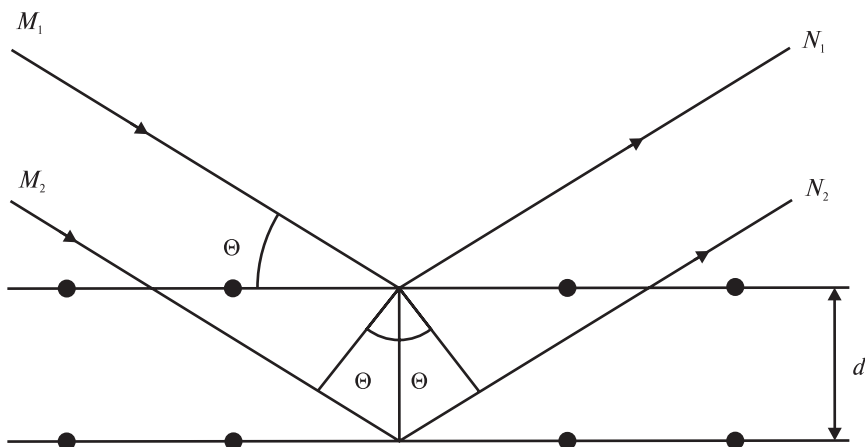


Рис. 10.9. Схема к выводу уравнения Брэгга – Вульфа:
 M – падающие лучи; N – отраженные лучи

Дифракция рентгеновского излучения

Из упомянутых выше дифракционных методов наиболее распространенным (в первую очередь, из-за своей доступности) является дифракция характеристического рентгеновского излучения. Для получения такого излучения используют рентгеновские трубки разного типа, в которых разогнанные до энергии порядка 40 кэВ электроны бомбардируют мишени (аноды) из различных металлов (наиболее распространены аноды из Cu, Co, Fe, Cr и Mo), что приводит к появлению спектров. Эти спектры характеризуются наличием непрерывного («белого») излучения, возникающего при торможении высокоэнергетических электронов, и набора интенсивных линий, соответствующих электронным переходам при релаксации возбуждений, вызванных взаимодействием падающих высокоэнергетических электронов с электронными оболочками атомов. Обычно для рентгеновской дифракции используют излучение K_α ($K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$), связанное с переходом электрона с оболочек $2p$ на оболочку $1s$ атома анодного материала. «Белое» излучение при использовании сцинтилляционных или газоразрядных пропорциональных счетчиков отфильтровывается электронным анализатором амплитуды (дискриминатором). Излучение K_β очищается фильтром. Излучение $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ в ряде случаев разделяют, используя отражение от фокусирующего кристалла — монохроматора, но часто регистрируют совместно, рассчитывая эффективную длину волны «среднего излучения» по формуле

$$\lambda_{K_{\alpha \text{ ср}}} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}}}{3}.$$

Рентгенодифракционный эксперимент может проводиться как с прохождением излучения через образец, так и с его отражением с использованием детекторов дифрагированного излучения разного типа (фотопленка, различные счетчики импульсов — газоразрядные, сцинтилляционные и т. д.).

Поскольку положение дифракционных линий характеризует геометрию элементарной ячейки, а их интенсивность — расположение в ней атомов, то совокупность этих данных можно рассматривать как «рентгенографический паспорт» кристаллической фазы. Тогда анализ наличия в образце тех или иных фаз может быть сведен к сравнению экспериментальной дифрактограммы с эталонными, представленными в базе данных. Наиболее полной и регулярно пополняемой является база дифракционных стандартов PDF2 ICDD (ранее — PDF JCPDS, еще ранее — ASTM), содержащая информацию о большом количестве неорганических и органических кристаллических фаз. Сейчас распространение

базы происходит преимущественно в электронном виде, и поиск проводится с использованием разных алгоритмов автоматизации.

Рентгенодифракционный анализ благодаря высокой разрешающей способности, доступности, точности измерения интенсивностей является в настоящий момент основным экспериментальным методом исследования структуры кристаллических тел. В то же время ряд задач (особенно связанных с исследованием малых эффектов рассеяния) требует значительного повышения интенсивности падающего на образец рентгеновского излучения. Особенно это касается методик, использующих полихроматическое излучение. Для решения подобных задач исследователям приходится использовать не характеристическое рентгеновское излучение, а синхротронное — высокоэнергетическую часть электромагнитного излучения движущихся по окружности электронов с энергиями до нескольких гигаэлектрон · вольт. Такие исследования требуют наличия больших установок (ускорителей электронов, или синхротронов) и проводятся лишь в крупных научных центрах (число таких центров в мире в последнее время быстро растет). Преимущественно с использованием синхротронного излучения сейчас проводят структурные исследования сложных биологических кристаллов (например, белков) [13, 18].

Дифракция электронов

Метод электронной дифракции реализуется чаще всего в просвечивающих микроскопах, в которых электроны линейно разгоняются до энергий 100—1000 кэВ. Пучок электронов фокусируется при помощи системы электромагнитных линз и затем проходит сквозь специальным образом приготовленный тонкий образец, где и происходит процесс дифракции. Дифрагированные пучки и ослабленный первичный пучок регистрируются на фотопленке или цифровой матрице.

Электронная дифракция как метод структурного анализа неорганических соединений обладает рядом специфических черт. Для получения необходимой структурной информации образец вещества может иметь поперечные размеры порядка 1 мкм.

К недостаткам метода (по сравнению с рентгеноструктурным анализом) могут быть отнесены:

- значительно меньшая точность определения межплоскостных расстояний (относительная точность порядка 2—5 %);
- локальность метода: при получении интегральной информации об образце возможна некоторая степень ошибки оператора.

Дифракция тепловых нейтронов

Этот метод значительно реже, чем рентгено- и электронография, применяется для исследования твердофазных материалов, что связано с исключительно высокой стоимостью используемого оборудования. Основными источниками нейтронов с требуемой энергией являются ядерные реакторы. Нейтронографические эксперименты осуществляют лишь в небольшом числе ядерных центров. Следует особо упомянуть лабораторию нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Россия) и Институт Лауэ-Ланжевена (г. Гренобль, Франция).

Высокая стоимость и относительно малая распространенность нейтронографического оборудования являются причиной того, что подобные исследования предпринимаются главным образом как дополнительные к рентгенографическим, позволяющие обойти ряд принципиальных ограничений последних.

10.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Наиболее точным и надежным методом определения усредненного по объему образца элементного состава является растворение образца с последующим анализом качественного и количественного состава раствора стандартными методами аналитической химии. В то же время специфика задач химии твердого тела обуславливает необходимость исследования не только усредненного элементного состава образца в целом, но и локального — усредненного по некоторому малому элементу объема образца [11, 18].

Рентгеноспектральные методы анализа

Рентгеноспектральный количественный анализ основан на зависимости интенсивности характеристического излучения некоторого элемента от концентрации его атомов в образце. В первом (или даже «нулевом») приближении пропорциональности интенсивности характеристического излучения объемной концентрации элемента можно записать

$$C_{\text{об}} = \frac{I_{\text{об}}}{I_{\text{эт}}} C_{\text{эт}},$$

где $C_{\text{об}}$, $I_{\text{об}}$ — соответственно концентрация рассматриваемого элемента в исследуемом образце и интенсивность отвечающей ему спектраль-

ной линии; $C_{\text{эт}}$ $I_{\text{эт}}$ — соответственно концентрация того же элемента и интенсивность той же спектральной линии, измеренные в аналогичных условиях для некоторого эталона известного состава.

Однако эта формула не учитывает ряд процессов взаимодействия с веществом как первичного, так и рассеянного излучения, которые могут изменить наблюдаемую в эксперименте интенсивность спектральной линии. В связи с этим при расчетах элементного состава из рентгено-спектральных данных обычно применяют метод «трех поправок» (в англоязычной литературе — метод *ZAF*), в котором предыдущая формула заменена на соотношение

$$C_{\text{об}} = ZAF \frac{I_{\text{об}}}{I_{\text{эт}}} C_{\text{эт}},$$

где Z — поправка, зависящая от среднего атомного номера исследуемого образца и определяемая процессами отражения и поглощения электронов первичного пучка; A — поправка на поглощение излучения, которая зависит от угла выхода и коэффициента поглощения генерируемого излучения в образце, а также от его распределения по толщине образца; F — поправка на флуоресценцию (возбуждение излучения анализируемого элемента характеристическим излучением других присутствующих в образце элементов).

При использовании для возбуждения характеристического излучения сфокусированного электронного пучка рентгеноспектральный анализ применяют как метод исследования локального элементного состава образца (*локальный рентгеноспектральный анализ*).

Локальность этого анализа в большинстве методик (при исследовании объемных образцов) определяется не степенью сжатия первичного пучка (которая может быть менее 1 нм), а процессами рассеяния и поглощения электронов в исследуемом материале. Поэтому локальность составляет величину порядка 1 мкм. Повысить локальность метода можно при исследовании тонких образцов с использованием высокоэнергетических электронов, большая часть которых в этом случае не рассеивается в образце, а проходит сквозь него. Этот метод позволяет обеспечить локальность определения элементного состава, близкую к диаметру электронного пучка.

Количественный рентгеноспектральный элементный анализ проводят, главным образом, начиная от натрия в периодической системе элементов. Рентгеноспектральный анализ с возбуждением характеристических переходов в атомах рентгеновским излучением достаточной энергии (*рентгенофлуоресцентный анализ*) дает состав, усредненный по всей поверхности образца, что обуславливает его значительно большую, чем в случае рентгенолокального анализа, точность.

