

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛМАЗА В МАКРО- И НАНОСТРУКТУРАХ

Николаева А.В. Ивченко М. С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30), e-mail: philip371g@gmail.com

Научный руководитель – д-р пед. наук, Г. В. Ерофеева

В данной статье приведены свойства алмаза в макро- и наноструктурах. Мы показали изменение свойств алмаза в зависимости от размеров образца. Основное влияние на изменение механических свойств материала, таких как: температура плавления, температура Дебая, твердость, модуль упругости, оказывают квантовые размерные эффекты. Температура Дебая уменьшилась на 311 К. Твердость уменьшилась более чем в 100 раз. Модуль упругости увеличился на 400 ГПа. Температура плавления увеличилась в 4 раза. При переходе алмаза из макро- в наноструктуру наибольшие изменения происходят с температурой плавления. Структурный фазовый состав влияет на уменьшение твердости наноматериала. На изменение свойств алмазных нанотрубок также оказывает влияние большая приповерхностная площадь нанотрубок и классические размерные эффекты. Указаны различные методы исследования наноматериалов: рентгеновская дифракция и малоугловое рентгеновское рассеяние, комбинационное рассеяние света и высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия. Также были рассмотрены различные области применения алмазных нанотрубок: полировальные композиции, гальванические покрытия, присадки к автомобильным маслам, зародыши для выращивания алмазных пленок, катализаторы. Рассмотрен метод получения нанотрубок из алмазных наночастиц.

Ключевые слова: наноалмаз, алмазные нанотрубки.

STUDYING OF PROPERTIES OF DIAMOND IN MACRO - AND NANOSTRUCTURES

Nikolayeva A.V. Ivchenko M. S.

National Research Tomsk Polytechnic University (634050, Leninaavenue, 30, 634050, Tomsk, Russia), e-mail: philip371g@gmail.com

Scientific supervisor – Doctor of Pedagogic Sciences, G. V. Erofeeva

This article presents the properties of diamond in macro and nanostructures. We have shown a change in diamond properties depending on the sample size. The main influence on the change in the mechanical properties of the material, such as: melting point, Debye temperature, hardness, elastic modulus, have quantum size effects. Debye temperature decreased by 311 K. Hardness decreased by more than 100 times. The modulus of elasticity increased by 400 GPa. The melting point increased 4 times. When a diamond passes from macro to nanostructure, the greatest changes occur with the melting point. The structural phase composition affects the decrease in the hardness of the nanomaterial. The change in the properties of diamond nanotubes is also affected by the large surface area of the nanotubes and the classic size effects. Various methods for the study of nanomaterials are indicated: X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering, Raman scattering of light and high-resolution transmission electron microscopy. Also, various areas of application of diamond nanotubes were considered: polishing compositions, electroplating, additives to automotive oils, embryos for growing diamond films, catalysts. The method of obtaining nanotubes from diamond nanoparticles is considered. Key Words: nanodiamonds, diamond nanotubes.

Наноалмаз — углеродная наноструктура. Имеет кристаллическую решётку типа алмаза (две ГЦК сдвинутые друг относительно друга на $1/4$ главной диагонали). Параметр прямой решетки алмаза ГЦК (см. рис 1) $a = 0,357$ нм.

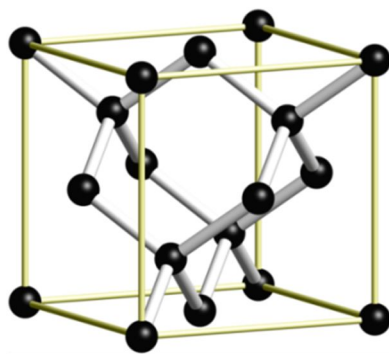


Рисунок 1—Элементарная ячейка алмаза

У алмаза нет поверхности Ферми, т. к. он диэлектрик, и у него нет свободных электронов.

Зоной Бриллюэна алмаза является ячейка Вигнера - Зейтца ОЦК (см. рисунок 2). На рисунке показаны оси симметрии и характерные точки симметрии[5]. За систему декартовых координат, цент которой находится в центр зоны, точке Г, приняты проекции волнового вектор k . Эта зона обладает относительно точки Г полной симметрией куба.

