

новлено, что для осуществления измерения параметров субмикронных аэрозолей наиболее оптимально подходит метод спектральной прозрачности с предложенным алгоритмом решения обратной задачи в сочетании с применением скоростной видеосъемки. Предложен возможный вариант конфигурации аппаратуры. Показана математическая реализация прямого метода решения обратной задачи оптики аэрозолей, которая для метода спектральной прозрачности ранее не использовалась. Данная реализация позволяет МСП проводить измерения дисперсных параметров частиц с различными оптическими свойствами, в том числе определять дисперсность природных аэрозолей, аэрозолей, применяемых в технологических процессах и конденсированной фазы продуктов горения высокоэнергетических материалов.

Предложено создание аппаратной реализации, являющейся новой измерительной системой, с ещё не использовавшимся спо-

собом получения измерительной информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипов В.А. Лазерные методы диагностики гетерогенных потоков. – Томск.: Издательство Томского университета, 1987. – 140 с.
2. Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света. Под ред. Степанова Б.И., Иванова А.П. – Минск.: Наука и техника, 1971. – 487 с.
3. Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. – М.: Мир, 1971. – 168 с.
4. Пришивалко А.П., Науменко Е.К. Рассеяние света сферическими частицами и полидисперсными средами. – Минск, 1972. – 62 с.

КОМПАКТИРОВАНИЕ, СПЕКАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Р.П. Колмыков, А.В. Иванов

В работе изучены поведение наноструктурированных переходных металлов никеля и кобальта при компактировании и спекании. Исследованы электрофизические свойства компактных нанокристаллических металлов, проведена аналогия между чистотой поверхности и электрофизическими свойствами данных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Приоритетным направлением развития техники на современном этапе является исследование и закономерности регулирования свойств нанокристаллических материалов. Особое место среди подобных материалов занимают компакты и полимерные композиции с дисперсным металлическим наполнителем, которые находят широкое применение в электронной промышленности при создании токопроводящих паст и клеев для холодной пайки деталей электронных приборов, светоизлучающих диодов в часах и микрокалькуляторах, экранирующих покрытий для защиты от электромагнитных излучений и др.

В основном, в электропроводящих композициях используют серебро, благодаря его высокой электропроводности и стойкости к окислению мелких частиц [1]. В последнее время все больше внимания уделяется соз-

данию композиций на основе благородных металлов, в частности переходных, обладающих более низкой себестоимостью, а также магнитными свойствами, что еще более привлекательно для электроники.

При наноструктурировании материалы получают новые свойства и характеристики, отличающиеся от свойств объемных материалов. В частности, происходит изменение электронной структуры и проводимости.

Изменение электропроводности – один из важных методов исследования материалов. Изменения электропроводности позволяют выяснить динамику носителей заряда, характер их взаимодействия друг с другом, с соответствующими дефектами и примесями в твердом теле.

Нанометровый размер частиц приводит к изменению электронных состояний [2]. Переход от массивного к наноматериалу происходит с разделением электронных зон на

КОМПАКТИРОВАНИЕ, СПЕКАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

подзоны и отдельные электронные уровни, а обратный переход сопровождается расширением отдельных уровней зон, хотя эти переходы не носят резко выраженного характера. Появление дискретных электронных уровней связано с ограничением длины свободного пробега электронов и характеризуют эффекты квантового ограничения в нанокластерах. Это приводит к сильному уменьшению электропроводности с уменьшением размера кластера и появлению кулоновского барьера для одноэлектронного перехода между уровнями, разделенными на энергию больше кТ. Заметное уменьшение проводимости по сравнению с массивными материалами наблюдается для наноматериалов, полученных после компактирования наночастиц соответствующих металлов. Удельное сопротивление металлов и сплавов связано с рассеянием электронов и может быть охарактеризовано: длиной свободного пробега и концентрацией электронов. Поскольку концентрация электронов слабо зависит от температуры, температурная зависимость удельного сопротивления, в основном, определяется изменением длины свободного пробега.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение наноструктурированных никеля и кобальта проводили при 85-95°С восстановлением $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно, в сильно-щелочной среде. В качестве восстановителя использовался гидразингидрат и в сверхстехиометрическом количестве. Преимущество данного восстановителя состоит в том, что продукты его распада не загрязняют получаемые наноразмерные и нанокристаллические частицы переходных металлов. Чистота полученных таким путем нанодисперсных порошков никеля и кобальта достигает 99,9%, материал проявляет коррозионную устойчивость – не окисляется в течение нескольких месяцев при хранении на воздухе.

