

Bogdan Pałosz¹

Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN, ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

PERSPEKTYWY ZASTOSOWANIA NANOKRYSTAŁÓW DO OTRZYMYWANIA MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH O NOWYCH WŁAŚCIWOŚCIACH (ARTYKUŁ ZAMAWIANY)

W obszernej literaturze dotyczącej kompozytów można doszukać się bardzo wielu definicji terminu „kompozyt”, z których, w ocenie autora, przyjęć można bez zastrzeżeń tylko najprostszą: „(...) kompozyty są niejednorodną mieszaniną trwale połączonych jednorodnych faz (lub materiałów)” [1]. Liczne próby doskonalenia tej prostej definicji poprzez jej wyjaśnianie lub precyzowanie [2, 3] są niecelowe - im więcej dodanych wyjaśnień, tym gorzej dla definicji, która ma być stałym punktem odniesienia, a nie przedmiotem dyskusji. Uwaga ta wiąże się z próbą wyróżnienia kompozytów, w których znaczącą rolę mogą odgrywać nanokryształy, zatem „nano-kompozytów”. Gdyby przyjęć niektóre z wyjaśnień proponowanych dla doprecyzowania definicji kompozytu, okaże się, że wiele materiałów nanokryształicznych należałoby wykluczyć z grupy materiałów kompozytowych. Dla przykładu, dodanie stwierdzenia, iż „pomiędzy komponentami musi istnieć wyraźna granica rozdziału”, prowadzi nieuchronnie do dyskusji (praktycznie: sporów) na temat metod, którymi „należy” obserwować owe granice rozdziału (mikroskopia optyczna, skaningowa, transmisyjna, sił atomowych etc.). Podobnie „doprecyzowanie” funkcji, jakie mają spełniać komponenty, czy też wyjaśnienie, że „właściwości kompozytu są funkcją właściwości komponentów i ich udziałów objętościowych” nie wnoszą niczego istotnego merytorycznie, mogą jedynie służyć do formalnego wykluczenia pewnych materiałów z grupy kompozytów.

Intencją autora tego artykułu jest zwrócenie uwagi środowiska naukowego badań materiałowych na niektóre cechy nanokryształów, które mogą być wykorzystane do projektowania i otrzymywania materiałów kompozytowych o nowych właściwościach. Termin „nanokryształ” nie jest zdefiniowany jednoznacznie, co prowadzi do nieporozumień co do zasadności stosowania tego terminu zarówno w literaturze naukowej, jak i w projektach i programach badawczych. W pracy omówiono wybrane cechy fizyczne wyróżniające nanokryształy spośród innych materiałów polikryształicznych ze szczególnym uwzględnieniem ich budowy atomowej. Przedyskutowano problemy badawcze, których rozwiązanie warunkuje rozwój nowych (*nano*-)technologii materiałowych, wykorzystujących w jak największym stopniu unikalne właściwości nanokryształów.

Słowa kluczowe: nanokryształy, (nano?)kompozyty, budowa atomowa, właściwości

THE PERSPECTIVES OF APPLICATION OF NANOCRYSTALS FOR OBTAINING NOVEL COMPOSITE MATERIALS

In the vast literature on composite materials one can find a number of definitions of the term „composite”. In the author's opinion only the simplest one, i.e. „(...) composites are a nonhomogenous mixture of at least two permanently bound homogeneous phases (or materials)” [1], can be accepted without a doubt. Numerous attempts to improve this simple definition by its refinement or explanations [2, 3] results in its downgrading (the more additional comments, the less clear-cut the definition becomes), while the definition should serve as an unambiguous reference point and not as a subject of discussions. That comment is to address particularly the attempts to group separately composites containing nanocrystals, thus „nano-composites”. If we accepted some of the „refined” definitions of a composite we would have to admit that numerous nanocrystalline materials should be excluded from the class of composites. For example, an addition (to the definition of a composite) of a requirement that „there must exist a definite boundary between the components of a composite” leads to a discussion (more like a quarrel) on the methods that have to be used to observe the boundaries (optical microscope? SEM? TEM? AFM??). Similarly, defining the function of the components or stating that „the properties of a composite are a function of the properties of its components and their content” does not explain anything and may only serve the purpose of excluding some materials from the class of composites.

The intention of the author of this article is to turn the attention of the materials science community to some properties of nanocrystals which may be useful for obtaining composite materials with novel properties. The term „nanocrystal” itself is not unambiguously defined in the literature. That may lead to misunderstandings as to a justification of using this term both in the literature and in the research projects and programs. In this work we describe some selected physical properties specific to nanocrystals, with a particular reference to their atomic structure. We describe research problems that need to be solved to advance new (*nano*-)technologies which would take advantage of the unique properties of nanocrystals.

Key words: nanocrystals, (nano?)composites, atomic structure, properties

WPROWADZENIE

Terminy „nanomateriał”, „nanokryształ”, „nanotechnologia” i pokrewne pojawiają się w programach badawczych praktycznie wszystkich dziedzin nauk ści-

śłych i technicznych, inżynierii materiałowej, biologii i medycyny, a także ochrony środowiska i innych. Określenia takie nie mają wagi terminów naukowych

¹ prof. dr hab. inż.

o wyraźnie określonym znaczeniu i pełnią rolę modnych haseł używanych w równym stopniu przez pracowników nauki, jak i polityków. Problem jest o tyle kłopotliwy, że nie istnieje żadna „oficjalna”, tj. jednoznaczna definicja nanomateriału. Trudno zatem zakwestionować zasadność lub też zakazać używania terminu „nano” przez kogokolwiek, kto przedstawi w miarę sensowne uzasadnienie. W rezultacie w literaturze naukowej poświęconej nanokryształom, obok prac na temat materiałów o wymiarze charakterystycznym kilku nanometrów, pojawiają się i takie, gdzie jest on mierzony setkami nanometrów. Przedmiotem takich prac mogą być zupełnie odmienne zagadnienia, a więc zasadność łączenia ich pod wspólnym hasłem badań „nanomateriałów” jest dyskusyjna.

Wraz z pojawieniem się terminu „nanomateriały” w literaturze naukowej pojawiły się liczne doniesienia, a także spekulacje, o ich wyjątkowości, na podstawie których zarówno uczeni, jak i politycy formułują hasła o „nanorewolucji naukowej, technologicznej, przemysłowej etc.” [4-10]. Ponieważ zakwalifikowanie projektów do grupy „nano” wiąże się z pewnymi przywilejami, w szczególności dostępem do specjalnych środków finansowych, w środowisku uczonych istnieje silna tendencja do nadużywania tego terminu. Z tych właśnie powodów należy bardzo ostrożnie odczytywać dane statystyczne mające dowodzić dynamicznego rozwoju badań w obszarze nanomateriałów i nanotechnologii.

DROGI ROZWOJU NAUKI O NANOMATERIAŁACH

Rozwój wiedzy o nanokryształach dokonuje się głównie poprzez próby ich praktycznego wykorzystania do otrzymania materiałów (i) o nowych właściwościach, które pojawiają się dopiero ze zmniejszeniem rozmiarów kryształitów poniżej pewnej granicznej wielkości, oraz (ii) o cechach typowych, lecz lepszych w stosunku do tych obserwowanych w konwencjonalnych materiałach polikrystalicznych. W ogromnej części postęp dokonuje się metodą „prób i błędów”, a w stosunkowo niewielkiej na drodze planowania i projektowania na podstawie dobrze rozpoznanych praw opisujących określone zachowania materiałów nanokrystalicznych. Taki model rozwoju „nauki o nanokryształach” ukształtował się pod wpływem polityki naukowej podkreślającej, wręcz wysuwającej na pierwszy plan, konieczność ciągłego udowadniania użyteczności nauk podstawowych. Miarą tej użyteczności ma być liczba wdrożeń wyników badań naukowych w praktyce. Jest to sytuacja wyjątkowo niewygodna dla całego środowiska naukowego, które zmuszone jest udowadniać swoją rację bytu. W opublikowanej w 2001 r. *Białej Księdze (European White Book on Fundamental Research in Materials Science)*, wydanej przez *Max-Planck-Institute für Me-*

tallforschung w Stuttgarcie (http://www.mpg.de/doku/wb_materials/wb_materials_010_013.pdf), wielu wybitnych uczonych z całego świata zaproszonych do współredagowania tej książki podkreśliło bardzo silnie twórczą rolę badań podstawowych w rozwoju nowych technologii. W zaleceniach do kreowania nowej polityki naukowej wielu z nich zgodnie podkreślało, że: „*Większy nacisk należy położyć na zrozumienie praw fundamentalnych niż na badania aplikacyjne i rozwój produkcji. Uznając, że końcowym celem prac badawczych jest ich praktyczne wykorzystanie, osiągnięcie tego celu powinno być oparte o solidne badania podstawowe tak, aby rozwój dokonywał się bardziej efektywnie i w pełni świadomie. Szczególną uwagę należy zwrócić na zrozumienie zachowania materiałów na poziomie atomowym i w skali nano. Takie badania powinny wyprzedzać badania na poziomie od mikrostruktury aż do skali makroskopowej. Prace doświadczalne winny być prowadzone równoległe z modelowaniem komputerowym. Taka strategia powinna obowiązywać zarówno dla doskonalenia konwencjonalnych materiałów objętościowych (np. takich jak stale), jak i nowych materiałów funkcjonalnych oraz coraz mniejszych i coraz bardziej 'inteligentnych' urządzeń.*”

Zalecenia powyższe odnoszą się do wyboru metodyki prowadzenia badań nad każdym materiałem, należy je jednakże przyjąć ze szczególną uwagą w badaniach nanokryształów. Stosowanie przybliżonych metod opisu ich (średniej) struktury i właściwości, wystarczających do charakteryzacji dużych objętościowo materiałów, nie jest właściwe dla materiałów o wymiarach będących wielokrotnością zaledwie kilkudziesięciu odległości (wiązań) międzyatomowych.

