

05

Принципы контроля наноматериалов для разработки стандартов безопасности на примере выявления закономерностей наноструктурирования в системах $\text{Ca}_y\text{La}_{1-y}\text{F}_{3-y}$ и $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_{2+x}$

© С.К. Максимов, К.С. Максимов

Московский государственный институт электронной техники
(Технический университет), Москва, Зеленоград
E-mail: maksimov_sk@comtv.ru

Поступило в Редакцию 21 августа 2008 г.

Сформулированы общие принципы экологического контроля наноматериалов и на основе закономерностей наноструктурирования в $\text{Ca}_y\text{La}_{1-y}\text{F}_{3-y}$ и $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ указана специфика этого контроля для материалов, являющихся растворами.

PACS: 61.46.Df

Производственный контроль должен, во-первых, обеспечить качество продукции, во-вторых, ограничить риски, связанные с технологиями, для окружающей среды, в первую очередь, для живой природы (экологический контроль). Однако в публикациях, посвященных технологиям наноматериалов, и даже в патентах, устанавливающих закономерности их производственного контроля, рассматривается только сторона, связанная с контролем качества (например, [1]). Экологический контроль основывается на стандартах безопасности (например, в химических производствах на предельно допустимых концентрациях веществ), однако для нанотехнологий принципы стандартов безопасности только дискутируются [2]. Поэтому мы делаем упреждающие попытки сформулировать принципы экологического контроля, исходя из трех факторов: а) механизмов, определяющих реакции на контакты между веществами, на молекулярном уровне, б) специфической термодинамики нанокристаллов, в) особенностей технологий, всегда предусматривающих допуски на параметры продуктов.

Реакции веществ на контакты друг с другом контролируются поверхностными функциональностями, т.е., способностями к адсорбции и управлению реакциями в адсорбированных слоях [3]. Поверхностная функциональность определяется электростатическим потенциалом поверхности, зависящим от структурно-морфологических характеристик: атомной и дефектной структур и индексов плоскостей контакта; у кристаллов алмаза этот потенциал положителен для $\{001\}$ и отрицателен для $\{111\}$ [4]. Одна и та же молекула по-разному реагирует на контакты с одним и тем же веществом в зависимости от структуры и морфологии контактной поверхности. Вклад поверхностной энергии в химпотенциал возрастает при уменьшении размеров кристаллов, и для наноразмерных частиц (с размером $d < 100$ nm) роль поверхностной энергии может быть соизмеримой с ролью энергии объемной, поэтому равновесные структура и морфология наночастиц могут отличаться от таковых для массивных форм. Например, при уменьшении размеров фазовое равновесие рутил/анатаз для кристаллов TiO_2 сдвигается в сторону анатаза [3], а для кристаллов TiN их равновесный габитус трансформируется через ряд промежуточных форм от октаэдрического, ограниченного по $\{111\}$, к гексаэдрическому, ограниченному по $\{001\}$ [5]. Переход к наноразмерам меняет поверхностную функциональность не только количественно, но и качественно. Вариации размеров в нанобласти — способ управления поверхностной функциональностью материалов.

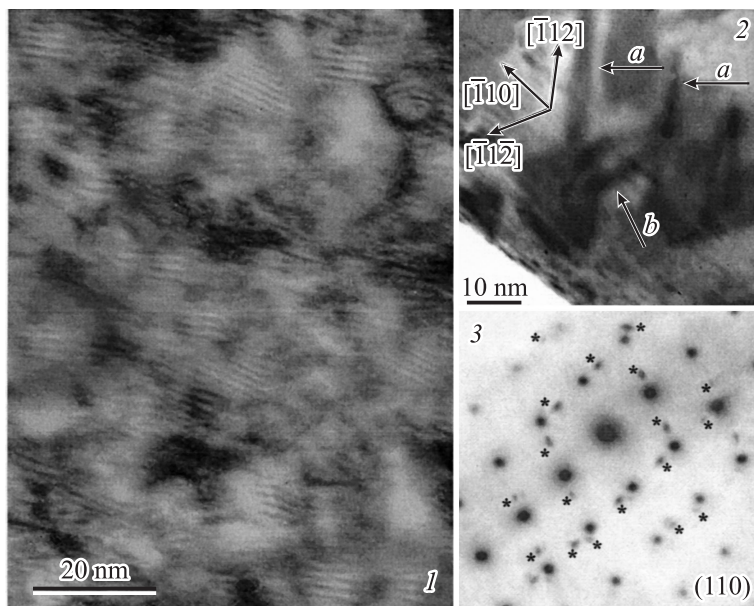
Экологическая безопасность не может основываться на контроле только одного параметра, например суммарной площади поверхностей [2], по трем причинам. Во-первых, в нанобласти структурно-морфологические характеристики связаны термодинамически и при изменении каждой из них соответственно изменяются остальные. При этом габитус не может характеризоваться внешней формой, при его определении должна учитываться кристаллография огранки. Во-вторых, эти характеристики связаны функционально: при одних и тех же размерах и фазе кристаллы с разными габитусами имеют разные функциональности, и наоборот. В-третьих, они связаны методически: например, невозможно проиндентировать грани, если не определить их ориентации относительно кристаллографических осей. Экологический контроль должен основываться на триединой, неразрывной комбинации трех характеристик: размера, фазы, габитуса. Обязательность триединого контроля связана также с тем, что связи между структурно-морфологическими характеристиками имеют сложный характер и зави-