Фазовый состав и нанокристаллическую структуру образцов исследовали методом широкоугольной рентгенографии. Для обработки данных широкоугольной рентгенографии использовалось программное обеспечение, разработанное авторами [3, 4].

Информация о рельефе поверхности и размере агломератов наночастиц кобальта получена при помощи растровой электронной

микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 SEM.

О характере термоиницируемых процессов и содержащихся на развитой поверхности объектов исследования делали выводы по дериватограммам и масс-спектрограммам, полученным при помощи исследовательского комплекса NETZSCH STA 409 PC/PG.

Электропроводность скомпактированных одноосным прессованием образцов дисперсных порошков никеля и кобальта измерялась в вакууме (10^{-6} мм. рт. ст.), с использованием прецизионного моста сопротивлений в условиях исключения термо-ЭДС на контактах. Эти измерения проводились при помощи двух экспериментальных установок: вакуумного универсального поста (ВУП-5) и установки для определения электропроводности с ПИД-регулятором. Достоинство последней состоит в возможности термостатирования образца в течении заданного времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На микрофотографии (рисунок 1), полученной с помощью электронного микроскопа, показаны структуры и формы агломератов исследуемых порошков никеля и кобальта до и после компактирования остаются неизменными. При компактировании происходит заполнение межчастичных пустот. Характер зависимости электропроводности компактированных образцов нанопорошков никеля и кобальта от степени компактности (рисунок 2) возрастающий.

Электропроводность компактированных нанопорошков никеля и кобальта ниже электропроводности массивных Ni и Co примерно на два-три порядка. Например, удельное электросопротивление при 0°С массивного никеля составляет 6,84 мкОм·см, для кобальта – 5,68 мкОм·см [5].

Зависимости электросопротивления от температуры исследуемых компактных образцов никеля и кобальта представлены на рисунке 3. Изменение электрического сопротивления наноструктурированных порошков никеля и кобальта совсем незначительное (несколько мОм), а в случае массивных металлического никеля и кобальта такая зависимость выражена ярче. Характер изменения электросопротивления или электропроводности остается как у массивного никеля и кобальта металлическим.