Tak zdefiniowane zadania badawcze pokrywają się z opinią autora, którego zainteresowania jako krystalografa koncentrują się wokół budowy atomowej materiałów. Przedstawiona poniżej dyskusja wybranych zagadnień dotyczących materiałów kompozytowych jest odzwierciedleniem odautorskiego spojrzenia na problemy inżynierii materiałowej.

CO WYRÓZNIANANOKRYSZTAŁYSPOŚRÓDMATERIAŁÓWPOLIKRYSTALICZNYCH?

Jedynym rozsądnym uzasadnieniem wyróżnienia odrębnej klasy materiałów, np. materiałów nanokrystalicznych, może być tylko to, że mają one cechy fizyczne *jakościowo* odmienne od materiałów konwencjonalnych. Od wielu lat podejmowane są próby jakościowego i ilościowego opisu zjawisk występujących w nanokryształach. Ukierunkowanie prac nad nanomateriałami wymaga uprzedniego określenia przedmiotu badań, a to nie jest możliwe bez zdefiniowania, co traktujemy jako „nanomateriał”, tj. czym wyróżnia się on spośród innych materiałów. Kłopot w tym, że nie ma jednej definicji.

Spośród licznych jakościowych definicji nanokryształów proponowanych w literaturze, zdaniem autora, najmniej kontrowersji budzi ogólna i jednocześnie precyzyjna definicja zaproponowana przez Navrotsky'ego [11]: „*Nanomateriałem nazywamy stan skondensowanej materii lub molekuł, który wykazuje nowe zachowania nieujawniane przez te materiały przy rozmiarach mniejszych bądź większych*” („*A nanomaterial is any state of condensed matter or of molecules by the emergence of a new phenomena not seen at smaller or larger scales*”). Użytecznym uzupełnieniem tej definicji jest wyjaśnienie, iż „*konkretny rozmiar, przy którym to ma miejsce* (tj. gdy owe zachowania się ujawniają), *zależy od otoczenia, w którym materiał się znajduje, oraz od konkretnej badanej właściwości materiału*” („*The exact size at which this happens depends both on the system and the property being considered*”) [11, 12]. Powyższa definicja określa wyraźnie, że (i) cechy „nano” nie są uniwersalne, bo dotyczą tylko konkretnej (konkretnych) właściwości danego materiału, oraz że (ii) mogą się one ujawniać w pewnych określonych warunkach. Ta definicja pozwala na selekcję materiałów typu „nano” ze względu na ich unikalne zachowanie, które daje się przypisać małemu rozmiarowi. Należy podkreślić, że rozmiar nie jest w żadnym razie kryterium wystarczającym dla przyporządkowania danego materiału do klasy „nano”.

Rzeczywiste przyczyny szczególnych właściwości nanokryształów są związane z określonymi zjawiskami opisywanymi ogólnymi prawami fizycznymi. Miarą tych właściwości mogą być prawa termodynamiki, które opisują warunki równowagi materiałów. Gdyby przyjąć proste kryterium rozmiaru, nanokryształ winien być postrzegany jako niewielki fragment materiału objętościowego, a więc powinien wykazywać cechy tego materiału. W szczególności powinno to dotyczyć warunków równowagi termodynamicznej wszelkich odmian fazowych (strukturalnych) danego materiału, a także przemian fazowych pomiędzy tymi odmianami pod wpływem np. zmian temperatury lub ciśnienia zewnętrznego. Doświadczenie pokazuje, że warunki zachodzenia przemian fazowych nanokryształów różnych materiałów zmieniają się bardzo silnie ze zmianą rozmiaru ziaren [13-17], a nawet ze zmianą środowiska [18]. Zmiana (uznawanych powszechnie za stałe) parametrów przemian fazowych oznacza, że warunki równowagi termodynamicznej danego materiału w formie nanokryształicznej są inne niż dla kryształów wielkości mikrometrów. Co więcej, wielkość tych zmian jest związana z rozmiarem ziaren. Tak więc, korzystając z kryteriów równowagi termodynamicznej, można formułować definicję nanokryształów następująco: „*Materiał polikryształiczny można zaliczyć do klasy materiałów „nano” wówczas, gdy jego parametry termodynamiczne różnią się od tych dla materiału objętościowego i jednocześnie różnica ta związana jest z rozmiarem ziaren*”. Należy

zauważyć, że zmiana warunków równowagi termodynamicznej materiału ma wpływ na większość jego właściwości fizykochemicznych. Tak więc, badając dowolny materiał nanokryształiczny, należy mieć zawsze na uwadze to, że właściwe dla niego parametry termodynamiczne mogą być inne niż te wyznaczone dla materiałów objętościowych. Konsekwentnie, nie jest zasadne wyróżnienie materiału jako nanokryształicznego wtedy, kiedy jego określone zachowania mogą być opisane w ten sam sposób co w przypadku, gdy ma on strukturę mikrokrystaliczną. (*Uwaga*: Należy mieć na uwadze, że stosowane przez nas kryteria mają być weryfikowalne. To oznacza, że przyjmowane przez nas granice wyznaczane są praktycznie przez możliwości doświadczalnego pomiaru różnic parametrów fizykochemicznych i przesuwać się odpowiednio do rozwoju technik doświadczalnych).

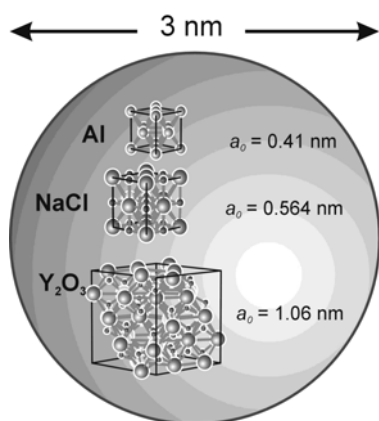
Wyniki dotychczasowych badań różnych materiałów nanokryształicznych wykazały, że w praktyce wszelkie obserwowane zmiany właściwości fizycznych, które można wiązać z nanorozmiarem, występują dla ziaren mniejszych od 100 nm. Korzystając z tych doświadczeń NSF przyjęło praktyczne kryterium selekcji projektów typu „nano”, stawiając dwa warunki: (i) projekt winien dotyczyć materiałów o rozmiarze charakterystycznym *mniejszym od 100 nm* i jednocześnie (ii) oczekiwanym wynikiem projektu ma być otrzymanie lub zbadanie materiału o *nowych cechach związanych z nanorozmiarem*.

Powyższe rozważania dotyczące zdefiniowania nanomateriałów wskazują jednoznacznie, że unikalne cechy nanokryształów należy wiązać z tymi właściwościami pojedynczej nanocząstki, której nie posiadają materiały konwencjonalne. Zastosowanie nanokryształów może pozwolić na poprawienie własności lub zmianę warunków wytwarzania materiałów albo prowadzić do otrzymania materiałów o jakościowo nowych właściwościach:

- (i) poprawienie właściwości „zwykłych” materiałów, np. mechanicznych, jak wytrzymałość, twardość, plastyczność etc.;
- (ii) zmiana lub też lepsza kontrola warunków otrzymywania materiałów, np. poprzez obniżenie temperatury spiekania [19-21];
- (iii) otrzymywanie materiałów o całkowicie nowych właściwościach, np. nadplastyczność ceramiki [5, 7, 8], zmiana krawędzi absorpcji półprzewodnika w funkcji rozmiaru ziarna [9], przewodnictwo cieplne i elektryczne metali [22] oraz własności magnetyczne [23] etc.

ŹRÓDŁA UNIKALNYCH WŁAŚCIWOŚCI NANOKRYSZTAŁÓW

Właściwości fizyczne materiału o określonym składzie chemicznym są ściśle związane z jego budową atomową: (i) strukturą krystalograficzną (sposobem ułożenia atomów w sieci krystalicznej, długością wiązań, symetrią, itp.) oraz (ii) mikrostrukturą (np. rozmiarem elementów struktury, ich wzajemnym rozmieszczeniem etc.). Kluczem do zrozumienia szczególnych cech nanokryształów i ich świadomego wykorzystania w planowaniu właściwości materiałów jest powiązanie informacji o ich zachowaniu z informacjami o ich budowie atomowej. Jak dotychczas, bardzo niewiele wiadomo o budowie atomowej nanokryształów. Trudno zatem obecnie oczekiwać pełnego wyjaśnienia wielu nowych właściwości i zjawisk obserwowanych doświadczalnie dla materiałów nanokrystalicznych. Są dwie główne przyczyny słabego zaawansowania badań strukturalnych nanokryształów: (i) budowa nanokryształów jest dużo bardziej złożona niż monokryształów, zatem trudniejsza do jednoznacznego opisu, (ii) konwencjonalne metody badań struktury atomowej materiałów nie są właściwe dla badań nanokryształów o rozmiarach mniejszych od 50 nm (dotyczy to zarówno techniki pomiarowej, jak i metod numerycznej obróbki danych). Wynika to z faktu, że zarówno konwencjonalne techniki doświadczalne, jak i równania opisujące dyfrakcję na kryształach (np. równanie Bragga) są zbudowane na założeniu, że trójwymiarowa sieć krystaliczna rozciąga się w nieskończonej przestrzeni. Kryształy rozmiarów rzędu 1 μm , a nawet 0,1 μm , są „nieskończenie większe” od komórki elementarnej. Wielkość nanokryształów jest jednakże porównywalna do komórki elementarnej (rys. 1). Dla tak małych kryształów stosowanie konwencjonalnych technik do badań strukturalnych musi prowadzić do błędnych interpretacji wyników pomiarów. Jednym z możliwych rozwiązań tego problemu jest wyznaczenie dla nanokryształów pozornego parametru sieci [24-26].