Спектроскопия энергетических потерь электронов

Количественное определение содержания легких элементов при возбуждении атомов образца проходящим через него электронным пучком возможно при анализе (как правило, посредством изменения направления движения электронов действием переменного магнитного поля) спектра изменения энергии прошедших через образец электронов. В этом методе максимальной интенсивностью сигнала (а следовательно, и максимальной чувствительностью) обладают как раз легкие элементы; кроме того, локальность метода определяется диаметром пучка электронов и может достигать субнанометровых значений.

Оже-электронная спектроскопия

Снятие возбуждения после удаления одного из внутренних электронов атома может происходить не только путем излучения кванта рентгеновского излучения, но и через испускание электрона (Оже-электрона) с соответствующей кинетической энергией. Набор таких значений кинетической энергии является характеристическим для каждого элемента. *Оже-электронная спектроскопия* дает информацию об элементном составе тонкого приповерхностного слоя образца. Это часто приводит к необходимости исследовать методом Оже-электронной спектроскопии только свежие сколы образца, сделанные под вакуумом.

10.4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМА

Информация о химическом состоянии атомов, образующих твердое тело (это степень окисления в ближайшем координационном окружении), часто оказывается необходимой для понимания причин проявления тех или иных свойств материала и природы происходящих с ним химических процессов. Эффективная степень окисления атома может быть определена на основании данных об энергиях его внешних электронных уровней. Наиболее распространенными методами исследования в этом случае являются: *рентгенофотозлектронная спектроскопия (РФЭС)* и *анализ тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения (XANES)*.

Универсальным методом исследования координационного окружения атомов является *анализ протяженной тонкой структуры спектра поглощения рентгеновского излучения (EXAFS)*. Рентгеноструктурный анализ в данном случае не дает требуемую информацию, поскольку позволяет определять только средние характеристики для системы позиций в кристалле, которые в реальном материале могут быть заняты разными атомами с несколько различным координационным окружением.

Исключительно точная информация как об эффективных степенях окисления, так и о координационном окружении атомов может быть получена *методом спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР)*, или *мессбауэровской спектроскопии*. Однако применение этого метода ограничено лишь небольшим числом элементов (в большинстве случаев — Fe или Sn).

10.5. ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

К *термическому анализу* относят большую группу методов исследования, основанных на непрерывном измерении той или иной физико-химической характеристики образца в зависимости от температуры [21].

На практике проводят измерения таких свойств, как энтальпия, теплосъемность, масса, коэффициент термического расширения. Наиболее распространены измерения массы исследуемого образца при нагреве или охлаждении его с постоянной скоростью (*термогравиметрический (ТГ) анализ*) и разности температуры образца и температуры инертного образца в условиях эксперимента (*дифференциальный термический анализ (ДТА)*). Часто такие измерения проводят одновременно в одной установке, в которой также может измеряться и скорость изменения массы образца (*дифференциальная термогравиметрия (ДТГ)*).

Термоаналитические методы служат для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях или (в случае многокомпонентных систем) между отдельными соединениями. Термические процессы, будь то химические реакции, изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Эндотермическое превращение влечет за собой поглощение тепла, экзотермическое — выделение тепла. Эти тепловые эффекты могут быть обнаружены методами термического анализа или дифференциально-термического анализа. Превращения во многих случаях связаны также с изменением массы образца, которое может быть, в свою очередь, с большой точностью определено при помощи термогравиметрического

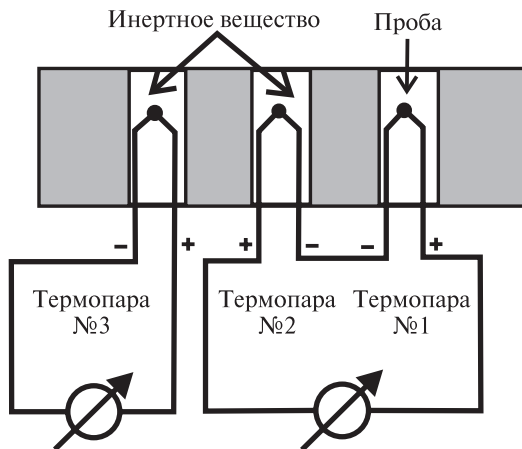


Рис. 10.10. Дифференциальная схема термического анализа

метода. Эти классические термоаналитические методы успешно применяются в науке уже более ста лет.

Дифференциально-термический анализ. Измерительная часть приборов для термического анализа по методу ДТА состоит обычно из трех термопар (рис. 10.10). Одной из них (термопара № 3) измеряется температура печи, а остальными двумя, включенными навстречу друг другу термопарами, при помощи высокочувствительного гальванометра измеряется разность температур между печью и пробой. Последняя помещается в одно из трех отверстий блока держателя пробы, и в нее укладывается спай первой термопары. Спаи второй и третьей термопар, измеряющих температуру печи, окружают инертным веществом, не претерпевающим никаких изменений под влиянием тепла, но создающим условия теплопередачи, почти тождественные тем, в которых находится исследуемое вещество. Держатель пробы нагревается с помощью регулируемой электрической печи. При такой схеме, если температуру держателя равномерно увеличивать, температура как пробы, так и инертного вещества равномерно повышается до тех пор, пока в исследуемом веществе не начнется химическая реакция или другое превращение с тепловым эффектом. С этого момента в зависимости от того, является ли реакция экзотермической или эндотермической, начинается, соответственно, повышение или снижение температуры пробы. Таким образом, разность потенциалов между полюсами первой термопары останется неизменной или же начнет повышаться быстрыми темпами. Поскольку эта разность

компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением второй термопары не будет, гальванометр даст показания, по знаку и величине соответствующие разности температур.

Если показания гальванометра снимают в зависимости от температуры, наблюдаемой по милливольтметру (например, через каждые 5 или 10 К), и полученные таким способом данные изображают графически, то получают кривые, подобные графику, представленному на рис. 10.11. По оси ординат отложена разность температур (пропорциональная отклонению гальванометра), наблюдаемая между пробой и инертным веществом. По оси абсцисс отложено время, которое пропорционально температуре в печи в том случае, если температура последней увеличивалась равномерно во времени.

Прямая горизонтальная часть кривой и ее дополнительный, отмеченный пунктирной линией, участок являются *основной линией*, которая была бы получена, если бы в исследуемом веществе не произошло никакого термического превращения. Кривые ДТА условно строят так, что эндотермический максимум откладывают от основной линии вниз, а экзотермический максимум — вверх. Минимумом кривой считается наиболее приближенная к основной линии точка между двумя эндотермическими или экзотермическими процессами, плотно сопровождающими или перекрывающимися друг друга. В том случае, если реакции сильно перекрывают друг друга, возможно, что на кривой минимум не проявится, а появится только точка перегиба.

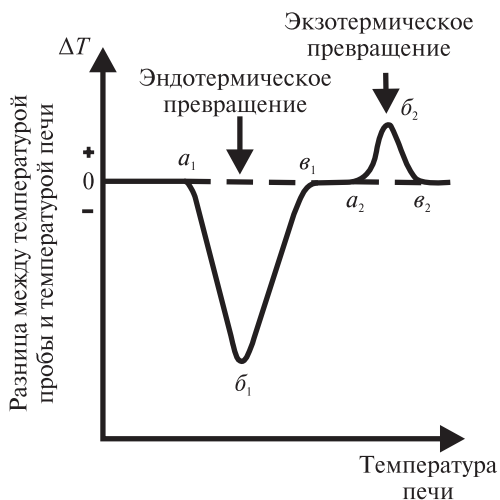


Рис. 10.11. Пример кривой дифференциально-термического анализа

Термические превращения характеризуют как пиковыми температурными значениями (точка *б* на рис. 10.11), иными словами, температурой, при которой скорость процесса достигает максимального значения, так и температурами начала (точка *а*) и конца (точка *в*) термического процесса. Кривые ДТА на практике регистрируются автоматически. Разностный сигнал с термопар подается на какое-либо регистрирующее устройство, фиксирующее его величину через определенный временной интервал.

С самого начала создания этого метода специалисты стремились использовать кривые ДТА для определения количественных соотношений. Вначале исследователи искали надежные зависимости между высотой пика кривой ДТА и содержанием искомого компонента в пробе. Основанием количественной оценки в настоящее время является площадь, ограниченная кривыми и основной линией. Такой метод количественной оценки является правильным, но весьма неточным и затруднительным. На практике оказывается, что количественная оценка кривых ДТА этим методом может производиться лишь с точностью, не превышающей 5–10 %. Повысить точность количественного определения теплового эффекта можно, только увеличив точность определения разности температур между пробой и инертным веществом. На практике это достигается заменой термопар № 1 и 2 (см. рис. 10.10) на блоки термопар, которые увеличивают сигнал на регистрирующем разность температур приборе и тем самым повышают точность ее определения. Развитие метода ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования — *дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)*.

Термогравиметрия. Наряду с методом дифференциально-термического анализа веществ активно развивалась и вторая ветвь термического анализа — метод термогравиметрии. С помощью последнего можно с высокой степенью точности проследить за изменением массы пробы при повышении температуры.

Термогравиметрия — это измерение изменения массы образцов при нагревании.