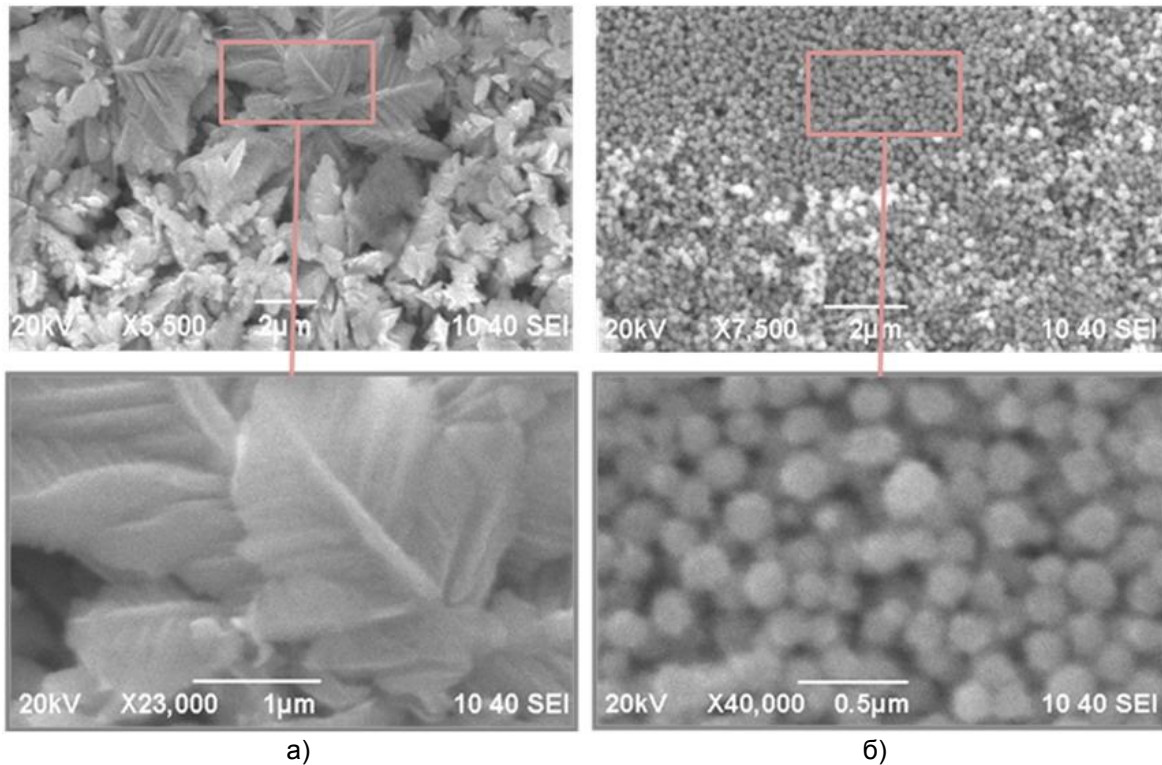


Рисунок 1. Электронно-микроскопические фотографии образцов наноструктурированных металлов, скомпактированных при давлении 4000 кгс/см²: а) НРЧ Со; б) НРЧ Ni

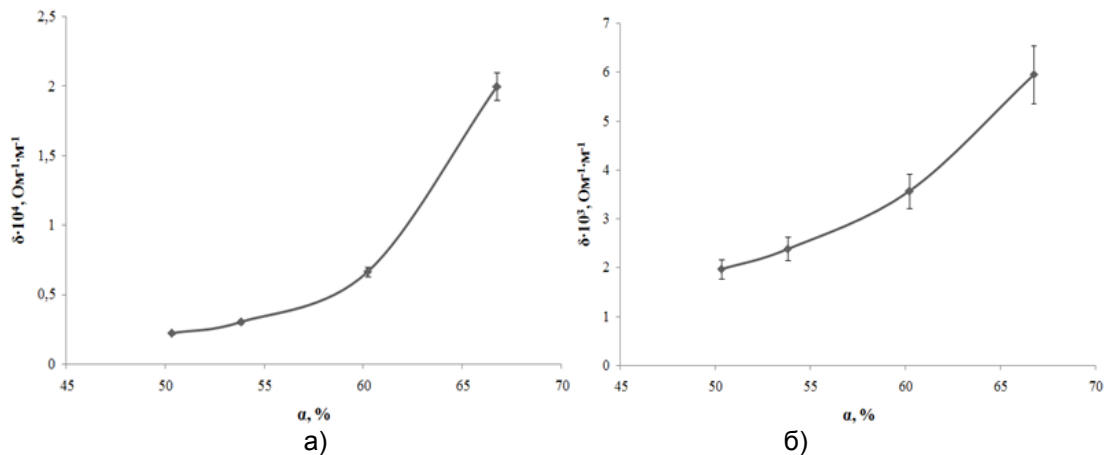


Рисунок 2. Зависимость удельной электропроводности наноразмерных частиц никеля (а) и кобальта (б) от степени их компактирования

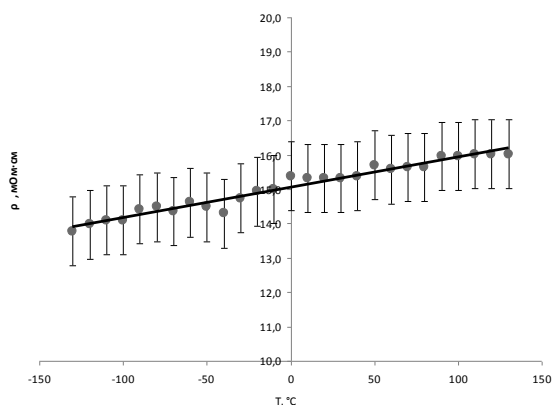
Скомпактированные образцы НРЧ никеля и кобальта прогревали под вакуумом (чтобы избежать окисления образца в воздушной атмосфере) до 1000°C и измеряли их электрическое сопротивление. На микрофотографии (рисунок 4) приведены результаты спекания объектов исследования, в результате такой термической обработки произошло разрушение агломерационных структур. По экспериментальным наблюдениям отмечен резкий спад электросопротивления и выход на плато в интервале температур 500-600°C