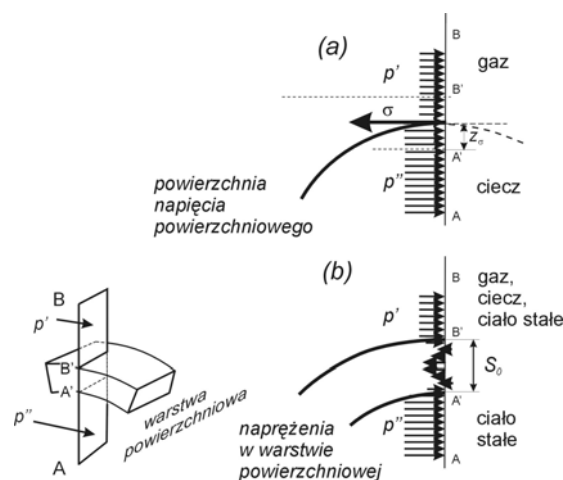
Rys. 1. Porównanie typowych rozmiarów komórki elementarnej sieci krystalicznej z rozmiarem ziarna 3 nm

Fig. 1. A comparison of the size of typical unit cells with the size of a 3 nm grain

BUDOWA ATOMOWA NANOKRYSTAŁÓW; CZY NANOKRYSTAŁ JEST MONOKRYSTAŁEM?

Podstawowymi parametrami charakteryzującymi materiały krystaliczne są parametry sieci wyznaczane rutynowo z pomiarów dyfraktometrycznych. Każdej odmianie polimorficznej danego materiału w określonych warunkach p i T można przyporządkować parametry sieci o ściśle określonych wartościach. Jest powszechną praktyką poszukiwanie związków pomiędzy mierzonymi właściwościami fizycznymi materiałów a parametrami sieci. Są one ściśle związane z długościami wiązań pomiędzy atomami. Zmiana parametru sieci w stosunku do wartości oczekiwanej dla danych warunków p i T oznacza, że zmieniły się długości wiązań międzyatomowych w sieci krystalicznej. Przy zachowaniu składu chemicznego kryształu jedyną przyczyną zmiany długości wiązań może być zmiana oddziaływań pomiędzy atomami. W licznych pracach prezentujących pomiary dyfraktometryczne nanokryształów stwierdzono, że ich parametry sieci są mniejsze od tych dla większych kryształów i maleją wraz ze zmniejszaniem wielkości ziaren, np. metali (Fe, Co [27], Au, Pt [28 - 30], Al [31], Cu [32]), półprzewodników (CdSe [33], GaN [34]), kryształów jonowych (NaCl, KCl, NaBr, LiF [35], tlenków, Y_2O_3 [36]), Se [37] i in. Naturalnym wnioskiem z tych pomiarów jest stwierdzenie, iż w nanokryształach nastąpiła zmiana oddziaływań pomiędzy atomami, w wyniku czego sieć krystaliczna poddana jest działaniu naprężeń ściskających. Jako przyczynę takiego zachowania powszechnie przyjmuje się występowanie ciśnienia wewnętrznego [38-45]. Jest to tłumaczenie racjonalne, jednakże w zastosowaniu do nanokryształów jest poprawne jedynie jakościowo. W klasycznym ujęciu koncepcja napięcia powierzchniowego

i ciśnienia wewnętrznego wywołanego przez tę powierzchnię dotyczy cieczy, w których atomy mogą przemieszczać się swobodnie, a warstwa powierzchniowa ma grubość zaniedbywalną w stosunku do rozmiarów cząstki (rys. 2) [45].



Rys. 2. Powstawanie ciśnienia wewnętrznego (a) w cieczy oraz (b) w cząstce ciała stałego z naprężoną warstwą powierzchniową

Fig. 2. Formation of the internal pressure (a) in a liquid and (b) in a solid with a strained surface layer

Ponieważ na powierzchni kryształu atomy nie mogą przemieszczać się swobodnie, w warstwie powierzchniowej o grubości kilku odległości międzyatomowych występują niezrelaksowane naprężenia. Zmiana parametrów sieci wewnątrz nanokryształu wywołana jest zatem (związana z) obecnością naprężeń występujących w warstwie powierzchniowej. Określenie budowy atomowej powierzchni i ocena naprężeń powierzchniowych oraz ciśnienia wewnętrznego są głównymi zadaniami badań strukturalnych nanokryształów. Tego typu badania są wciąż jeszcze na bardzo wczesnym etapie rozwoju,

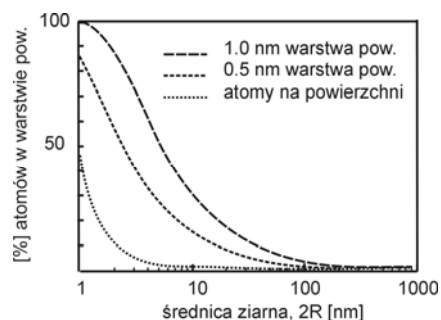
a większość danych publikowanych na temat budowy atomowej nanokryształów, w szczególności parametrów sieci, uzyskana została przy błędnym założeniu, że struktura nanokryształu jest jednorodna. Jest to o tyle ważne, że parametry sieci stanowią podstawę obliczeń różnych parametrów materiałowych. Przyjęcie błędnych wartości parametrów sieci, a te mogą być wyznaczone jedynie doświadczalnie metodami dyfrakcyjnymi, nieuchronnie prowadzi do uzyskania nieprawdziwych informacji o innych parametrach materiałowych.

Należy wyraźnie stwierdzić, że nanokryształ nie jest monokryształem w takim sensie, aby przybliżenie jego struktury i opis właściwości mógł być prowadzony w oparciu o parametry krystalograficzne wyznaczone dla zwykłych struktur krystalicznych.

PROBLEM INTERPRETACJI POMIARÓW DYFRAKTOMETRYCZNYCH NANOKRYSZTAŁÓW; MODEL NANOKRYSZTAŁU: WNĘTRZE-POWIERZCHNIA (CORE-SHELL)

Podstawą opracowywania pomiarów dyfrakcyjnych polikryształów jest równanie Bragga, stosowane rutynowo także w przypadku nanokryształów. Nie bierze się jednak pod uwagę faktu, że równanie Bragga jest równaniem przybliżonym, poprawnym tylko dla kryształów objętościowych. W praktyce stosowanie tej zależności jest w pełni zasadne dla kryształów o rozmiarach mikrometrów i jedynie dopuszczalne dla kryształów o rozmiarach kilkudziesięciu nm [25]. Stosowanie równania Bragga dla nanokryształów o rozmiarach kilku, a nawet 20÷30 nm prowadzi musi nieuchronnie do wyznaczenia wartości parametrów sieci różniących się od rzeczywistych wartości o dziesiąte części procenta. W praktyce można uzyskać wartości zaniżone lub zawyżone w zależności od stosowanej metody obliczeniowej [25].

Główną przyczyną błędnej interpretacji pomiarów dyfrakcyjnych jest założenie jednorodności strukturalnej nanokryształów. Jest to założenie nieprawdziwe, ponieważ warstwa powierzchniowa, jakkolwiek integralnie związana z wnętrzem nanokryształu, odgrywa rolę odrębnej fazy strukturalnej. „Odsłonięcie” atomów lub grup atomów na powierzchni kryształu prowadzi do zmiany ich położenia, zatem do zmiany odległości międzyatomowych. Budowa atomowa powierzchni jest zawsze inna (zmieniona) w stosunku do wnętrza kryształu, co wynika z odmiennego otoczenia atomów. W konsekwencji prowadzi to bądź do powstania naprężeń na powierzchni, bądź też do jej rekonstrukcji. W każdym przypadku zmiany strukturalne na powierzchni sięgają kilku odległości międzyatomowych w głąb ziarna i obejmują bardzo znaczącą część jego całkowitej objętości. Przyjmując grubość warstwy powierzchniowej równą 0,5 nm (co odpowiada 3-4 odległościom międzyatomowym) w materiale o średniej wielkości ziarna 5 nm 30% wszystkich atomów to „atomy powierzchniowe”, w ziarnie o średnicy 10 nm stanowią one ok. 15% objętości. Nawet przy założeniu, że zmiany dotyczą tylko atomów tworzących powierzchnię zewnętrzną, dla ziaren o średnicy poniżej 5 nm stanowią one co najmniej 3% całkowitej liczby atomów w ziarnie (rys. 3). Znaczący udział atomów powierzchniowych, które są „jakościowo inne” od atomów we wnętrzu kryształów, jest jedną z głównych przyczyn unikalnych właściwości nanokryształów. Oczywiście naprężenia lub/i rekonstrukcja powierzchni występują także w konwencjonalnych materiałach polikrystalicznych o ziarnach mikronowych. Różnica pomiędzy mikro- i nanokryształami sprowadza się do tego, że podczas gdy wpływ powierzchni na właściwości objętościowe materiału mikrokrystalicznego jest zanedbywalny, w nanokryształach warstwa powierzchniowa w znaczącym stopniu i bezpośrednio wpływa na właściwości objętościowe materiałów.