Первоначальную схему метода можно представить следующим образом: пробу нагревали до определенной температуры, затем охлаждали, после чего взвешивали с аналитической точностью. Процесс повторяли циклически, каждый раз увеличивая температуру. Если результаты взвешивания, относящиеся к отдельным температурным значениям, представить в координатах температура — масса образца и соединить полученные точки, то получится кривая, именуемая термогравиметрической (ТГ).

Описанный метод является исключительно длительным и неточным, но применяется и сегодня, например при аналитическом опреде-

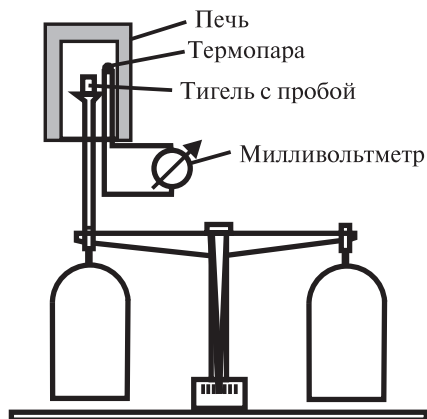


Рис. 10.12. Схема термовесов

лении потери массы при прокаливании вещества. Значительно быстрее и точнее проводят измерения с помощью термовесов, непрерывно регистрирующих изменение массы пробы. Принцип работы термовесов следующий. Пробу помещают в тигель (рис. 10.12), опирающийся на коромысло весов. Затем тигель нагревают в электрической печи так, чтобы его температура равномерно повышалась. Температура печи измеряется с помощью находящейся в ней термопары, к концам которой подключен милливольтметр, и время от времени (например, каждые 5–10 К) масса образца фиксируется. Графически изображенные результаты измерения дают *термогравиметрическую кривую* (рис. 10.13). На основании кривой ТГ можно судить о том, каким образом изменялась при нагревании масса пробы, например, при каких температурах и на сколько миллиграммов менялась масса пробы осадка ацетата кальция, а следовательно, при каких температурах происходили химические превращения.

Принцип измерения в методе ДТА и устройство соответствующего прибора весьма просты. Возможно, этим объясняется то, что они в течение длительного времени применялись исследователями почти без изменений. Зато конструкция термовесов постоянно модифицировалась. Несмотря на всевозможные ухищрения, предпринимаемые для устранения трудностей оценки кривой ТГ, исследователям было понятно, что необходим качественно новый подход к измерению.

Деривативная термогравиметрия. Имеющиеся сложности в оценке термогравиметрических кривых вынудила Ф. Паулика, И. Паулика и Л. Эрдеи в 1954 г. приступить к разработке *метода деривативной*

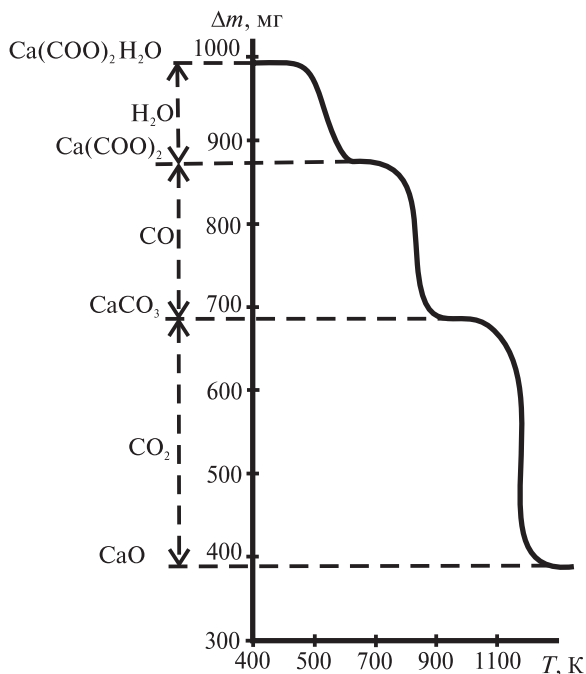


Рис. 10.13. Термогравиметрическая кривая

термогравиметрии (ДТГ). Ученые исходили из принципа вычислительных методов измерения, а не дифференциального разрешения вопроса. Вначале они попытались выполнить графическое дифференцирование кривой ТГ. Графическое дифференцирование, однако, оказалось при том уровне развития ЭВМ исключительно затруднительным и неточным. Поэтому для инструментального определения производной кривой ТГ изобретатели сконструировали установку, работающую на принципе индукции (рис. 10.14). С коромысла термовесов одна чашка была удалена, и вместо нее подвешена катушка с большим числом витков, которая помещалась в гомогенное поле двух подковообразных постоянных магнитов и подключалась к клеммам гальванометра высокой чувствительности.

Очевидно, что посредством указанного простого устройства можно точно определить наряду с кривой ТГ и ее производную (скорость отклонения весов). Если весы вышли из состояния равновесия, то вместе с ними движется и катушка, витки которой пересекаются силовыми линиями магнита. Как следствие, в катушке возникает ток, сила кото-

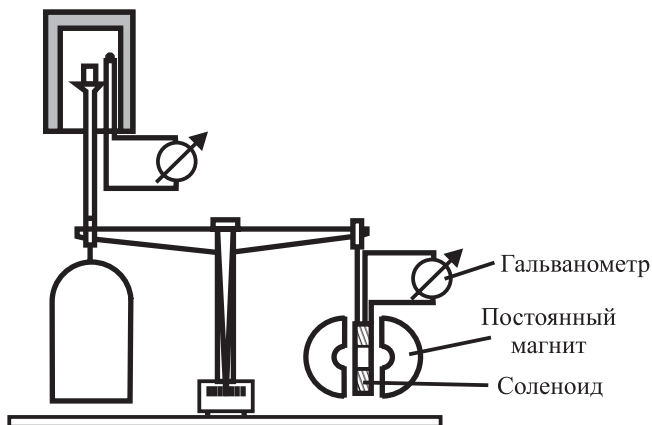


Рис. 10.14. Деривативная установка Ф. Паулика, И. Паулика и Л. Эрдеи

рого пропорциональна скорости движения. Изменения силы индуцированного тока фиксируются отклонением гальванометра. Испытания этой конструкции были выполнены таким образом, что при повышении температуры, наблюдаемой посредством милливольтметра, подключенного к полюсам расположенной в зоне печи термопары, через каждые 5–10 К по шкале весов отсчитывались изменение массы пробы и одновременно отклонение гальванометра. Результаты измерения представлены на рис. 10.15.

Проведенные испытания показали, что истолкование основной термогравиметрической кривой значительно облегчается одновременной записью *деривативной термогравиметрической кривой* (ДТГ). Анализ последней дает более полную и правильную картину происходящих в пробе термических превращений. Следующие почти непрерывно друг за другом процессы на кривой термогравиметрии смешиваются, на деривативной же кривой они четко разделены.

Дериватография. При помощи метода ДТА легко установить направление и величину изменения энтальпии, связанной с химическими реакциями и другими процессами, происходящими в исследуемом веществе под влиянием тепла. С другой стороны, посредством метода ТГ можно с высокой степенью точности определить характер и величину изменения массы пробы с ростом температуры. На основании кривой ТГ можно также производить стехиометрические расчеты или вычисления процентного содержания. Исходя из перечисленных возможностей упомянутых методов возникла идея их одновременного использования

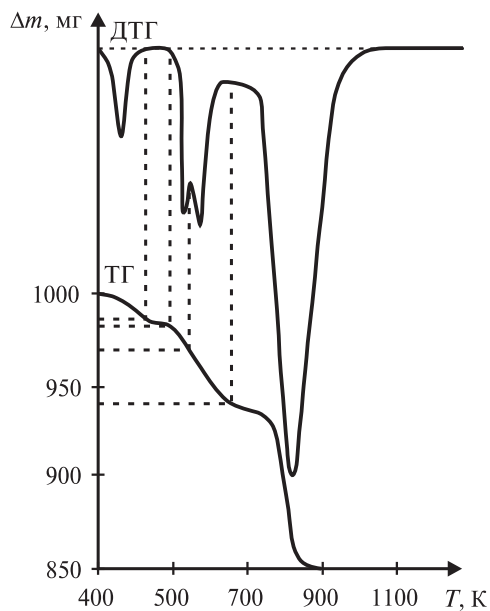


Рис. 10.15. Кривые, полученные на деривативной установке

для изучения превращений в веществе, происходящих под действием повышенных температур.

Аппарат, в котором были совмещены различные варианты термического метода анализа — ДТА, ТГ, ДТГ, получил название **дериватографа** [21].