сят также от других факторов, определяющих энергетику поверхностей, например, от поверхностно-активных веществ и примесного состава кристаллов.

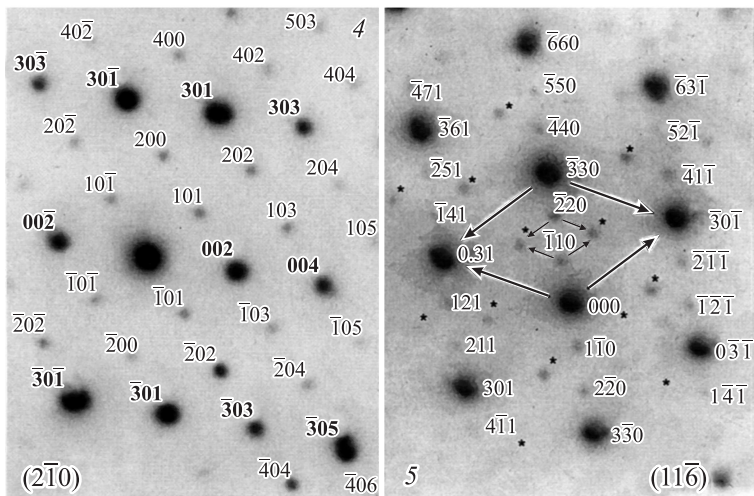
В производстве невозможно получить частицы одного размера. Массивы, в которых 90–95% частиц имеют размеры, отличающиеся на 10%, рассматриваются как монодисперсные, хотя у остальных размеры могут варьироваться от 1 до 100 nm [1]. Однако в минорных фракциях могут иметься частицы с разными структурно-морфологическими формами. Материал в целом может не быть токсичным, но его минорные фракции могут влиять на метаболизм, что может сказаться через десятки лет. Особенно опасны массивы с характерными размерами < 50 nm, для которых в диапазоне 1–50 nm может возникать несколько структурно-морфологических форм. Например, ZrO_2 имеет модификации с моноклинной ($m-ZrO_2$) и тетрагональной ($t-ZrO_2$) структурами, и у каждой модификации существуют свои гексаэдрические, октаэдрические, дипирамидальные, а также переходные формы. Поэтому для ZrO_2 даже вариации размеров в 10% в интервале 3–30 nm могут вызывать принципиальные изменения поверхностных функциональностей [6]. Экологический контроль должен быть основан на выделении фракций с идентичными и/или близкими структурно-морфологическими характеристиками и проведении дальнейших контрольных операций, в том числе *in vitro* и *in vivo*, отдельно для каждой фракции.

Структурно-морфологические характеристики наночастиц на основе растворов могут иметь специфические особенности, что следует из закономерностей преципитации в CaF_2-LaF_3 . Преципитаты возникают в $Ca_yLa_{1-y}F_{3-y}$ при синтезе¹ и в $La_xCa_{1-x}F_{2+x}$ при отжиге (рисунок, врезки 1–5). В $La_xCa_{1-x}F_{2+x}$ они имеют тетрагонально искаженную решетку CaF_2 с упорядоченным распределением ионов Ca^{+2} и La^{+3} по позициям катионной подрешетки [7], а в $Ca_yLa_{1-y}F_{3-y}$ — искаженную тригональную решетку LaF_3 , в которой вдоль направлений [001], [101] и [102] закономерно чередуются ион Ca^{+2} и 2 иона La^{+3} (врезка 2), что подразумевает состав La_2CaF_8 [8]. Упорядоченные фазы в системе CaF_2-LaF_3 не известны, и согласно диаграмме состояния CaF_2-LaF_3 при распаде пересыщенного раствора на основе CaF_2 должны возникать преципитаты со структурой LaF_3 , а в растворе на основе LaF_3 — преципитаты со структурой CaF_2 (к тому же содержание CaF_2 в рас-

¹ Образцы для исследований были предоставлены Соболевым Б.П., ИК РАН.