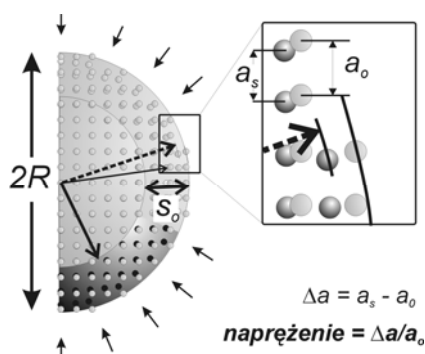
Rys. 3. Procent atomów w warstwie powierzchniowej kryształu sferycznego w funkcji średnicy ziarna dla różnych grubości warstwy powierzchniowej (naprężonej lub zrekonstruowanej)

Fig. 3. The fraction of atoms in the surface layer of a spherical grain as a function of the grain diameter for different thicknesses of the shell

Obecność strukturalnie odmienną od wnętrza warstwy powierzchniowej ma mierzalny wpływ na obraz dyfrakcyjny tylko wówczas, gdy udział atomów związa-

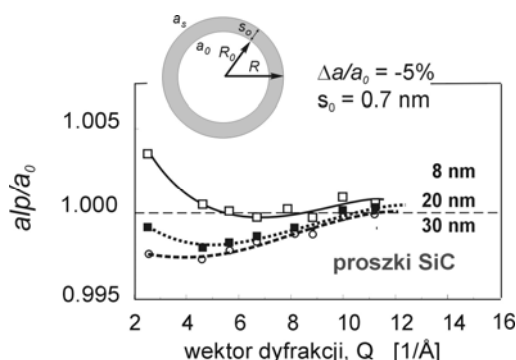
nych z powierzchnią wynosi co najmniej kilka procent (rys. 3). Zasadniczym problemem w analizie dyfrakto-metrycznej nanokryształów jest nadanie czytelnego zna-czenia parametrom strukturalnym możliwym do wyzna-czenia z doświadczalnie mierzonych dyfraktogramów. Ponieważ nanokryształ ma niejednorodną strukturę, nie da się jej opisać jednym zbiorem parametrów sieci.

W przybliżonym modelu nanokryształu przyjmuje się, że jego wnętrze ma budowę idealnej sieci krystalicznej, natomiast warstwa powierzchniowa ma budowę podobną do wnętrza ziarna, lecz naprężoną w stosunku do sieci idealnej (rys. 4). Taki model daje się opisać (i) parametrem sieci wnętrza ziarna, (ii) grubością warstwy powierzchniowej oraz (iii) wielkością naprężenia w tej warstwie. Do uzyskania parametrów opisujących ten model zaproponowano nową procedurę opracowania dy-fraktogramów, polegającą na wyznaczeniu tzw. „pozor-nego parametru sieci” *alp* (*apparent lattice parameter*), wyliczanego dla poszczególnych refleksów Brag- ga [19]. Dla polikryształów o ziarnach wymiarów powyżej 50 nm obecność naprężeń lub rekonstrukcja powierzchni nie wpływają na położenia refleksów Bragga na dyfrak-togramach proszkowych, które odpowiadają położeniom wyznaczanym przez parametry sieci wnętrza ziarna [19]. Parametry sieci wyznaczane z pozycji pojedyn- czych refleksów mierzonych dla nanokryształów o roz- miarach poniżej 20÷30 nm są znacząco różne od warto- ści oczekiwanych dla idealnej sieci krystalicznej. Stwierdzono, że wartości *pozornych parametrów sieci alp* wyliczane dla pojedynczych refleksów układają się w charakterystyczny sposób na wykresach przedsta- wiających te wartości w funkcji wektora dyfrakcji *Q* ($Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, gdzie 2θ jest kątem dyfrakcji dla danej długości fali λ). Przykładowe wykresy *alp-Q* zmierzone dla nanokryształów SiC przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 4. Model budowy sferycznego ziarna kryształu z radialnymi naprężeniami w warstwie powierzchniowej

Fig. 4. Atomic model of a spherical crystal grain with a radial strain in the surface layer



Rys. 5. Doświadczalnie wyznaczone wartości pozornego parametru sieci *alp* dla nanokryształów proszków SiC. Szacunkowa grubość warstwy powierzchniowej 0,7 nm, naprężenie w warstwie powierzchniowej 5÷10%

Fig. 5. Experimental values of the *alp* parameter for nanocrystalline powders of SiC. The estimated thickness of the surface layer is 0.7 nm, the surface strain is 5÷10%

Oszacowania parametrów odpowiadających modeli nanokryształu wnętrze-powierzchnia (rys. 4) dokonuje się poprzez porównanie diagramów *alp-Q* wyznaczonych doświadczalnie z podobnymi zależnościami wyznaczanymi na podstawie teoretycznych dyfrakto-gramów obliczanych dla modeli atomowych nanokrysz- tałów o założonych parametrach [24-26]. Obliczenia teoretycznych dyfraktogramów przeprowadzone dla mo- deli nanokryształów ze zrelaksowaną i naprężoną war- stwą powierzchniową wykazały, że wartości *alp* mie- rzone dla dużych wartości *Q* są zbliżone do parametru sieci wnętrza ziaren. Pozwala to na oszacowanie wiel- kości ciśnienia we wnętrzu ziaren nanokryształowych [24]. Wartości *alp* mierzone dla małych *Q* są silnie za- leżne od struktury powierzchni. Różnice wartości *alp* zmierzonych dla małych wartości *Q* dla proszków SiC o różnych wielkościach ziaren wynikają z różnego względnego udziału atomów powierzchniowych w obję- tości ziaren, większego dla ziaren mniejszych. W wyni- ku przeprowadzonych badań nanokryształów SiC, dia- mentu i GaN oszacowano grubość warstwy powierzch- niowej dla tych materiałów na będącą w granicach 0,5÷0,7 nm przy zmianie średniej długości wiązań do 10% w stosunku do wiązań we wnętrzu ziarna [24-26]. Należy zauważyć, że przedział wartości *Q* przed- stawiony na rysunku 5 jest dużo większy od tego, który jest praktycznie dostępny w konwencjonalnym laborato- rium dyfrakto-metrycznym. Rutynowe badania dyfrak- cyjne przeprowadza się z wykorzystaniem promienio- wania miedzi CuK, które pozwala na rejestrowanie obrazu dyfrakcyjnego zaledwie do wielkości $Q = 5$ do 6 \AA^{-1} . Jak widać z rysunku 5, pomiar w takim zakresie *Q* nie pozwala na uzyskanie wiarygodnej informacji o budowie nanokryształu. Tak więc wartości param- etrów sieci nanokryształów o rozmiarach poniżej 20÷30 nm wyznaczane na podstawie rutynowych pomiarów dy- frak- tometrycznych przeprowadzonych z wykorzysta- niem promieniowania CuK lub MoK nie mogą być pod- stawą (być wykorzystywane do) ilościowych obliczeń jakichkolwiek parametrów materiałowych.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POWIERZCHNI NANOKRYSTAŁÓW

Różnice w budowie atomowej powierzchni i wnętrza nanokryształów muszą prowadzić do zmian właściwości fizycznych w porównaniu do kryształów objętościowych. W ujęciu termodynamicznym obecność powierzchni jest zaburzeniem prowadzącym do zmiany całkowitej energii swobodnej ziaren. Rozważając wpływ powierzchni na warunki stabilności nanokryształów można przyjąć, że entropia atomów powierzchniowych jest większa niż odpowiadających im atomów we wnętrzu ziarna. Wynika to z faktu, że atomy na powierzchni są słabiej związane przez otoczenie, co prowadzi do większej entropii drgań tych atomów [11, 12]. Tak więc energia swobodna powierzchni G_{pow} powinna być mniejsza niż entalpia powierzchniowa H_{pow} . Typowe wartości entalpii powierzchniowej są rzędu 0,1 do 3 J/m². Wzrost powierzchni właściwej proszku o 200 m²/g oznacza zatem wzrost entalpii od 2 do 60 kJ/mol [11]. Dla wielu polimorficznych materiałów o podobnych energiach swobodnych różnica ta jest na tyle znacząca, że może wpływać na przebieg przemian fazowych, tj. prowadzić do przesunięcia punktu przemiany (ciśnienia bądź temperatury). Dla przykładu, przesunięcie ciśnienia przemiany odmiany wurtcytu CdSe w strukturę soli kamiennej w stronę wyższych ciśnień dla bardzo małych ziaren daje się wyjaśnić wyższą energią powierzchniową ścian kryształów wysokociśnieniowej fazy nanokrystalicznego CdSe [46].