Глава 11

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

11.1. НАНОТРУБКИ, ГРАФЕН

Известно, что твердый углерод имеет две основные формы: алмаз (состоит из атомов углерода, тетраэдрически связанных друг с другом и образующих трехмерную сетку) и графит (состоит из плоскопараллельных слоев атомов углерода). Эти слои связаны друг с другом относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса). В 1985 г. была открыта еще одна форма углерода — фуллерены. Основные авторы этого открытия (Н. Kroto, R. Curl, R. Smalley) в 1995 г. стали нобелевскими лауреатами. Молекула фуллерена представляет собой наносферу, состоящую из 60 атомов углерода (C_{60}) (рис. 11.1). Ее назвали фуллереном по имени архитектора Р. Б. Фуллера, сконструировавшего свод, напоминающий структуру этого углерода. Шарообразные молекулы C_{60} могут соединяться в

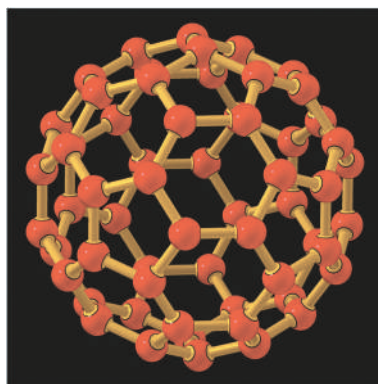
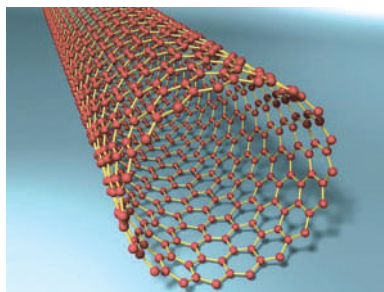
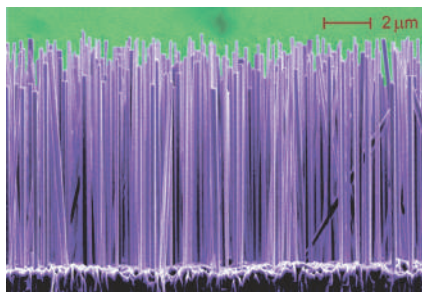


Рис. 11.1. Молекула фуллерена



a



б

Рис. 11.2. Одностенная углеродная нанотрубка (*a*); массив нанотрубок (*б*)

твердом теле с образованием кристаллической решетки. Обнаружены фуллерены с числом атомов углерода C_{22} , C_{70} , C_{80} , C_{84} . При совместном нагревании кристаллов C_{60} и металлического калия под вакуумом при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ пары калия диффундируют в пустоты с образованием соединения K_3C_{60} , являющегося проводником, а при 18 K — сверхпроводником. В качестве примера можно привести сверхпроводящий переход на фуллеритах, открытый в 2001 г. Рекорд критической температуры сверхпроводящего перехода в фуллеритах был установлен в США за счет расширения решетки C_{60} путем введения в нее такого соединения, как $CNBr_3$. Удалось получить материал с критической температурой $T_c = 117\text{ K}$.

Вместе с тем оказалось, что число атомов в молекуле углерода может быть и существенно больше шестидесяти. Например, могут быть получены молекулы с числом атомов углерода $C > 1\,000\,000$, представляющие собой одностенные трубки диаметром около 1 нм и длиной в несколько десятков микрон (рис. 11.2). Такие трубки были обнаружены как побочные продукты синтеза фуллеренов (C_{60}). Одностенная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую в виде цилиндра ленту с упаковкой атомов по типу графита.

Свойства нанотрубок

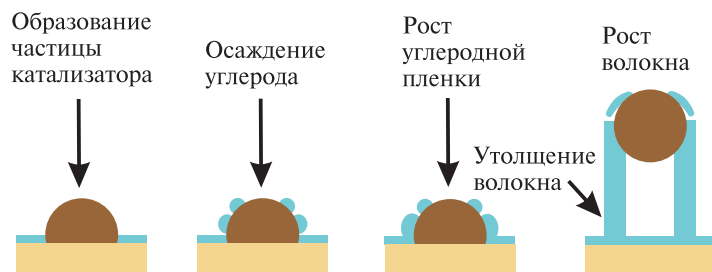
Углеродные нановолокна в последние годы действительно начинают переходить из лабораторий в промышленную практику. Такой материал имеет необыкновенно высокий модуль упругости и предел прочности на разрыв. Если его сделать толщиной с человеческий волос (50 мкм), то он выдерживает груз массой 2 кг , в то время как стальная проволока

той же толщины — только 200 г. Другие важнейшие свойства углеродных нановолокон — это высокая электропроводность, высочайшая коррозионная стойкость, постоянство механических свойств при самых разных температурах (от криогенных до 1000 °С и выше), а также прекрасная совместимость с живыми тканями.

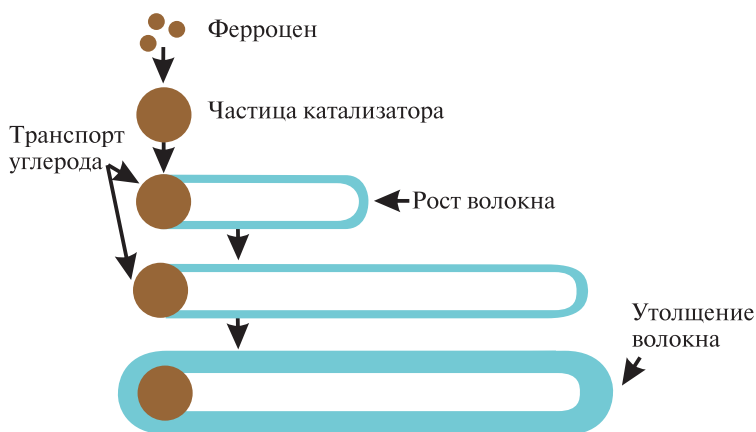
Сверхпрочное и при этом тонкое до невидимости волокно — предмет давних мечтаний инженеров. Множество чудес можно совершить при помощи этого материала, вплоть до постройки фантастического орбитального лифта. Такой подъемник, перевозящий людей с поверхности Земли на орбитальные станции, впервые предложил российский инженер Ю. Н. Арцутанов в 60-е гг. прошлого века. В то время исследователи предполагали, что основой сверхпрочного волокна станут длинные бездефектные монокристаллы алмаза (алмазные усы), и мечтали именно о них. Знаменитый фантаст Артур Кларк даже посвятил идее орбитального лифта на алмазном волокне свой роман «Фонтаны рая» (1978). Но про алмазное волокно постепенно забыли, столкнувшись с проблемами дороговизны и техническими трудностями. Однако всемирный бум интереса к новой форме углерода — углеродным нанотрубкам — возродил и мечты о сверхпрочном материале. Только на этот раз не из алмаза, а из углеродных волокон, основанных на нанотрубках. Во всяком случае, новый, широко разрекламированный в 2003 г. проект NASA по строительству орбитального лифта рассчитан именно на такие волокна. Ученые NASA утверждают, что в ближайшие 50 лет проект станет реальностью. Они даже рассчитали, что время путешествия на орбиту будет около суток.

Способы получения углеродных нанотрубок

Для получения нанотрубок углеродсодержащий газ (метан, этилен, ацетилен, монооксид углерода, пары бензола или этилового спирта) разлагают на железном катализаторе при температуре 500–1500 °С. Вырастить волокно из газа можно двумя способами: либо на подложке, либо в потоке газа (рис. 11.3). При первом способе графитовую или керамическую подложку красят «железной краской», т. е. взвесью тонкого порошка железа в органическом растворителе. А во втором случае к газу просто добавляют летучее соединение железа (например, карбонил железа или ферроцен). Разница еще в том, что на подложке удастся по-



a



б

Рис. 11.3. Механизм образования и роста нанотрубок на подложке (*a*) и в газовой фазе (*б*)

лучить более длинные волокна (до нескольких десятков сантиметров), тогда как в потоке газа — всего несколько миллиметров, но зато в потоке они образуются непрерывно.

Механизм образования нанотрубок

Процесс роста нанотрубок в обоих случаях их получения одинаков. В его основе лежит разложение углеводородов на водород и углерод на поверхности катализатора. Частицу катализатора обволакивает углеродная пленка-зародыш, которая начинает расти в одну сторону, вытягиваясь в нанотрубку (см. рис. 11.3). Кроме того, растущее волокно захватывает

частицу катализатора, и получается так, что каждое волокно заканчивается «шапочкой» из металлического железа. Хотя схема кажется простой, на практике выращивание нановолокон — это сплошные тонкости и детали, поскольку процесс зависит от многих параметров. Шаг в сторону — и вместо нановолокна получается обычное микронное. Вообще, этот процесс возможен только потому, что рост волокна в длину и его утолщение при соблюдении нужных параметров происходят одновременно. Сначала, при более низких температурах, волокно растет в длину и только потом утолщается. Если немного повысить температуру или катализатор окажется чуть менее активным, волокно начинает расти в толщину и превращается в обычное микронное. Очень важны состав газа, количество паров воды в смеси и многие другие параметры, которые исследователи оптимизировали двадцать лет.

Для выращивания углеродных нанотрубок используются следующие методики:

Лазерное испарение. В этом случае кварцевая труба, содержащая аргон и графит с небольшим количеством каталитических зародышей (Co, Ni), нагревается до 1200 °С. При попадании высокоинтенсивного пучка импульсного лазера на графит последний испаряется и поток аргона выносит атомы углерода из высокотемпературной зоны к охлаждаемому медному коллектору. На нем и происходит образование нанотрубок диаметром 10–20 нм и длиной около 100 мкм.

Углеродная дуга. К электродам из углерода с небольшим количеством Co, Ni, Fe в потоке гелия прикладывается напряжение около 20 В. Атомы углерода вылетают из положительного электрода и образуют на отрицательном однослойные нанотрубки диаметром 2–5 нм. Если не использовать катализаторы, то получаются многослойные нанотрубки с расположением одной нанотрубки в другой.