(рисунок 5). При этом сплавление до монолитного металла не происходит, на выходе получается пористый металлический материал. Размеры исследуемых образцов после термической обработки уменьшаются, что и является следствием спекания, удаления поверхностных примесей или слоев стабилизирующих агентов, а также увеличением размеров кристаллитов.

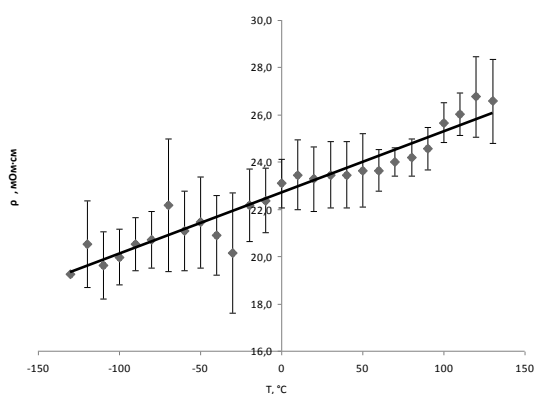
В исследуемых материалах может быть как минимум 2 возможных механизма проводимости: первый – рассеяние электронов на

КОМПАКТИРОВАНИЕ, СПЕКАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

границах нанокристаллитов, а второй – потери электропроводности за счет существования диэлектрических прослоек между кристаллитами. Оба механизма сосуществуют, но основным вопросом остается вклад каждого в результирующее электросопротивление.



а)

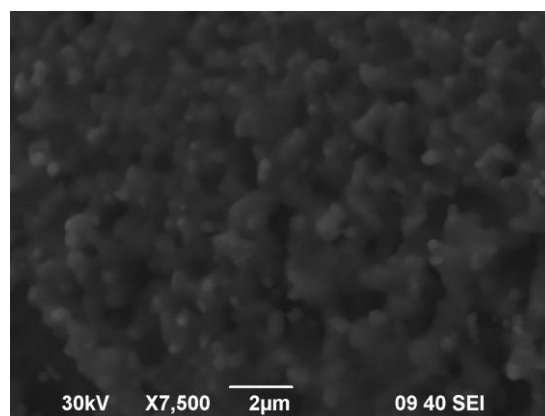


б)

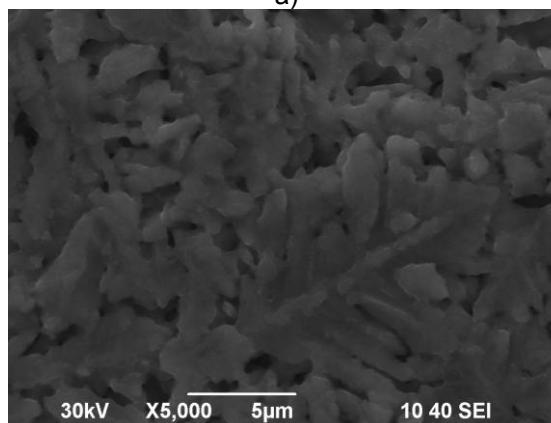
Рисунок 3. Зависимость удельного электросопротивления от температуры нанопорошков Co (а) и Ni (б)

При высоких температурах под вакуумом происходит резкое снижение электросопротивления компактных нанокристаллических металлов, что можно связать с термостимулируемыми процессами, протекающими на поверхности порошков. А именно, различные виды десорбции влаги, термораспад гидроксидов и т.д. Из термогравиметрических данных в предыдущих работах [6, 7] установлены температурные интервалы термостимулируемых процессов, происходящих на поверхности нанометрических металлических порошков: при 80-120°C протекают процессы, связанные с простой десорбцией влаги, кислорода и углекислого газа; от 120 до 350°C протекают процессы распада nanoостровковых гидроксидов; после 360°C происходит

распад окислов переходных металлов. Полученные результаты согласовываются с данными рентгеноструктурного анализа, с помощью которого качественно определен состав фазовых примесей исследуемых объектов.