Powszechnie znanym i wykorzystywanym zjawiskiem jest obniżanie temperatury topnienia metali ze zmniejszeniem wielkości ziaren [47-53]. Pozwala to na prowadzenie procesów spiekania proszków nanokrystalicznych

w temperaturach niższych niż konwencjonalnych proszków krystalicznych o ziarnach mikrometrycznych. Szczególne efekty są związane z faktem, że struktura powierzchni nanokryształów zależy silnie od ich otoczenia: oszacowana energia swobodna granicy pomiędzy ziarnami jest mniejsza o rząd wielkości od energii swobodnej powierzchni kryształu [11]. Przewidując/projektując właściwości fizyczne nanomateriałów w oparciu o właściwości proszków, należy wziąć pod uwagę, że mogą się one bardzo silnie zmieniać po ich zagęszczeniu, tj. w wyniku przemiany powierzchni swobodnej proszku w granice pomiędzy ziarnami. Doświadczalnie mierzalnym efektem wpływu otoczenia ziaren na właściwości nanokryształów jest zmiana ciśnienia wewnętrznego i temperatury Debye'a. Na podstawie wysokotemperaturowych pomiarów dyfraktometrycznych proszków i kompozytów nanokrystalicznego SiC z Zn i Al stwierdzono, że różnica ciśnień wewnętrznych w ziarnach SiC przed i po konsolidacji wynosi aż 0,8 GPa [54]. Jednocześnie stwierdzono, że temperatury Debye'a proszków i spieków SiC różnią się o kilkaset

stopni, co można interpretować jako efekt zmniejszenia drgań atomów powierzchniowych po utworzeniu granic ziaren [54]. Podobne efekty obserwowano dla nanokrystalicznych metali [55-57].

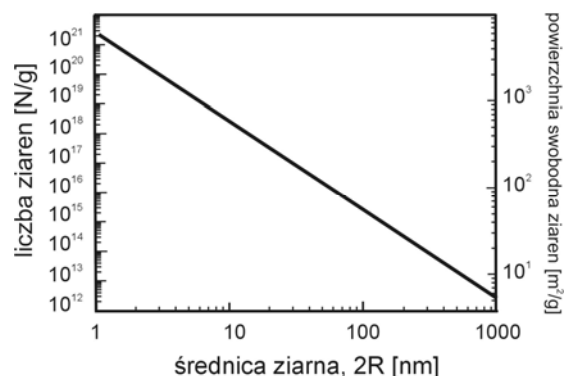
Jest oczywiste, że praktycznie wszystkie właściwości fizykochemiczne nanokryształów winne być opisywane/odnoszone do ich rzeczywistej budowy. Opis struktury nanokryształu przez model wnętrze-powierzchnia jest znacznie lepszym przybliżeniem rzeczywistości niż model idealnego kryształu.

JAK WYKORZYSTAĆ NANOKRYSTAŁY DO OTRZYMYWANIA KOMPOZYTÓW (NANOKOMPOZYTÓW?)

Głównym celem otrzymywania kompozytów jest uzyskiwanie materiałów o cechach nowych w odniesieniu do materiałów o prostszej budowie, w szczególności jednorodnych i jednofazowych. Biorąc pod uwagę praktyczne zastosowania materiałów, kryterium „nowości” może oznaczać pojawienie się nowych właściwości fizycznych, ale również znaczące obniżenie kosztów wytwarzania.

Jedynym uzasadnieniem wyróżnienia nanokompozytów jako osobnej grupy materiałów może być pojawienie się unikalnych, nowych cech fizycznych związanych bezpośrednio lub wynikających pośrednio z właściwości pojedynczego ziarna nanokrystalicznego. Należy tu rozgraniczyć dwie grupy cech materiałowych, które mogą być wykorzystywane (mieć wpływ) zarówno w procesie otrzymywania, jak i przy projektowaniu i kształtowaniu właściwości fizycznych kompozytów:

- cechy geometryczne, tj. rozmiar ziarna i związane z nim parametry „ilościowe”, takie jak: powierzchnia swobodna ziaren i liczba indywidualnych ziaren w jednostce objętości (rys. 6),
- właściwości fizykochemiczne związane z budową atomową nanokryształów, w szczególności ze znacznym udziałem atomów powierzchniowych (rys. 4), np. temperatura topnienia i ciepło właściwe, właściwości luminescencyjne, przewodnictwo cieplne etc.



Rys. 6. Zależność liczby ziaren (łącznej powierzchni swobodnej) w 1 g proszku od średnicy ziaren ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$)

Fig. 6. Dependence of the number of crystallites (total free surface) in 1 g of powder on the grain diameter

Ad. (a) Wykorzystanie cech geometrycznych, tj. wynikających bezpośrednio z rozmiaru nanokrystalłów, w projektowaniu nanokompozytów może być analogiczne do tego stosowanego do konwencjonalnych kompozytów, jednakże w znacznie większym zakresie zmienności parametrów materiałowych. Na rysunku 6 przedstawiono zależność liczby ziaren i ich łącznej powierzchni swobodnej w objętości 1 cm³ materiału dla średnicy ziaren od 1 nm do 1 μm. Powierzchnia swobodna rośnie wprost proporcjonalnie do zmniejszania się rozmiarów ziarna, natomiast liczba ziaren rośnie tysiąckrotnie szybciej: zmniejszenie rozmiaru ziaren z 1 μm do 1 nm prowadzi do zwiększenia ich liczby w tej samej objętości materiału aż o 9 rzędów wielkości! Daje to wyjątkowe możliwości „manipulowania” parametrami i projektowania materiałów kompozytowych, np. dla zadanego składu wagowego komponentów liczbę umacniających cząstek można zmieniać w zakresie wielu rzędów wielkości. Podobnie zmieniać można odległości pomiędzy cząstkami etc.

Ad. (b) Przewidując/projektując właściwości materiałów należy wziąć pod uwagę, że w materiale zagęszczonym w miejsce powierzchni swobodnej pojedynczych krystalitów tworzą się granice ziaren. Tak więc szczególnie właściwości warstwy powierzchniowej nanokrystalłów (naprężonej bądź zrekonstruowanej powierzchni swobodnej) będą ujawniać się (są ważne) w procesie otrzymywania kompozytów. Po zagęszczeniu bezpośredni wpływ na właściwości materiałów będą miały granice ziaren. Należy też wziąć pod uwagę, że przemiana powierzchni swobodnej w granice ziaren oznacza jednocześnie zmianę otoczenia wnętrza ziaren, a to musi prowadzić do zmiany ich właściwości w stosunku do ziaren luźnego proszku.

Rozważając wykorzystanie nanokrystalłów do otrzymywania kompozytów, można wyróżnić dwa główne zagadnienia/pytania: (1) jakie szczególne cechy (właściwości) nanokrystalłów mogą być wykorzystane w procesie otrzymywania kompozytów, oraz (2), jakie nowe właściwości mogą się ujawniać w kompozytach, w których występują nanokrystalły (jednej lub wielu faz). Poniżej przedstawiono krótką analizę możliwości wykorzystania właściwości granic ziaren dla uzyskiwania kompozytów o jakościowo nowych właściwościach.

GRANICE ZIAREN JAKO OBJĘTOŚCIOWY SKŁADNIK KOMPOZYTÓW

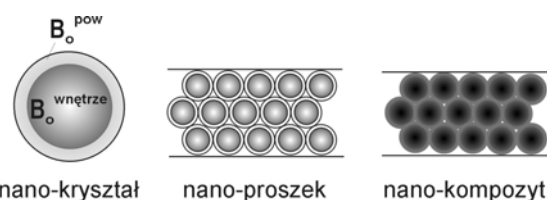
Powierzchnię i wnętrze nanokrystalu można uważać za różne fazy tego samego materiału z racji różnej ich budowy atomowej. Zagęszczony proszek nanokrystaliczny jest więc naturalnym nanokompozytem, którego

właściwości objętościowe określone są właściwościami zarówno wnętrza krystalitów, jak i granic ziaren (rys. 7). W każdym gęstym materiale polikrystalicznym występuje zależność właściwości objętościowych od właściwości ziaren i granic ziaren. Wyjątkowość nanokrystalłów zawiera się w tym, że wpływ obu składników może być porównywalny z powodu zbliżonego objętościowego udziału atomów obu komponentów. Jednocześnie pojęcie granicy rozdziału w rozumieniu konwencjonalnych materiałów kompozytowych, w których wielkość ziaren jest o wiele rzędów wielkości większa od grubości granic ziaren, traci sens dla materiałów nanokrystalicznych.

Możliwość wpływania na właściwości materiałów poprzez wykorzystanie objętościowych właściwości granic ziaren otwiera nowe możliwości otrzymywania kompozytów, których nie można wytworzyć z konwencjonalnych polikrystalłów o ziarnach mikrometrowych. Dla przykładu, udział granic ziaren w kształtowaniu twardości jednoskładnikowego materiału można zapisać prostą formułą

$$H(2R) = (1 - f_{gr})H_{kr} + f_{gr}H_{gr}$$

gdzie f_{gr} jest częścią objętości materiału zajętej przez granice ziaren, H_{kr} jest twardością fazy krystalicznej, a H_{gr} twardością granic ziaren [61]. W zależności od względnej wytrzymałości granic i objętościowej części ziaren, poprzez zmianę udziału fazy powierzchniowej można wpływać praktycznie na wszystkie właściwości fizyczne materiałów. Może to następować bądź przez zmianę wielkości ziaren, bądź też przez zmianę struktury granic ziaren, w tym poprzez dobór warunków spiekania materiałów [59-65].