Применение нанотрубок

Идеальная модель нанотрубки с рекордными параметрами выглядит как свернутый в виде цилиндра графитовый лист, при этом стенка цилиндра состоит из углеродных шестиугольников, по спирали опоясывающих трубку. Исходный графитовый лист — это единая плоская молекула с сопряженными связями и, как следствие, с необыкновенно высоким модулем упругости (1000 ГПа) и высокой прочностью на разрыв (20 ГПа). Но в обычных кристаллах графита отдельные листы связаны между собой крайне слабыми силами Ван-дер-Ваальса, поэтому графит — материал чрезвычайно непрочный. Свернутая из графитового листа нанотрубка наследует механические свойства листа и одновременно

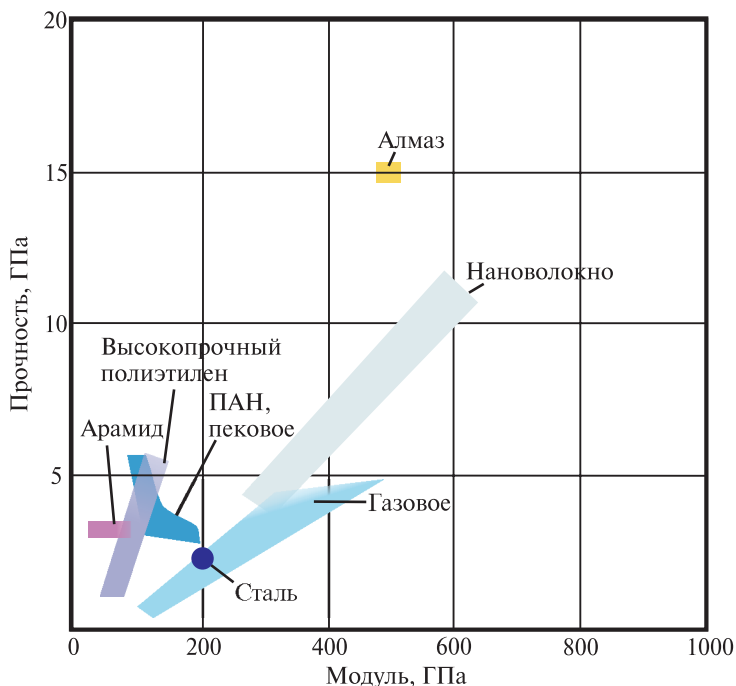


Рис. 11.4. Сравнение механических свойств различных волокон

получает преимущества трубчатой конструкции. Бездефектная углеродная нанотрубка теоретически будет иметь модуль упругости 1800 ГПа и прочность не менее 30 ГПа. Это превосходит даже параметры алмазных монокристаллических усов, которыми исследователи так увлекались раньше (рис. 11.4). Куда же пойдет такой суперматериал? В первую очередь туда же, куда в последние десятилетия идут обычные углеродные волокна. Проблема пока в том, что цена нановолокна, впрочем, как и ПАН (полиакрилонитрил) — волокна высококачественной марки, составляет 1–5 тыс. долл. за килограмм. Возможно, в будущем цена снизится до 40–50 долл., но такова сегодня цена волокна общего назначения. И все-таки это существенно выше стоимости основных материалов-конкурентов — высокопрочных арамидных полимерных волокон, высокопрочного полиэтилена. Эта цена несравнима также с ценами на текстильное стекловолокно. Технологию нановолокон успешно осваивают японские компании. Производство они начали в 2001 г. Пока нановолокно идет на строительство зданий в сейсмоопасных районах, производство углеродных батарей для сотовых телефонов, стартовых конденсаторов

для электроники и электропроводящей тефлонуглеродной ленты. Орбитальный лифт — дело будущего.

Углеродные нанотрубки могут иметь металлические или полупроводниковые свойства. При синтезе обычно получают их смесь. Проводимость нанотрубок в металлическом состоянии очень высокая. Это обусловлено малым количеством дефектов, вызывающих рассеяние электронов. Из-за очень низкого сопротивления большой ток не нагревает трубки так, как, например, при разогреве медного провода. Углеродные нанотрубки не только очень прочны (в 20 раз прочнее стали), но и упруги при изгибе.

Из полидисперсных углеродных нанотрубок изготавливают:

- материалы для экранирования электромагнитного излучения (высокая проводимость трубок означает, что они плохо пропускают электромагнитные волны);
- добавки-модификаторы для полимерных и неорганических композиционных материалов;
- катализаторы, увеличивающие скорость протекания химической реакции;
- антифрикционные добавки к смазкам;
- компоненты специализированных сорбентов;
- материалы для хранения водорода (поглощение до 6 мас. % водорода).

Использование бездефектных углеродных нанотрубок позволяет изготавливать легкие композитные материалы высокой прочности (силовые элементы мостов, элементы турбин, несущие конструкции летательных аппаратов и т. п.). Углеродные нанотрубки имеют высокую теплопроводность. Она почти вдвое превышает теплопроводность алмаза. Это означает, что трубки являются очень хорошими проводниками тепла.

Ранее была показана возможность создания полевых транзисторов, являющихся переключающими элементами в компьютере, на основе

полупроводниковых углеродных нанотрубок. Схематически такое устройство проиллюстрировано на рис. 11.5. При приложении небольшого напряжения к затвору, которым является кремниевая подложка, по нанотрубке между истоком и стоком течет ток. Если ток течет, элемент находится в состоянии «включено», если нет, то в со-

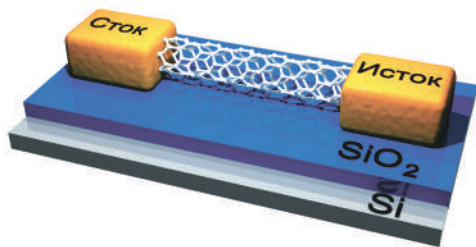


Рис. 11.5. Схема полевого транзистора на основе углеродной нанотрубки

стоянии «выключено». Обнаружено, что небольшое напряжение на затворе может изменять проводимость нанотрубки более чем в 10^6 раз. Это сравнимо со значениями для кремниевых полевых транзисторов. Время переключения такого устройства будет очень маленьким. А возможная тактовая частота оценочно может составить один терагерц, что в 1000 раз быстрее, чем у существующих процессоров. Золотые исток и сток можно сформировать методами нанолитографии. Диаметр соединяющей их нанотрубки составляет порядка одного нанометра. Такие малые размеры позволят в перспективе поместить на чип большее количество переключателей. Следует особо отметить, что пока такие устройства делаются в лабораторных условиях поштучно. Для использования в приложениях, таких как компьютерные чипы, еще предстоит разработать недорогие способы массового создания подобных элементов на чипе.

Другой активно развиваемой идеей является создание компьютера из нанотрубок. Такой компьютер был бы массивом параллельных нанотрубок на подложке. Над ними с небольшим промежутком располагался бы другой массив нанотрубок, перпендикулярных нижним. Каждая трубка соединялась бы с металлическим электродом. Эта идея схематически проиллюстрирована на рис. 11.6. Точки пересечения являлись бы переключателями компьютера. Когда трубки не касаются в точке пересечения, сопротивление между ними велико и переключатель выключен. Во включенном состоянии трубки касаются друг друга, тогда сопротивление соединения мало. Управление состоянием включено/выключено может осуществляться токами, текущими по трубкам. По оценкам исследователей, на квадратном сантиметре чипа можно разместить 10^{12} таких

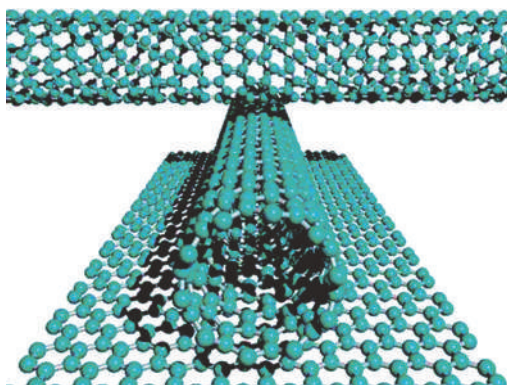


Рис. 11.6. Схема перпендикулярного расположения нанотрубок в процессоре гипотетического компьютера из нанотрубок

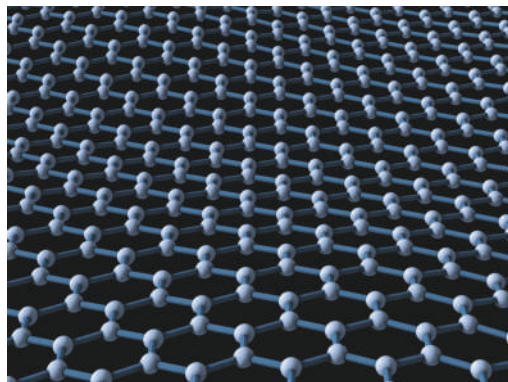


Рис. 11.7. Кристаллическая структура графена

элементов. На современных процессорах расположено около 10^8 переключателей. Скорость переключения таких устройств оценочно должна быть в 100 раз выше, чем на чипах нынешних поколений [22].

После открытия углеродных нанотрубок ученые вновь увлеклись поисками двумерных углеродных наноструктур. Теоретическая база для таких материалов в приложении к углеродным нанотрубкам была к тому времени уже достаточно хорошо проработана. Совсем недавно на свет появился еще один принципиально новый класс наноматериалов — сверхтонкие углеродные пленки. Их первооткрыватели А. Гейм и К. Новоселов назвали эти особые пленки графеновыми, а составляющий их материал — *графеном*.