Врезки 1, 2 и 3 отвечают проекции $[110]$ для кубического $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_{2+x}$. На врезке 1 объекты с осциллирующим контрастом — изображения двойников. На врезке 2 преципитат и порождаемые им двойники: a — двойники с плоскостью залегания $(\bar{1}\bar{1}1)$, b — с плоскостью $(\bar{1}\bar{1}1)$ у преципитата развиты грани $\{111\}$ и в меньшей степени — $\{001\}$. На врезке 3 наблюдаются матричные и двойниковые отражения (двойниковые отражения помечены звездочками), но отражения преципитатов отсутствуют. Электронограммы $\text{Ca}_y\text{La}_{1-y}\text{F}_{3-y}$ на врезках 4, 5. На врезке 4 индексы сверхструктурных рефлексов указаны петитом. Врезка 4 отвечает проекции $[2\bar{1}0]$; сверхструктурные рефлексы 101 , 202 , 404 , $10\bar{1}$, $\bar{1}01$ и пр. лежат на направлениях $\langle 101 \rangle$, а сверхструктурные — 200 , 400 и т.д., тождественные в тригональной решетке отражениям $2\bar{2}0$, $4\bar{4}0$, ... — на направлении $[100]$. Направление порядка $\langle 101 \rangle$ требует границ со смещениями $\langle 101 \rangle$. Врезка 5 — проекция $[11\bar{6}]$; отражения, помеченные звездочками и связанные только со сверхструктурными рефлексами, не индицируются в решетке $\text{Ca}_y\text{La}_{1-y}\text{F}_{3-y}$, стрелками указаны направления смещений $\langle 301 \rangle$. Расстояния между сверхструктурными и несовместными рефлексами отвечают $\cong 1.9 \text{ \AA}^{-1}$.



(Продолжение рисунка).

творе на основе LaF_3 не превышает 3 mol.%, чему противоречит состав La_2CaF_8 [9]. Преципитаты в $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ имеют кубооктаэдрический габитус с преимущественным развитием граней $\{111\}$ (врезка 2), что не соответствует закономерностям огранки преципитатов в кубической матрице [10]. Их габитус отражает энергетику границы раздела преципитат/матрица, обусловленную характерными искажениями кубической решетки при упорядочении по типу CuAu. Размеры преципитатов также определяются их структурой [7], т.е., структура и морфология нанопреципитатов подчиняется закономерностям, выявленным для изолированных нанокристаллов. Структурирование отражает минимизацию поверхностной энергии, и это правило не зависит от того, является ли поверхность свободной границей кристалла или границей между двумя твердыми фазами.

Релаксация напряжений вокруг преципитатов в $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ вызывает двойникование. Двойники покрывают все поле зрения (врезка 1), что отражает высочайшую плотность преципитатов. Но на электронограммах от объемов $\approx 0.02 \mu\text{m}^3$ сверхструктурные рефлексы отсутствуют (врезка 3), и этому соответствует почти полное отсутствие

изображений преципитатов на снимках, которые в лучшем случае лишь угадываются (врезка 1). Дифракционные картины отражают порядок, осредненный по рассеивающему объему, и отсутствие проявлений преципитации может быть связано с антифазными доменами, возникновение которых обусловлено стохастическим характером процесса упорядочения. Однако доменная структура частиц с размерами < 20 nm означает рост поверхностной энергии и, на первый взгляд, противоречит самому принципу наноструктурирования, а следовательно, требует доказательств.