Rys. 7. Schematyczne porównanie struktury ziarna, nano-proszku i nano-kompozytu. Proszek nano-krystaliczny jest naturalnym nano-kompozytem wnętrza ziaren i warstwy powierzchniowej. Zagęszczony nano-proszek jest nano-kompozytem wnętrza ziaren i granic między ziarnami

Fig. 7. Schematic comparison of a nanocrystal, nanopowder, and nanocomposite. Nano-powder is a spontaneous nanocomposite of the grain interiors and surface layers. Densified (compressed) nano-powder is a nano-composite of the grain cores and intergrain boundaries

Poza kompozytami, w których wszystkie komponenty występują w formie nanokrystalłów, można tworzyć wiele odmian materiałów, w których obok ziaren nanokrystalicznych występują ziarna o wielkościach mikronowych (np. klasyfikacja Niihara [20]). W ramach tej pracy ograniczono się do podania kilku przykładów kompozytów, w których zastosowanie nanokrystalłów

doprowadziło do uzyskania materiałów o nowych jakościowo właściwościach.

TWARDOŚĆ NANOKRYSTALICZNYCH METALI: NOWY MECHANIZM POŚLIZGU W GRANICACH ZIAREN

Jednym z najczęściej cytowanych przykładów „wyjątkowych” właściwości materiałów nanokrystalicznych jest wzrost twardości metali pojawiający się ze zmniejszaniem wielkości ziaren [66-68]. Stwierdzono, że poprzez zmniejszenie wielkości ziaren do rozmiarów 10÷30 nm można uzyskać podwyższenie twardości od 3 do 8 razy w stosunku do materiałów mikrokryсталicznych. Nie jest to jednakże właściwość wynikająca z nanorozmiaru ziaren. Zwiększenie twardości metali wynika ze zmniejszenia aktywności dyslokacji poprzez wzrost udziału granic ziaren oraz ze zmniejszenia rozmiarów mikropełnięć poprzez ograniczenie rozmiarów ziaren (w dostatecznie małych ziarnach dyslokacje nie powstają [66]). Ilościowy opis „twardnienia” metali ze zmniejszaniem wielkości ziaren ujęty jest równaniem Halla-Petcha, które jest dobrze spełnione dla konwencjonalnych polikryształów. Stwierdzono jednakże, że poniżej pewnej granicznej wielkości ziaren następuje mięknięcie metali, obserwowane zazwyczaj pomiędzy 6 i 10 nm [69]. Wynika stąd jednoznacznie, że *wzrost twardości nano-metali aż do osiągnięcia granicznego rozmiaru ok. 10 nm zachodzi według mechanizmu Halla-Petcha i nie jest on wynikiem pojawienia się nowych właściwości fizycznych związanych z cechami indywidualnych nano-ziaren, w szczególności z właściwościami powierzchni/granic ziaren.*

Zgodnie z definicją Navrotsky’ego [11], charakterystycznym efektem dla nanorozmiaru ziaren metali, którego nie da się zaobserwować dla ziaren o większych rozmiarach, jest mięknięcie metali o ziarnach mniejszych od rozmiaru krytycznego (tzw. odwrotny efekt Halla-Petcha [68]). Mięknięcie nanometali zostało ostatnio wyjaśnione na drodze komputerowej symulacji procesu deformacji metali o ziarnach wielkości kilku nm [70-72]. Zaobserwowano, że dla dostatecznie małych ziaren dominującym mechanizmem deformacji są lokalne procesy przemieszczania (przeskoki) atomów zachodzące wewnątrz granic ziaren. *Jest to nowy, wcześniej nieznanym mechanizm odkształcenia związany ściśle z nanorozmiarem.* Ujawnienie tego mechanizmu stwarza ogromne możliwości zmiany właściwości mechanicznych materiałów poprzez zmianę wielkości ziaren. Oznacza to, że możliwe staje się projektowanie właściwości metali poprzez „wybór mechanizmu” deformacji, determinowanego wielkością ziarna odniesioną do rozmiaru krytycznego [72]. Należy oczekiwać, że analogicznie do

wykazanego nowego mechanizmu poślizgu w granicach nano-ziaren metali, jakościowo nowe mechanizmy umacniania czy odkształcania będą występować również w kompozytach z granicami pomiędzy nanokryształami różnych materiałów, np. ceramika-ceramika, ceramika-metal etc. Największe możliwości rozwoju w tej dziedzinie stwarzają techniki symulacji komputerowej, w szczególności metody dynamiki molekularnej.

NANOKRYSTALICZNE MATERIAŁY SUPERTWARDE

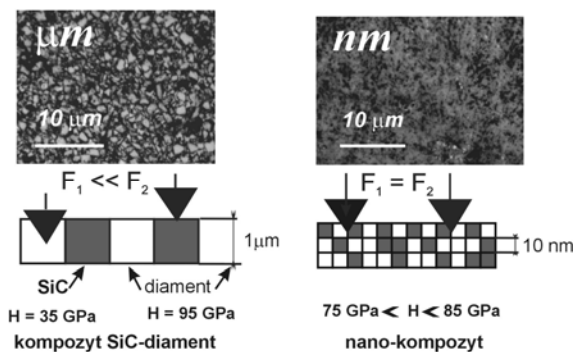
Za materiały supertwarde uważa się te, których twardość teoretyczna zawiera się pomiędzy regularnym azotkiem boru, c-BN i diamentem. Supertwardość litych materiałów polikryсталicznych związana jest z twardością własną (intrinsic, związaną z budową sieci krystalicznej) oraz z twardością zewnętrzną (extrinsic, związaną z mikrostrukturą). Twardość własna materiałów jest

w przybliżeniu liniowo proporcjonalna do objętościowego modułu sprężystości (moduł sprężystości odnosi się do warunków hydrostatycznych). Twardość zewnętrzną związana jest z mikrostrukturą, a nie z modułem sprężystości. W każdym przypadku rzeczywista wytrzymałość i twardość materiałów są związane z mechanizmem odkształcenia plastycznego. W praktyce wytrzymałość i twardość materiałów polikryсталicznych są rzędy wielkości mniejsze od wartości teoretycznych [58, 73]. W konwencjonalnych materiałach polikryсталicznych zmierza się do wytworzenia takiej mikrostruktury, która najskuteczniej przeciwdziała powielaniu i ruchowi dyslokacji oraz powstawaniu mikropełnięć. Źródłem wysokiej twardości materiałów nanokrystalicznych może być w równym stopniu twardość własna, jak i właściwości granic ziaren [58, 73]. Wprowadzenie nanokryształów do kompozytów stwarza wyjątkowe możliwości projektowania materiałów, w których właściwości granic ziaren dominują nad właściwościami fazy podstawowej.

NANOKOMPOZYTY DIAMENT-SiC: JEDNORODNA TWARDOŚĆ W SKALI NANOMETRÓW

Najprostszym, narzucającym się wykorzystaniem nanokryształów dla uzyskiwania materiałów jakościowo lepszych od mikrokryсталicznych jest polepszenie jednorodności kompozytu, tj. równomierne „wymieszanie” komponentów w skali nanometrów. Przykładem takiego zastosowania mogą być kompozyty diamentu i węgla krzemowego, w których ziarna obu faz są wielkości pojedynczych nanometrów. Kompozyty takie otrzymywane są na drodze infiltracji pod wysokim ciśnieniem ciekłego krzemu w osnowę z nanokrystalicznego dia-

mentu [74-76]. W temperaturze 2000°C następuje reakcja diamentu z krzemem, w wyniku której powstają nanokrystaliczne ziarna SiC spajające ziarna diamentu. Pomiary nanotwardości takiego kompozytu wykazują doskonałą jednorodność właściwości. Dla podobnych kompozytów otrzymanych z mikrokrystalicznego diamentu nanotwardość oscyluje pomiędzy twardością diamentu i SiC (rys. 8).



Rys. 8. Rozkład twardości w mikro- i nano-kompozytach. Jednorodność twardości wzrasta ze zmniejszaniem rozmiarów ziaren

Fig. 8. Distribution of hardness in microcomposite and in nanocomposite of SiC. The homogeneity of hardness increases with a decrease in the grain size

KOMPOZYTY AMORFICZNO-NANOKRYSTALICZNE: SILNE WIĄZANIA POMIĘDZY NANO-KOMPONENTAMI

Wzmocnienie materiału poprzez zmniejszenie aktywności dyslokacji w ziarnach poniżej 100 nm osiąga nasycenie wraz z zaniknięciem dyslokacji w dostatecznie małych ziarnach (poniżej 10 nm) i uruchomieniem poślizgów po granicach ziaren. Ponieważ poślizg wzdłuż granic ziaren znacząco pogarsza wytrzymałość materiałów, można go ograniczyć przez wygenerowanie dwufazowych granic ziaren, np. powodując powstawanie wydzielen. W warunkach braku dyslokacji i gdy jednocześnie nie występuje mechanizm poślizgu w granicach ziaren, wytrzymałość i twardość materiału osiągnąć winny wartości wynikające z objętościowego modułu sprężystości. Odporność na pęknięcie takiego materiału jest określona przez naprężenie krytyczne dla wzrostu mikropełnięć. Wielkość mikropełnięcia jest w każdym przypadku mniejsza od rozmiaru ziaren. Nawet jeżeli naprężenie przewyższa wartość krytyczną, mikropełnienie może się rozwijać tylko wtedy, gdy ulegnie zakrzywieniu, co prowadzi do obniżenia efektywnego naprężenia i co praktycznie oznacza efektywny wzrost wytrzymałości materiału. Powyżej nakreślona droga zwiększania wytrzymałości i twardości materiałów została przebadana dla kompozytów azotków metali i Si₃N₄ [58]. Wykazano, że te materiały, mając mikrostrukturę nanokrystaliczną, charakteryzują się niezwykle wysoką twardością (powyżej 50 GPa), wynikającą z rozmiaru ziarna i jednocześnie z bardzo silnych wiązań

pomiędzy nanokrystalicznymi ziarnami azotków metali i amorficznym Si₃N₄ na granicach ziaren.