Графен (*graphene*) — двумерная аллотропная модификация углерода. Слой атомов углерода толщиной в один атом соединяется посредством sp^2 -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла (рис. 11.7).

С тех пор как был создан этот материал толщиной в один атом углерода, ученые не перестают поражаться его уникальным свойствам. Графен признан самым тонким и самым прочным материалом на Земле. Недавно была выявлена рекордная теплопроводность графена, почти в 10 раз превышающая показатели алюминия и меди. Высокая подвижность электронов в нем, которые ведут себя так, как если бы их эффективная масса была равна нулю, делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности как будущую основу нанoeлектроники. Графен на порядок быстрее кремния пропускает через себя электроны и в будущем будет применяться в производстве сверхбыстрых транзисторов.

Главный из существующих в настоящее время способов получения графена основан на механическом отщеплении или отшелушивании слоев графита. Он позволяет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей. Этот метод не предполагает использования в масштабном производстве, поскольку является ручной процедурой. Другой известный способ – метод термического разложения подложки карбида кремния, что гораздо ближе к промышленному производству.

Поскольку графен впервые был получен только в 2005 г., он еще недостаточно хорошо изучен и привлекает к себе повышенный интерес.

11.2. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Мир полон слухов о квантовых точках. Для них предполагают множество применений – от новых лазерных устройств до маркеров раковых клеток.

Квантовая точка – некоторая искусственно созданная область вещества, в которой можно «хранить» небольшие количества электронов. Вообще говоря, механизм действия большинства полупроводниковых устройств и приборов (например, широко распространенных транзисторов и т. п.) основан именно на регулировании потока электронов. Всем знакомы процессы включено/выключено (on/off). Упомянутые выше транзисторы имеют в настоящее время размеры в несколько микрон и управляют движением «потока», содержащего от сотен тысяч до одного миллиона электронов. В отличие от них, квантовые точки управляют движением лишь очень небольшого числа электронов, вплоть до управления одиночными электронами (рис. 11.8). Так что их можно назвать малоэлектронными или даже одноэлектронными транзисторами. Эта особенность квантовых точек открывает перед физиками и инженерами огромные возможности для миниатюризации полупроводниковых устройств и снижения их энергопотребления.

Очень важно, что квантовые точки могут образовываться в результате процессов самосборки. Если на кристаллическую поверхность кремния или арсенида галлия нанести небольшое число атомов другого вещества (например, атомов германия), то через некоторое время можно наблюдать, как эти «чужеродные» атомы собираются в некоторые структуры с размером в несколько десятков нанометров. Они называются «островками», или островными кристаллическими структурами, и являются трехмерными «ловушками» для электронов.

Стабилизированные нанокристаллы полупроводников (CdSe, CdTe, CdS, PbSe, PbTe) представляют собой так называемые *коллоидные квантовые точки*. В таких системах неорганическое полупроводниковое ядро

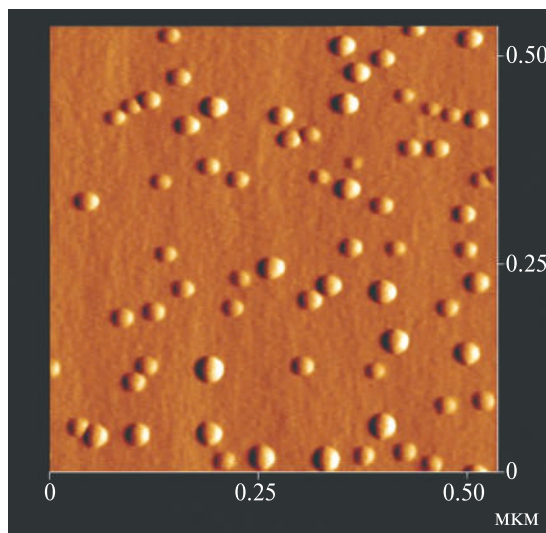


Рис. 11.8. Квантовые точки InAs
на подложке InGaAs

покрыто «шубой» из длинноцепочечного стабилизатора (рис. 11.9). Такая схема обеспечивает отсутствие агрегации и возможность образования коллоидных золей в неполярных растворителях. Размер нанокристаллов находится в диапазоне 2–8 нм, в зависимости от материала и условий получения. При удалении растворителя и высушивании капли золя фор-

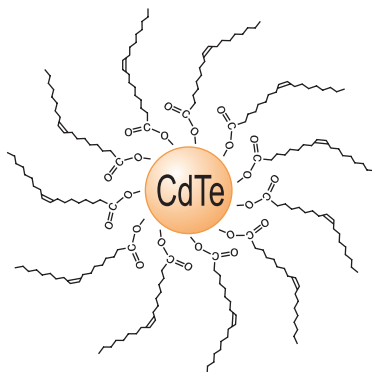


Рис. 11.9. Стабилизированные
нанокристаллы полупроводников
CdTe (коллоидные квантовые точки)



Рис. 11.10. Люминесцентные материалы
на основе квантовых точек

мируется плотноупакованная система нанокристаллов. В пространстве между нанокристаллами как раз и находится стабилизатор. Например, он может быть олеиновой кислотой, которая прозрачна для электронного пучка. В то же время само ядро обладает упорядоченной кристаллической структурой и может давать дифракцию электронного пучка.

Огромный интерес к квантовым точкам вызван дискретным характером энергетического спектра электронов для них. Это отличает их от объемных полупроводников с непрерывным спектром носителей заряда. Такой эффект возникает по причине пространственного ограничения движения носителей заряда в квантовой точке в трех измерениях. Появление дискретных уровней приводит к изменению таких фундаментальных свойств вещества, как длина волны люминесценции и поглощения. Вероятность управления зонной структурой приводит к возможности контроля оптических свойств при варьировании размера нанокристалла, что позволяет создать на их основе новые люминесцентные материалы (рис. 11.10), лазеры с перестраиваемой длиной волны, биологические метки и различные оптоэлектронные системы, включая светодиоды, плоские светоизлучающие панели, солнечные батареи.

11.3. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СПИНТРОНИКИ

Спинтроника — новейшее направление электроники, в котором рассматривается не только электрический заряд электронов (как в обычной электронике), но и спин — квантово-механическая характеристика,

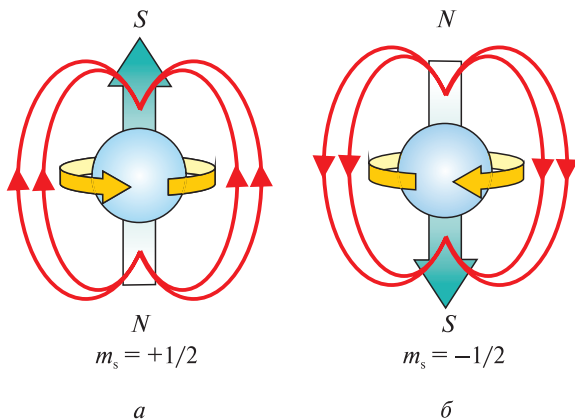


Рис. 11.11. Схема появления спина электрона в результате вращательного движения частиц: а – положительного; б – отрицательного

благодаря которой электроны ведут себя как крошечные стержневые магниты (рис. 11.11).

Спин (от англ. *spin* – верчение, кружение) можно было бы представить как результат вращения частицы вокруг своей оси. Однако, несмотря на наглядность такого представления и очевидный смысл самого термина, классическая физика не может объяснить появление спина в результате вращательного движения частиц в трехмерном пространстве.

Объяснение дает лишь релятивистская квантовая электродинамика. Каждая элементарная частица характеризуется *спиновым квантовым числом*. Оно может быть положительным целым (0, 1, 2, ...) или дробным ($1/2$, $3/2$, $5/2$, ...). Например, спин фотона равен 1, а спин электрона $1/2$ (см. рис. 11.11). Таким образом, кроме механического спинового момента, некоторые частицы могут обладать также связанным с ним магнитным спиновым моментом. Если рассматривать перенос заряда при движении частиц, то мы приходим к понятию обычного электрического тока. Если рассматривать перенос спина, то получаем *спиновый ток* (механический и магнитный). В обычных условиях спины с различной ориентацией компенсируют друг друга, поэтому спиновый ток равен нулю. Если спины всех частиц принимают одну и ту же ориентацию, возникает макроскопическая намагниченность вещества. Электроны с одним заданным состоянием спина называют также *поляризованными электронами*. Коль скоро спин электрона имеет два возможных состояния, был поставлен вопрос: нельзя ли это явление приспособить

для нужд современной технологии? Эту задачу и пытается решить современная спинтроника.

Вторую половину XX в. без преувеличения можно назвать эрой микроэлектроники. В течение этого времени мир был свидетелем технологической революции, ставшей возможной благодаря цифровой логике с основанными на ней информационными технологиями. Однако в любых устройствах, от первого транзистора до современных, поражающих своими вычислительными возможностями микропроцессоров, микроэлектроника в основном использует только одно свойство электрона — его заряд. В то же время электрон, как было сказано, имеет еще одну, правда, сугубо квантово-механическую характеристику — собственный угловой момент — спин (и связанный с ним магнитный момент). Эта характеристика вплоть до недавнего времени не использовалась. Однако на сегодняшний день ситуация изменилась и на авансцену вышла новая технология — спинтроника (spintronics — от spin transport electronics). Впервые термин «спинтроника» был использован в сообщении ученых из Йельского университета (США) в 1998 г. Именно тогда впервые прозвучала идея использовать единичные атомы для хранения битов информации, а сами биты сохранять в виде спинов электронов.