а)



б)

Рисунок 4. Микрофотографии компактных нанокристаллических образцов никеля (а) и кобальта (б), сделанные после спекания

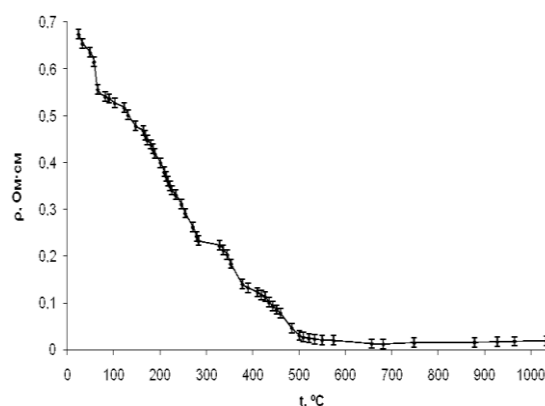


Рисунок 5. Температурная зависимость удельного электросопротивления скомпактированного нанопорошка кобальта. Степень компактности – 50%

На рисунке 6 приведены логарифмические зависимости удельного электрического сопротивления для массивных и компактных нанокристаллических никеля и кобальта. Наглядно показано, что степень зависимости электросопротивления от температуры гораздо ниже у нанокристаллических образцов в отличие от массивных.

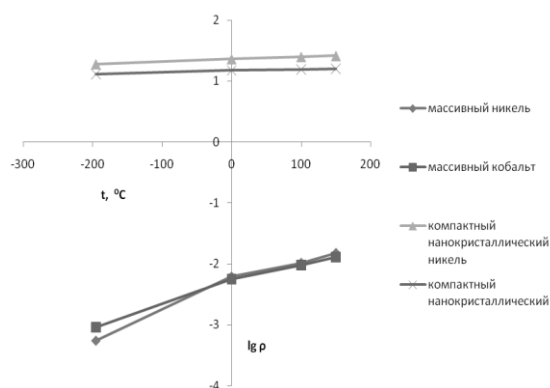


Рисунок 6. Логарифмические температурные зависимости удельного электросопротивления массивных и нанокристаллических металлов (подлогарифмическое удельное электросопротивление в мОм·см)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование поведения нанокристаллических металлов при компактировании и спекании. Экспериментально установлен характер влияния наноструктурирования на электрофизические параметры переходных металлов никеля и кобальта.

Авторы выражают благодарность за предоставление растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390 SEM Центру коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – С. 715-727.
2. Гусев, А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях [текст] // Успехи физ. Наук, 1998. – Т.168. - №1. – С. 53-83.
3. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Supplied issue. 1991. No 4. P. 102.
4. Додонов В.Г., Пугачев В.М. Использование ненулевых дифракционных рефлексов для анализа дисперсности продуктов твердофазных реакций // VI Международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы». Тез. докл. – Россия. Кемерово, 1995. – Т. 2. – С. 153.
5. Kaye G.W. Laby T.H. Tables of physical and chemical constants. – London, 1995. – 16-th edition – P. 101.
6. Захаров Ю.А., Колмыков Р.П., Стёпина И.М., Пугачёв В.М., Додонов В.Г. Получение и физико-химические свойства наноразмерных никеля и кобальта // X Международная конференция "Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10)": доклады Десятой международной конференции, 10-12 октября 2007 года: в 2 т. / ГОУ ВПО «КемГУ». – Т.2. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. – С.285-289.
7. Захаров Ю.А., Пугачёв В.М., Додонов В.Г., Колмыков Р.П. Наноразмерные металлы группы железа // X Международная конференция "Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10)": доклады Десятой международной конференции, 10-12 октября 2007 года: в 2 т. / ГОУ ВПО «КемГУ». – Т.2. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. – С.293-299.