KOMPOZYTY DIAMENT-FULERYT: TWARDOŚĆ FULERYTU W GRANICACH ZIAREN PRZEWYŻSZA TWARDOŚĆ DIAMENTU

Najtwardszym naturalnym materiałem jest monokrystaliczny diament, który jest głównym komponentem praktycznie wszystkich komercyjnych materiałów super-twardych. Długości wszystkich wiązań C-C w diamencie o hybrydyzacji sp³ są takie same i wynoszą 1,5445 Å. Długości wiązań pomiędzy węglami w fulerycie są mniejsze i wynoszą $a = 1,42$ Å, a więc wiązania te są silniejsze niż w diamencie. Pojedyncza cząstka fulerytu ma większą twardość niż diament, nie ma jednakże możliwości otrzymania objętościowej formy fulerytów, w której wszystkie atomy węgla o hybrydyzacji sp² byłyby połączone wiązaniami o długości $a = 1,42$ Å. Naturalnym rozwiązaniem problemu uzyskania materiału o twardości większej niż twardość diamentu może być wytworzenie kompozytu diamentu z fulerytem. Materiał taki otrzymano w wyniku spiekania fulerytu pod ciśnieniem ponad 12 GPa w temperaturze powyżej 2000°C, w których to warunkach następuje częściowa przemiana fazowa fulerytu w nanokrystaliczny diament [73, 77]. W tak otrzymanym kompozycie o twardości przekraczającej twardość diamentu występuje „zatarcie” różnicy pomiędzy granicami ziaren; cząstki fulerytu i diamentu o podobnej wielkości tworzą jednorodną mieszaninę o ziarnistości od kilku do kilkunastu nm.

UWAGI KOŃCOWE

Możliwości wykorzystania nanokrystalów do otrzymywania jakościowo udoskonalonych materiałów kompozytowych związane są zarówno z parametrami czysto geometrycznymi (rozmiar, powierzchnia swobodna, liczba ziaren w jednostce objętości), jak i ich unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, różniącymi się od tych dla konwencjonalnych materiałów polikrystalicznych o ziarnach mikrometrowych (warunki stabilności termodynamicznej, ciepło właściwe, złożona - dwufazowa struktura atomowa etc.).

Rozwój technologii materiałów nanokrystalicznych jest warunkowany w bardzo dużym stopniu możliwościami badania właściwości pojedynczych ziaren nanokrystalicznych. Jest to niezwykle trudne zadanie, wymagające rozwijania nowych technik doświadczalnych koniecznych do zbadania bardzo subtelnych różnic parametrów fizykochemicznych zmieniających się wraz ze zmianą wielkości ziaren, ich otoczenia, metod otrzymywania etc. Szczególną trudność przedstawia znalezienie korelacji właściwości fizycznych z rozmiarem ziarna;

zdecydowana większość nanokryształów otrzymywana jest w formie materiałów o szerokim rozkładzie wielkości ziaren. To praktycznie uniemożliwia badania korelacji pomiędzy rozmiarem nanoziaren a ich właściwościami, szczególnie że wiele unikalnych właściwości ujawnia się dopiero dla ziaren o wielkościach kilku nanometrów. W tej sytuacji niezwykle ważne są „wirtualne eksperymenty” prowadzone technikami symulacji komputerowych. Należy oczekiwać, że w najbliższych kilku latach główny postęp w dziedzinie nanotechnologii materiałowych będzie się dokonywał dzięki obliczeniom numerycznym właściwości nanokryształów prowadzonym na modelach atomowych ziaren o dowolnie założonych rozmiarach i kształtach. Głównym zadaniem prac doświadczalnych będzie weryfikacja przewidywanych właściwości i zachowań nanokryształów. Szczególnie szerokie pole dla takich prac otwiera się w przypadku materiałów kompozytowych. Do projektowania właściwości nanokompozytów można będzie dołączyć parametry fizykochemiczne komponentów związane z ich rozmiarami w skali nano.

Podziękowania

Autor składa podziękowania współpracownikom, których bezpośredni lub pośredni udział w prowadzeniu wspólnych badań nad materiałami nanokryształicznymi oraz liczne z nimi spory i dyskusje ukształtowały jego poglądy na problemy poruszane w tej pracy. W szczególności dziękuje Stanisławowi Gierlotce, Swietłanie Stel'makh, Ewie Grzance, Annie Świdorskiej-Środzie, Witoldowi Lojkowskiemu i Witoldowi Paloszowi. W pracy przedstawiono niektóre wyniki uzyskane w ramach projektu badawczego Z-KBN K011/T08/2000, Nr zadania PBZ-KBN-013/T08/30, finansowanego przez KBN.

LITERATURA

- [1] Grabski M.W., Istota inżynierii materiałowej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995.
- [2] Structure and Properties of Composites, Materials Science and Technology, Vol. 13, ed. Tsu-Wei Chou, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo 1993.
- [3] Śleziona J., Podstawy technologii kompozytów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- [4] Sobczak J., Wybrane aspekty nanotechnologii i nanomateriałów, Kompozyty (Composites) 2003, 3, 8, 385-391.
- [5] Edelstein A.S., Cammarata R.C. (eds.), Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia 1996.
- [6] Suryanarayana C. (ed.), Non-equilibrium Processing of Materials, Pergamon 1999.
- [7] Wang Z.L., Characterization of Nanophase Materials, Wiley-VCH 2000.
- [8] Inoue A., Hishimoto K. (ed.), Amorphous and Nanocrystalline Materials: Preparation, Properties and Applications, Springer 2001.
- [9] Alivisatos A.P., Semiconductor Nanocrystals, MRS Bulletin, August 1995, 23-32.
- [10] Alivisatos A.P., Nanocrystals: building blocks for modern materials design, Endeavour 1980, 21, 56-60.
- [11] Navrotsky A., Thermochemistry of Nanomaterials, (in:) Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 44. Nanoparticles and the Environment, ed. J.F. Banfield, A. Navrotsky, Mineralogical Society of America 2001, 73-103.
- [12] Jacobs K., Alivisatos A.P., Nanocrystals as Model Systems for Pressure-Induced Structural Phase Transitions, (in:) Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 44 Nanoparticles and the Environment, ed. J.F. Banfield, A. Navrotsky, Mineralogical Society of America 2001, 59-72.
- [13] Jørgensen J.-E., Jacobsen J.M., Jiang J.Z., Gerward L., Staun Olsen J., High-pressure X-ray diffraction study of bulk- and nanocrystalline GaN, J. Applied Crystallography 2003, 36, 920-925.
- [14] Qadri S.B., Yang J., Ratna B.R., Skelton E.F., Hu J.Z., Pressure induced structural transition in nanometer size particles of PbS, Applied Physics Letters 1996, 69, 2205-2207.
- [15] Silvestri M.R., Schroeder J., The size dependence of the high-pressure phase stability of II-VI semiconductor nanocrystals, Journal of Physics: Condensed Matter 1995, 7, 8519-8527.
- [16] Tolbert S.H., Alivisatos A.P., Size dependence of the solid-solid phase transition in CdSe nanocrystals, Journal of Physics D 1993, 26, 56-58.
- [17] Jiang J.Z., Staun-Olsen J., Gerward L., Mørup S., Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ -Fe₂O₃ nanocrystals, Europhysics Letters 1998, 44, 620-626.
- [18] Zhang H., Gilbert B., Huang F., Banfield J.F., Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature, Nature 2003, 424, 1025-1029.
- [19] Bonevich J.E., Marks L.D., Sintering behavior of ultrafine ceramic particles, MRS Symp. Proceedings 1993, 286, 3-8.
- [20] Niihara K., Nakahira A., Sekino T., New nanocomposite structural ceramics, MRS Symp. Proceedings 1993, 286, 405-412.
- [21] Mayo M.J., Synthesis and applications of nanocrystalline ceramics, Materials & Design 1993, 14, 323-329.
- [22] Lue J.T., A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles, J. Physics and Chemistry of Solids 2001, 62, 1599-1612.
- [23] Rancourt D.G., Magnetism of Earth, Planetary, and Environmental Nanomaterials, (in:) Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 44. Nanoparticles and the Environment, ed. J.F. Banfield, A. Navrotsky, Mineralogical Society of America 2001, 217-292.
- [24] Pałosz B., Grzanka E., Gierlotka S., Stel'makh S., Piela-szek R., Bismayer U., Neuefeind J., Weber H-P., Palosz W., Diffraction studies of nanocrystals: theory and experiment, Acta Physica Polonica A 2002, 102, 57-82.
- [25] Pałosz B., Grzanka E., Gierlotka S., Stel'makh S., Piela-szek R., Bismayer U., Neuefeind J., Weber H-P., Proffen Th., Von Dreele R., Palosz W., Analysis of short and long range atomic order in nanocrystalline diamonds with application of powder diffractometry, Zeitschrift für Kristallographie 2002, 217, 497-509.
- [26] Pałosz B., Grzanka E., Gierlotka S., Stel'makh S., Piela-szek R., Lojkowski W., Bismayer U., Neuefeind J., Weber