В устройствах, выполненных на спиновом эффекте, используются, в частности, ферромагнетики. Ферромагнетизм объясняется существованием так называемого *обменного взаимодействия*, связанного с перекрытием волновых функций электронов, принадлежащих соседним атомам кристаллической решетки, а также существованием нескомпенсированных спиновых магнитных моментов валентных электронов. Именно обменное взаимодействие заставляет спины электронов ориентироваться параллельно или антипараллельно в зависимости от того, какое из состояний является энергетически более выгодным.

Спинтроника основывается на прохождении *спин-поляризованного тока* между элементами электронных устройств. Для этого надо осуществить поляризацию спинов электронов, т. е. иметь источник спин-поляризованных электронов (*спиновый инжектор*) в гетероструктурах спинтронных устройств. Ферромагнетик, например металл, мог бы являться спиновым источником при создании электрической цепи между элементами микросхемы, но у металлов есть большой недостаток — тепловое движение, оно приводит к разориентации спинов. Как же инжектировать в полупроводник спинтронного устройства возможно большее число поляризованных спинов? Ученые быстро нашли ответ: нужно создавать новый класс материалов — магнитные полупроводники, которые, с одной стороны, были бы источниками спин-поляризованных электронов (спины выстроены в выбранном направлении), а с другой — легко бы интегрировались с традиционными полупроводниковыми устройствами.

Магнитный полупроводник упрощенно представляет собой полупроводник, в который в небольшой концентрации внедрены ионы магнетика.

На текущий момент такие магнитные полупроводники уже существуют, например GaMnAs и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$. Зонная структура магнитного полупроводника отличается от двухзонной структуры обычных полупроводников, металлов и диэлектриков и характеризуется наличием особой, третьей, зоны, которая образуется d - и f -электронными оболочками атомов переходных или редкоземельных элементов.

Очень важной особенностью является то, что в спинтронных устройствах переворот спина от одного направления к другому практически не требует затрат энергии, а в промежутках между этими операциями устройство вообще отключается от источника питания.

Рассмотрим одно из практических использований спинтронных явлений. Оказалось, что электроны с различным спином движутся в магнитном поле по-разному. На этом основан очень важный для практики эффект, а именно *эффект гигантского магнитосопротивления* (Giant Magnetoresistivity – GMR).

В основе устройств, использующих GMR, лежит так называемый спиновый клапан (spin valve), структура которого представлена на рис. 11.12. Он состоит из двух слоев ферромагнетика (сплавы никеля, железа и кобальта), разделенных тонким слоем немагнитного металла (обычно это медь). В одном из слоев ферромагнетика магнитное поле «закреплено». Иными словами, намагниченность данного слоя относительно нечувствительна к изменениям внешнего магнитного поля. Такая фиксация магнитного поля обычно выполняется с помощью плотно прилегающего слоя антиферромагнетика. Образующаяся граница раздела между двумя пленками препятствует изменению намагниченности в ферромагнетике. Другой слой ферромагнетика является «свободным», его намагниченность может быть изменена внешним полем относительно малой напряженности. Сопротивление спинового клапана при антипараллельных магнитных полях в ферромагнетиках на 5–10 % выше, чем при параллельных.

Разработанные на основе этого эффекта магнитные головки считывания являются основой современных жестких дисков компьютеров. Рассмотрим этот эффект подробнее. GMR базируется на том, что электроны с различным направлением спина (и, соответственно, собственного магнитного момента) под влиянием внешнего магнитного поля движутся по-разному. Магнитная головка GMR состоит из четырех слоев, схематически показанных на рис. 11.12. Верхний слой, состоящий из антиферромагнетика, называется обменным и предназначен для того, чтобы зафиксировать магнитное поле второго слоя, который так и называется

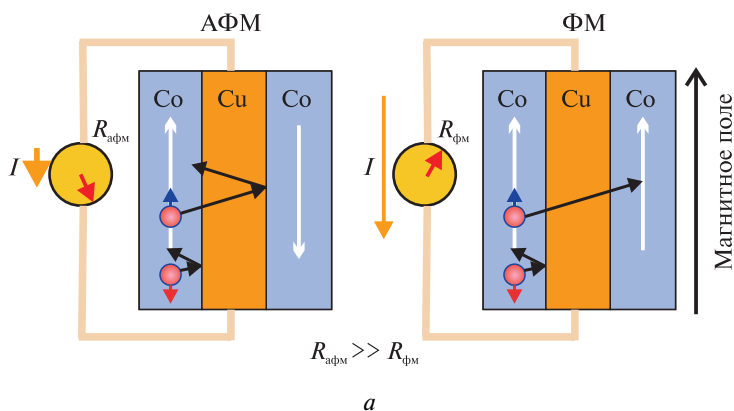


Рис. 11.12. Схемы спинового клапана (а) и устройства магнитной головки (б) на основе GMR-эффекта. Слой антиферромагнетика — красный цвет; фиксирующий слой ферромагнетика — белый; проводящий слой — желтый; чувствительный слой — зеленый

ся — фиксирующий. Для обеспечения необходимых магнитных свойств второй слой изготавливается из ферромагнетика (сплавы никеля, железа, кобальта). Магнитное поле фиксирующего слоя всегда направлено в одну сторону, что и показано на рисунке. Третий слой — проводящий — обычно выполняется из меди и служит для разделения фиксирующего и чувствительного слоев. Последний, чувствительный, слой также выполняется из ферромагнетика. В отличие от фиксирующего слоя, направление магнитного поля в нем изменяется внешним магнитным полем. В дан-

ном случае это магнитное поле ячейки памяти жесткого диска (ячейка содержит один бит информации). В зависимости от состояния ячейки магнитно изменяется ориентация магнитного поля в чувствительном слое.

Если ориентация магнитного поля в чувствительном и в фиксирующем слоях совпадает, то сопротивление такого сенсора уменьшается до минимальной величины. Это происходит потому, что те электроны, спины которых совпадают с направлением магнитного поля, не испытывают значительного сопротивления и легко проходят сквозь все слои. Электроны, спины которых направлены против магнитного поля, испытывают значительное сопротивление в обоих ферромагнитных слоях. Если же ориентация магнитного поля в чувствительном слое и в фиксирующем противоположны друг другу, то вне зависимости от ориентации спина электроны будут испытывать значительное сопротивление в одном из ферромагнитных слоев. Этот эффект имеет чисто квантовую природу, так как его существование напрямую связано с присутствием у электрона спина. Взаимодействие спинов электронов с магнитным полем обеспечивает магнитным головкам на основе эффекта GMR вдвое большую чувствительность, чем традиционным.

Еще один пример — создание спинового клапана на основе использования явления *магнитного туннельного перехода* (Magnetic Tunnel Junction — MTJ). Такие клапаны состоят также из закрепленного и свободного магнитных слоев, которые разделены очень тонким слоем изолятора, обычно окисью алюминия (рис. 11.13). Сопротивление здесь изменяется с помощью внешнего магнитного поля точно таким же способом, как и в предыдущем случае. При возникновении антипараллельного расположения магнитных полей в ферромагнетиках величина сопротивления увеличивается на 20–40 %. Так как ферромагнитные слои очень слабо связаны, то изменение конфигурации магнитных моментов от антипараллельной к параллельной происходит в малых магнитных полях, что обеспечивает высокую чувствительность таких структур.



Рис. 11.13. Схема спинового клапана на основе использования явления магнитного туннельного перехода (Magnetic Tunnel Junction — MTJ)

На использовании эффекта магнитного туннельного перехода основано такое перспективное начинание, как *магнитная оперативная память* (Magnetic Random Access Memory — MRAM). Ее особенность в том, что информация в ней сохраняется не в виде электрических зарядов на обкладках конденсатора, как в динамической памяти, а в виде намагниченности

сложения ферромагнетика. В качестве достоинств такого типа памяти декларируется весьма малое энергопотребление, высокое быстродействие, гигантская плотность хранения информации. Собственно, поддержание состояния намагниченности вообще не требует затрат энергии, как это происходит в жестких дисках. Эффект магнитного туннельного перехода используется в памяти MRAM для считывания информации из магнитной ячейки. Современные образцы памяти MRAM уже достигли емкости 16 МБайт. Они используют напряжение питания 3В и обеспечивают длительность цикла чтения-записи не более 50 нс. Эти параметры позволяют MRAM напрямую конкурировать с Flash-памятью, а в перспективе и с обычной динамической памятью. Это наконец-то позволит создавать компьютеры, содержимое памяти которых не будет пропадать при отключении электропитания.

В 1990 г. американские ученые рассмотрели возможность создания *спинового полевого транзистора* (spin Field-Effect Transistor — spin FET), основанного на релятивистском эффекте. В обычном полевом транзисторе напряжение, прикладываемое к затвору, управляет величиной тока между истоком и стоком. В релятивистском полевом транзисторе истоком и стоком должны служить ферромагнетики с параллельно ориентированными спинами электронов, соединенные узким полупроводниковым каналом (рис. 11.14). Спины инжектируемых в исток электронов устанавливаются параллельно магнитным полям истока и стока. Таким образом, от истока к стоку течет спин-поляризованный ток. При этом электроны должны двигаться со скоростью, составляющей 1 % от скорости света в вакууме. Величина тока регулируется посредством приложенного к затвору напряжения. Идея состоит в следующем: если перейти в неподвижную систему отсчета, связанную с электроном, то, согласно специальной теории относительности, в системе появляется магнитное поле, напряженность которого (\vec{H}) определяется (в гауссовой системе единиц) соотношением

$$\vec{H} = \frac{1}{c} [\vec{V}\vec{E}],$$

где V — скорость движения электронов; E — напряженность электрического поля, созданного приложенным к затвору потенциалом, а квадратные скобки обозначают векторное произведение.