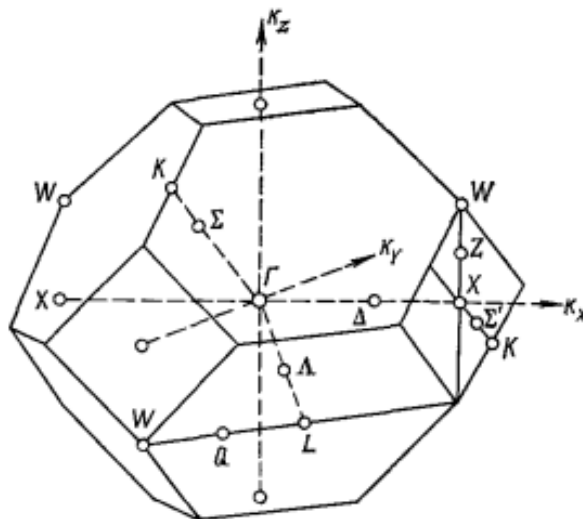


Рисунок 2 – Зона Бриллюэна

Алмаз представляет собой одну из многочисленных модификаций углерода. Физические свойства алмаза определяются внутренним строением кристалла [1]. В таблице 1 представлено сравнение свойств алмаза в макро-и наноструктурах.

Таблица 1. Сравнительная таблица свойств алмаза в макро-и наноструктурах.

	Макро	Нано	Размер, нм	Вид материала
Температура плавления	850-1000 °С	3000-4000 °С	10	алмазная нанотрубка
Плотность	3,5 г/см ³	1,4 г/см ³		
Температуры Дебая	315 К	13 К		
Твердость	100600 МПа	1000 МПа		
Модуль упругости	825 ГПа	1210 ГПа		
Сопротивление на разрыв	79 ГПа	65 ГПа		

Теплоемкость алмазных нанотрубок не может быть корректно описана, т.к. они активно взаимодействуют с окружающей средой.

Основное влияние на изменение механических свойств материала, таких как: температура плавления, температура Дебая, твердость, модуль упругости, оказывают квантовые размерные эффекты. Температура Дебая уменьшилась на 311 К. Твердость уменьшилась более чем в 100 раз. Модуль упругости увеличился на 400 ГПа. Температура плавления увеличилась в 4 раза. При переходе алмаза из макро- в

наноструктура наибольшие изменения происходят с температурой плавления. Структурный фазовый состав влияет на уменьшение твердости наноматериала.

Различия в плотности структур обусловлены строением решеток материалов. Алмаз более плотный, т.к. имеет кристаллическую структуру (ГЦК). Что касается нанотрубки, то ее структура представляет собой шестиугольники, соединенные между собой и замкнутые в трубку. Меньшая плотность последней объясняется тем, что между атомами углерода в подобной структуре существует больший свободный объем, чем в ГЦК структуре [3].

Для наноматериалов, где размеры частиц сравнимы с длиной волны де Бройля, характерны именно квантовые размерные эффекты. Они оказывают существенное влияние на уменьшение твердости и сопротивления на разрыв, увеличение модуля упругости наноматериалов. Квантовые размерные эффекты оказывают влияние на электронные свойства наноматериалов, они обусловлены квантованием движения электрона в направлении, в котором размер нанотрубки сравним с длиной волны де Бройля (размерное квантование). Связь температуры плавления и размера объясняется тем, что атомы, находящиеся внутри наночастиц испытывают дополнительное поверхностное давление, изменяющее их энергию Гиббса. [4].

Также на изменение свойств нанотрубок оказывает влияние большая приповерхностная площадь алмазных нанотрубок (см. рисунок 3).

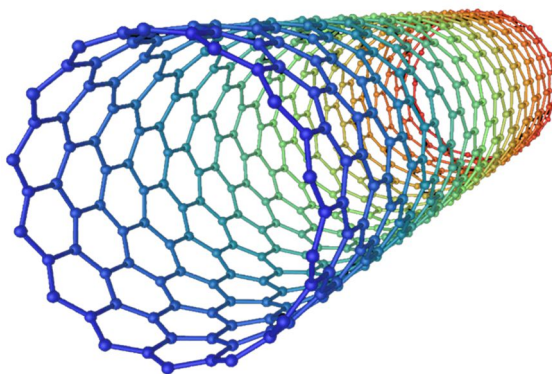


Рисунок 3 – Алмазная нанотрубка

Методы исследования алмазных нанотрубок

1. Рентгеновская дифракция и малоугловое рентгеновское рассеяние;

Рентгеновская дифракция является классическим методом определения кристаллической структуры материала. В случае наночастиц уширение дифракционного максимума позволяет определить не только постоянную решетки, но и размер области когерентного рассеяния (ОКР). Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУГ) позволяет не только сделать качественный вывод о фрактальном характере структуры, но и определить

тип фрактала (поверхностный или объемный), фрактальную размерность и размер рассеивателя. Сопоставление этих данных с размером ОКР позволяет сделать достаточно однозначный вывод о структуре наночастицы. Использование синхротронного излучения дает принципиально новые возможности при исследовании МУГ рентгеновского рассеяния.

2. Комбинационное рассеяние света;

Метод комбинационного рассеяния света (КРС) широко используется для идентификации алмазных пленок [2].