- H-P., Palosz W., Application of X-ray powder diffraction to nano-materials; determination of the atomic structure of nanocrystals with relaxed and strained surfaces, *Phase Transitions* 2003, 76, 171-185.
- [27] Choi C.J., Dong X.L., Kim B.K., Characterization of Fe and Co nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Scripta Materialia* 2001, 44, 2225-2231.
- [28] Harada J., Ohshima K., X-ray diffraction study of fine gold particles prepared by gas evaporation technique, *Surface Science* 1981, 106, 51-57.
- [29] Solliard C., Flueli M., Surface stresses and size effect on the lattice parameter in small particles of gold and platinum, *Surface Science* 1985, 156, 487-494.
- [30] Swaminarayan S., Najafabadi R., Srolovitz D.J., Polycrystalline surface properties from spherical crystallites: Ag, Au, Cu and Pt, *Surface Science* 1994, 306, 367-380.
- [31] Woltersdorf J., Nepijko A.S., Pippel E., Dependence of lattice parameters of small particles on the size of the nuclei, *Surface Science* 1981, 106, 64-69.
- [32] Montano P.A., Shenoy G.K., Alp E.E., Schulze W., Urban J., Structure of copper microclusters isolated in solid argon, *Physical Review Letters* 1986, 56, 2076-2079.
- [33] Tolbert S.H., Alivisatos A.P., The wurtzite to rock salt structural transformation in CdSe nanocrystals under high pressure, *Journal of Chemical Physics* 1995, 102, 4642-4656.
- [34] Lan Y.C., Chen X.L., Xu Y.P., Cao Y.G., Huang F., Synthesis and structure of nanocrystalline gallium nitride obtained from ammonothermal method using lithium metal as mineralizator, *Materials Research Bulletin* 2000 35, 2325-2328.
- [35] Boswell F.W.C., Precise determination of lattice constants by electron diffraction and variations in the lattice constants of very small crystallites, *Proceedings of the Physical Society (London)* 1951 A64, 465-476.
- [36] Beck Ch., Ehses K.H., Hempelmann R., Bruchn Ch., Gradients in structure and dynamics of Y₂O nanoparticles as revealed by X-ray and Raman scattering, *Scripta Materialia* 2001, 44, 2127-2132.
- [37] Zhao Y.H., Zhang K., Lu K., Structure characteristics of nanocrystalline element selenium with different grain sizes, *Physical Review B* 1997, 56, 14322-14329.
- [38] Shuttleworth R., The surface tension of solids, *Proceedings of the Physical Society (London)* 1950, A63, 444-457.
- [39] Sanfeld A., Steinchen A., Surface energy, capillary-elastic pressure and chemical equilibrium constant in nanoparticles, *Surface Science* 2000, 463, 157-173.
- [40] Stoneham A.M., Measurement of surface tension by lattice parameter changes: theory for faceted microcrystals, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 1977, 10, 1175-1179.
- [41] Howe M.J., (ed.), *Interfaces in Materials*, John Wiley and Sons, Inc., 1997.
- [42] Borel J.-P., Chatelain A., Surface stress and surface tension: Equilibrium and pressure in small particles, *Surface Science* 1985, 156, 572-579.
- [43] Cammarata R.C., Surface and interface stress effects on interfacial and nanostructured materials, *Materials Science and Engineering* 1997, A237, 180-184.
- [44] Wolf D., Merkle K.L., (in:) Wolf D., Yip S. (eds.). *Materials interfaces: Atomic level structure and properties*, Chapman and Hall, London 1992, 87-150.
- [45] Defay R., Prigogine I., *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, Green & Co Ltd. 1966.
- [46] Wickham J.N., Herhold A.B., Alivisatos A.P., Shape change as an indicator of mechanism in the high-pressure structural transformations of CdSe nanocrystals, *Physical Review Letters* 2000, 84, 923-926.
- [47] Tamura A., Higeta K., Ichionokawa T., Lattice vibrations and specific heat of a small particle, *J. Physics C: Solid State Physics* 1982, 15, 4975-4991.
- [48] Burton J.J., Configuration, energy, and heat capacity of small spherical clusters of atoms, *J. Chemical Physics* 1970, 52, 345-352.
- [49] Buffat Ph., Borel J.-P., Size effect on the melting temperature of gold particles, *Physical Review* 1976, A13, 2287-2298.
- [50] Bose S., Application of nanocrystalline materials as matrices of composites: processing and performance advantages, *Materials Science Engineering* 1995, A196, 105-109.
- [51] Trampenau J., Bauszus K., Petry W., Herr U., Vibrational behaviour of nanocrystalline Ni, *Nanostructured Materials* 1995, 6, 551-554.
- [52] Couchman P.R., Jesser W.A., Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals, *Nature* 1977, 269, 481-483.
- [53] Tsurekawa S., Ishikawa K., Li Z.-Q., Kawazoe Y., Kasuya A., Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles, *Physical Review Letters* 2000, 85, 3440-3443.
- [54] Stel'makh S., Gierlotka S., Grzanka E., Weber H.-P., Palosz B., X-ray diffraction studies of thermal properties of the core and surface shell of isolated and sintered SiC nanocrystals, *J. Alloys and Compounds (Proc. E-MRS Meeting)* 2004 (w druku).
- [55] Kostelitz M., Domange J.L., Effective surface Debye-Waller temperatures and mean-square displacements for gold from LEED measurements, *Solid State Communications* 1973, 13, 241-244.
- [56] Harada J., Ohshima K., X-ray diffraction study of fine gold particles prepared by gas evaporation technique, *Surface Science* 1981, 106, 51-57.
- [57] Wagner M., Structure and thermodynamic properties of nano-crystalline metals, *Physical Review B* 1992, 45, 635-639.
- [58] Veprek S., *Nanostructured Superhard Materials*, (in:) *Hand-book of ceramic hard materials*, ed. R. Reidel, J. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000, 104-139.
- [59] Phillpot S.R., Wolf D., Gleiter H., Molecular-dynamic study of the synthesis and characterization of a fully dense, three-dimensional nanocrystalline material, *J. Applied Physics* 1995, 78, 847-861.
- [60] Kluge M.D., Wolf D., Lutsko J.F., Phillpot S.R., Formalism for the calculation of local elastic constants at grain boundaries by means of atomistic simulation, *J. Applied Physics* 1990, 67, 2370-2379.
- [61] Svygenhoven H., Farkas D., Caro A., Grain-boundary structure in polycrystalline metals at the nanoscale, *Physical Review* 2000, B62, 831-838.
- [62] Svygenhoven H., Derlet P.M., Hasnaoui A., Atomistic modeling of strength of nanocrystalline metals, *Advanced Engineering Materials* 2003, 5, 345-350.
- [63] Kung H., Foecke T., Mechanical behavior of nanostructured materials, *MRS Bulletin*, February 1999, 14-15.
- [64] Koch C.C., Morris D.G., Lu K., Inoue A., Ductility of nano-structured materials, *MRS Bulletin*, February, 1999, 54-58.

- [65] Cammarata R.C., Surface and interface stress effects on interfacial and nanostructured materials, *Materials Science and Engineering* 1997, A237, 180-190.
- [66] Hirth J.P., Lothe J., *Theory of Dislocations*, John Wiley & Sons, New York 1982.
- [67] Nieh T.G., Wadsworth J., Hall-Petch relation in nanocrystalline solids, *Scripta Metallurgica et Materialia* 1991, 25, 955-958.
- [68] Averbach R.S., Sintering and deformation of nano-grained materials, *Zeitschrift für Physik* 1993, D26, 84-88.
- [69] Hahn H., Unique features and properties of nanostructured materials, *Advanced Engineering Materials* 2003, 5, 277-284.
- [70] Schiøtz J., DiTolla F.D., Jacobsen K.W., Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes, *Nature* 1998, 391, 561-563.
- [71] Schiøtz J., Vegge T., DiTolla F.D., Jacobsen K.W., Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline materials, *Physical Review* 1999, B60, 11971-11983.
- [72] Yip S., The strongest size, *Nature* 1998, 391, 532-533.
- [73] Popov M., Koga Y., Fujiwara S., Marvin B.N., Blank V.D., Carbon nanocluster-based superhard materials, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 2002, 12, 229-260.
- [74] Ekimov E.A., Gavriluk A.G., Pałosz B., Gierlotka S., Dłużewski P., Tatianin F., Kluev Yu., Naletov A.M., Biczysk P., Grzegorzczak A., Presz A., High pressure - high temperature synthesis of the SiC-diamond nanocrystalline ceramics, *Applied Physics Letters* 2000, 77, 7, 954-956.
- [75] Ekimov E.A., Gierlotka S., Gromnitskaya E.L., Kozubowski J.A., Pałosz B., Lojkowski W., Naletov A.M., Mechanical properties and microstructure of diamond-SiC nanocomposites, *Inorganic Materials* 2002, 38, 1117-1122.
- [76] Pałosz B., Gierlotka S., Grzanka E., Stelmakh S., Świdarska-Środa A., Pielaszek R., Kalisz G., Nanokompozyty ceramiczno-ceramiczne i ceramiczno-metaliczne: otrzymanie metodą strefowego nasycania fazą ciekłą pod wysokim ciśnieniem, *Archiwum Nauki o Materiałach* 2003, 25, 4, 405-432.
- [77] Blank V.D., Levin V.M., Prokhorov V.M., Buga S.G., Dubitskii G.A., Serebryanaya N.R., Elastic properties of ultrahard fullerites, *J. Experimental and Theoretical Physics* 1998, 87, 741-746.