При достаточной величине напряженности магнитного поля (скорость движения электронов в данном случае весьма существенна) спины электронов изменяют ориентацию на противоположную. В результате сопротивление канала возрастает и ток уменьшается.

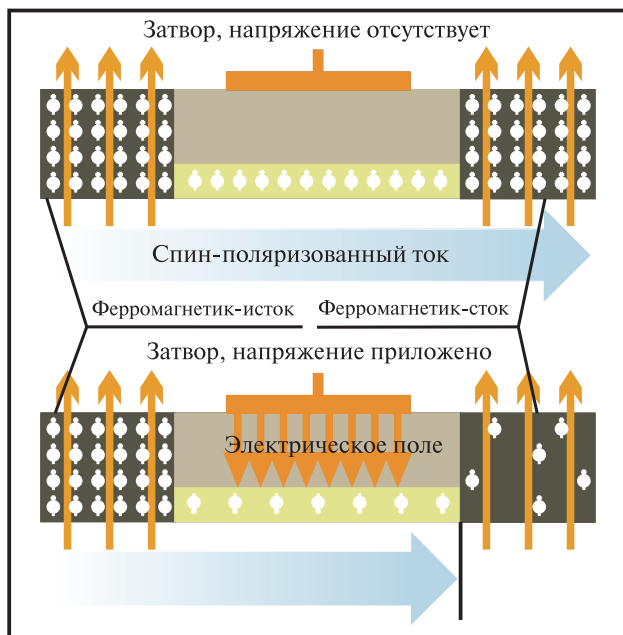


Рис. 11.14. Схема спинного полевого транзистора

Коммерческое использование спинтронных структур в микросхемах, работающих при обычных комнатных температурах, находится пока в стадии разработки. Это обусловлено, прежде всего, довольно низкими температурами Кюри известных ферромагнитных полупроводников. Вместе с тем наличие дополнительной «степени свободы» — спина — у носителей тока и возможность управлять свойствами спинтронных структур с помощью внешнего магнитного поля открывают заманчивые перспективы к расширению функциональных возможностей существующих и разрабатываемых устройств микроэлектроники [23–25].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Третьяков Ю. Д., Путляев В. И.* Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие. М., 2006. 400 с.
2. *Остроушко А. А., Могильников Ю. В.* Физико-химические основы получения твердофазных материалов электронной техники : учеб. пособие. Екатеринбург, 1999. 106 с.
3. *Физическое металловедение* : в 3 т. / под ред. Р. Кана. М., 1967. Т. 1. 333 с.
4. *Третьяков Ю. Д.* Твердофазные реакции. М., 1978. 360 с.
5. *Поклонский Н. А., Горбачук Н. И.* Основы импендансной спектроскопии композитов : курс лекций. Минск, 2005. 131 с.
6. *Паринов И. А.* Микроструктура и свойства высокотемпературных сверхпроводников. Ростов н/Д, 2004. 416 с.
7. *Вечер А. А., Вечер Д. В.* Твердые электролиты. Минск, 1988. 109 с.
8. *Калин Р. Л.* Магнетохимия. М., 1989. 399 с.
9. *Newnham R. E.* Properties of Materials. Oxford, 2005. 378 p.
10. *Манак И. С., Фларо В. А.* Системы полупроводниковой квантовой электроники : курс лекций. Минск, 2007. 200 с.
11. *Рао Ч. Н. Р., Гонпалакришнан Дж.* Новые направления в химии твердого тела : структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов ; пер. с англ. Новосибирск, 1990. 520 с.
12. *Гаврилова Л. Я.* Методы синтеза и исследование перспективных материалов : учеб. пособие. Екатеринбург, 2008. 74 с.
13. *Шиманский А. Ф.* Физическая химия композиционных и керамических материалов : учеб. пособие. Красноярск, 2001. 54 с.
14. *Кнотько А. В., Пресняков И. А., Третьяков Ю. Д.* Химия твердого тела : учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений. М., 2006. 304 с.
15. *Летюк Л. М., Журавлев Г. И.* Химия и технология ферритов : учеб. пособие для вузов. Л., 1983. 256 с.
16. *Горишков В. С.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений : учеб. для вузов по спец. «Химическая технология тугоплавких неметаллов и силикатных материалов». М., 1988. 400 с.

17. *Петров Г. С., Паньков В. В., Карпович В. В.* Введение в физическую химию: учеб. пособие. Минск, 2003. 168 с.
18. *Жуковский В. М., Петров А. И.* Введение в химию твердого тела : учеб. пособие. Екатеринбург, 1978. 117 с.
19. *Башкиров Л. А., Паньков В. В.* Механизм и кинетика образования ферритов. Минск, 1988. 262 с.
20. Технология производства материалов магнитоэлектроники : учеб. для вузов / Л. М. Летюк [и др.]. М., 1994. 416 с.
21. *Альмяшев В. И., Гусаров В. В.* Термические методы анализа : учеб. пособие. СПб., 1999. 40 с.
22. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Мир материалов и технологий ; пер. с англ. / под ред. Ю. И. Головина ; доп. В. В. Лучинина. 2-е изд., доп. М., 2005. 336 с.
23. *Сергеева О. В., Рахманов С. К.* Введение в нанохимию : учеб. пособие. Минск, 2009. 176 с.
24. *Уильямс Л., Адамс У.* Нанотехнологии без тайн ; пер. с англ. Ю. Г. Гордиенко. М., 2009. 368 с.
25. *Кларк. Э. Р., Эберзардт К. Н.* Микроскопические методы исследования материалов. М., 2007. 371 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬ- НЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	4
1.1. Классификация материалов по составу.....	7
1.2. Классификация материалов по структурному признаку.....	10
1.3. Классификация материалов по свойствам и функциям.....	11
Глава 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ	23
2.1. Синтезы с использованием физических методов гомогенизации исходной смеси.....	24
2.2. Синтезы с использованием химических методов гомогенизации исходной смеси.....	30
Глава 3. ПРОЦЕССЫ СМЕШИВАНИЯ, ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ, СУШКИ, БРИКЕТИРОВАНИЯ	37
3.1. Смешивание компонентов	37
3.2. Процессы измельчения.....	38
3.3. Сушка, брикетирование и гранулирование.....	42
Глава 4. СИНТЕЗ ФАЗ ЗАДАННОГО СОСТАВА. ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ	43
4.1. Методы исследования термодинамики твердофазных реакций	44
4.2. Процессы зародышеобразования в твердофазных реакциях	51
Глава 5. МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ	54
5.1. Массоперенос в ходе твердофазного взаимодействия.....	54
5.2. Термодинамическая теория твердофазного взаимодействия	58
5.3. Метод диффузионных пар	63
Глава 6. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ	65
6.1. Кинетические уравнения.....	65
6.2. Кинетика твердофазных реакций в полидисперсных системах.....	69
6.3. Методы изучения кинетики твердофазных реакций	70

Глава 7. АКТИВАЦИЯ, ФОРМОВАНИЕ И СПЕКАНИЕ	
Порошков	71
7.1. Методы активации твердых тел	71
7.2. Формование заготовок керамических изделий	74
7.3. Процессы спекания	81
Глава 8. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ	89
8.1. Рост кристаллов из газовой фазы	89
8.2. Выращивание монокристаллов из раствора в расплаве	91
8.3. Метод Вернейля	92
8.4. Метод Бриджмена	93
8.5. Метод Чохральского	93
8.6. Метод зонной плавки	94
8.7. Рост кристаллов из растворов	95
8.8. Гидротермальное выращивание	96
8.9. Метод твердофазной рекристаллизации	96
Глава 9. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК	97
9.1. Получение тонких пленок испарением в высоком вакууме	98
9.2. Получение тонких пленок распылением материалов ионной бомбардировкой	104
9.3. Химические методы получения пленок	113
Глава 10. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ	119
10.1. Микроскопические методы исследования	119
10.2. Дифракционные методы исследования	128
10.3. Методы определения элементарного состава	131
10.4. Методы исследования ближнего окружения и окислительного состояния атома	133
10.5. Термоаналитические методы	134
Глава 11. НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	142
11.1. Нанотрубки, графен	142
11.2. Квантовые точки	151
11.3. Материалы для спинтроники	153
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ	161

Учебное издание

Паньков Владимир Васильевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Пособие для студентов химического факультета,
обучающихся по специальности 1-31 05 01
«Химия (по направлениям)»**

Редактор *А. Г. Купцова*

Художник обложки *Т. Ю. Таран*

Технический редактор *Т. К. Раманович*

Компьютерная верстка *Л. Л. Матюшонок*

Корректор *О. В. Леченкова*

Подписано в печать 20.04.2012. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,53. Уч.-изд. л. 9,0.

Тираж 100 экз. Заказ 788.

Белорусский государственный университет.

ЛИ № 02330/0494425 от 08.04.2009.

Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие

«Издательский центр Белорусского государственного университета».

ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.

Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.