3. Высокорастворяющая просвечивающая электронная микроскопия (ВПЭМ);

Использование ВПЭМ позволяет проследить детали фазовой трансформации в последовательности наноалмаз - луковичная форма углерода - нанографит.

Электронная пушка выступает в роли источника электронов. Данная пушка установлена в верхней части колонны электронного микроскопа. Внутри данной колонны создается и поддерживается высокий вакуум. В трубке ускорителя ускоряются электроны, которые испускает пушка. Они проходят через линзы и попадают на образец. Электроны проходят через образец, регистрируются и на основе полученных данных строится изображение исследуемого объекта. Затем полученное изображение увеличивается с помощью системы линз. [7].

Полученное изображение проецируется на экран. Данный экран можно увидеть в окошко камеры наблюдения. При необходимости изображение записывается на пленку. Таким образом, просвечивающий электронный микроскоп состоит из:

1. Источника электронов
2. Генератора высокого напряжения и ускорителя
3. Системы осветителя
4. Держателя образца
5. Системы линз
6. Камеры наблюдения

Получение нанотрубок

Материалом для получения нанотрубок служит газ, молекулы которого содержат углерод. Чаще всего используют этанол. Пропуская этот газ через слой алмазных наночастиц ($d=5$ нм), получают большое число нанотрубок. Нанотрубки синтезируются при температуре 890°C . При таком нагреве молекулы этанола распадаются "самостоятельно". Атомы углерода "оседают" на алмазные наночастицы, формируя алмазные нанотрубки [6].

Применение нанотрубок

Наноалмазы используются для создания таких материалов, как: нанокomпозиционные материалы, элементы нанoeлектроники и катализаторы, объекты медико-биологического использования.

1. Полировальные композиции

В Институте общей физики имени Прохорова РАН разработаны химически активные полировальные композиции, созданные на основе наноалмазов. Они способны полировать сразу несколько кристаллов с разным составом, электропроводностью, кристаллографической ориентацией, назначением и способом получения. После обработки поверхность является гладкой (отсутствуют шероховатости), без сколов, трещин и микроцарапин [2].

2. Гальванические покрытия

Наноалмазы используются в качестве добавочного компонента к металлическим гальваническим покрытиям. При добавлении наноалмаза к хрому получают износостойкие покрытия для добычи нефти. Данные частицы помогают получить нанокристаллическую структуру исходного металла, что повышает износостойкость и твердость последнего.

3. Присадки к автомобильным маслам

Добавление наноалмазов в смазочные материалы обеспечивает увеличение эффективного срока службы последних, восстановление и защиту механизмов с изношенным состоянием и возможность продолжать эксплуатацию без ремонта. Увеличение срока службы смазочных материалов более, чем в 2 раза и снижение расхода данных материалов [1].

4. Зародыши для выращивания алмазных пленок.

Ультрадисперсные наноалмазы используются для создания высокой плотности центров роста алмаза на различных подложках [3]. В результате получаются высококачественные алмазные сетки.

5. Катализаторы

Для целей катализа поверхность наноалмазов модифицируют и активируют, например во фторсодержащей низкотемпературной плазме. Катализаторы на основе наноалмазов опробованы для конверсии CO в CO₂.

Список литературы

1. Верещагин А. Л. «Наноалмазы — первичное состояние углерода во Вселенной»

2. Верещагин, А.Л. Структура алмазоподобной фазы углерода детонационного синтеза / А.Л. Верещагин, Г.В. Сакович, П.М. Брыляков, И.И. Золотухина, Л.А. Петрова, Н.Н. Новоселов // ДАН СССР. 1990. -Т.314. №4.с.866-867.
3. Губаревич, Т.М. Особенности элементного состава углеродных продуктов детонационного синтеза / Т.М. Губаревич, Л.С. Кулагина, И.С. Ларионова // V Всесоюз. Собрание по детонации: Сборник докладов. -Красноярск. 1991. - Т. 1. - С. 130-134.
4. Долматов В. Ю., Веретенникова М. В., Марчуков В. А., Суцев В. Г. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов. Физика твердого тела, 2004, Т. 46, Вып. 4.- С. 596—600
5. Chen, P. Characterization of the condensed carbon in detonation soot / P. Chen, F. Huang, S. Yun // Carbon. 2003. - V.41. - P.2093-2099.
6. Greiner N. Roy. Diamonds in detonation soot / N. Roy Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, F. Volk // Nature. — 1988. — №.333. — pp. 440—442
7. H.Vereschagin, A.L. Properties of ultrafine diamond clusters from detonation synthesis / Vereschagin A.L., Sakovich G.V., Komarov V.F., Petrov E.A. // Diamond and Related Materials. 1993. - №3. - С. 160-162.