При отклонениях от точных проекций доменная структура ведет к возникновению сателлитов вблизи матричных рефлексов [8], что выявлено также для кубического $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ [11]. Однако сателлиты могут также отражать двойникование, и для однозначного доказательства доменного строения были изучены закономерности электронограммы преципитатов La_2CaF_8 с тригональной решеткой. Переход из домена в домен (при последовательном рассеянии на доменах) связан с фазовым сдвигом, зависящим от вектора смещения на междоменных границах. В упорядоченной фазе $\text{Ca}_y\text{La}_{1-y}\text{F}_{3-y}$ существуют границы со смещениями $\langle 101 \rangle$, и последовательная дифракция на разных доменах должна приводить к появлению рефлексов с нецелочисленными индексами (несовместных отражений) [8]. Для выявления доменов в преципитатах удобна проекция (11 $\bar{6}$), для которой $[1\bar{1}0]$ является направлением с рядами сверхструктурных отражений (врезка 5). Направления $\langle 101 \rangle$ проецируются на плоскости (11 $\bar{6}$) на направления $\langle 301 \rangle$. Поэтому несовместные рефлексы, обусловленные сдвигами вдоль $\langle 101 \rangle$, должны быть смещены относительно сверхструктурных рефлексов вдоль направлений $\langle 301 \rangle$ на расстояния, равные $|\mathbf{g}_{101}| \times \cos \sigma$, где σ — угол между направлениями $[301]$ и $[101]$, равный 24.8° . В $\text{Ca}_y\text{La}_{1-y}\text{F}_{3-y}$ возможны домены 3 типов, в которых Ca^{+2} и La^{+3} в катионной подрешетке чередуются как LaLaCa, LaCaLa и CaLaLa и вектора смещения на антифазных границах имеют два значения $\langle 101 \rangle$ и $\langle \bar{1}0\bar{1} \rangle$, и возникают два ряда несовместных отражений, расположенных параллельно и симметрично относительно $[1\bar{1}0]$ [8,12].

Степень порядка в $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ изменяется от практически полного беспорядка до почти идеального La_2CaF_8 , т.е. La_2CaF_8 — не соединение, а упорядоченное состояние в растворе CaF_2 — LaF_3 (как и упорядоченная фаза с кубической решеткой) [8,12]. Электронограмма 2,b содержит ряды несовместных отражений, расположенных по обе сторо-

ны и симметрично относительно $[1\bar{1}0]$. Несовместные отражения удалены от сверхструктурных вдоль $\langle 301 \rangle$ на $2.1 \text{ \AA}^{-1} \times \cos 24.8^\circ = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ (где $2.1 \text{ \AA}^{-1} \cong |\mathbf{g}_{101}|$). Электронограмма отвечает закономерностям предыдущего абзаца. La_2CaF_8 является не только упорядоченным, но также имеет антифазные домены. И упорядочение, и формирование антифазных доменов вписываются в представления о термодинамике нанокристаллитов. Упорядочение обеспечивает регулярность строения поверхности и соответственно минимизацию поверхностной энергии. Доменная структура обусловлена спонтанностью возникновения центров порядка. Энергия антифазных границ не велика и практически не влияет на диффузионный перенос из домена в домен. Поэтому в „обычных условиях“ этот перенос вызывает движение доменных границ, и „поедание“ одних доменов другими. Однако в нанокристаллах упругое взаимодействие антифазных границ с поверхностью может стабилизировать ранние стадии доменной структуры. Упорядочение, наличие антифазных доменов и степень порядка должны существенно влиять на функциональность наночастиц на основе растворов. Их необходимо включить в обязательный круг структурно-морфологических характеристик, контролируемых для этих наночастиц, особенно в связи с латентностью дифракционных проявлений упорядочения, связанной с наличием антифазных доменов.

Список литературы

- [1] *Bawendi M.G., Jensen K.F.* Inventory control. USA Patent N 6, 774, 361, 10.08.2004.
- [2] *Katao Kazuo.* // Clean Technologies and Environmental Policy. 2006. V. 8. N 4. P. 251–259.
- [3] *Zapol P., Curtiss L.A.* // J. of Computational and Theoretical Nanoscience. 2007. V. 4. N 2. P. 222–230.
- [4] *Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K.* // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. N 10. P. 1867–1872.
- [5] *Barnard A.S.* // J. of Computational and Theoretical Nanoscience. 2004. V. 1. N 3. P. 334–339.
- [6] *Barnard A.S., Yeredla R.R., Xu H.* // Nanotechnology. 2006. V. 17. N 6. P. 3039–3047.
- [7] *Максимов С.К., Максимов К.С.* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 626–631.
- [8] *Максимов С.К.* // Докл. РАН. 2007. Т. 416. № 1. С. 43–46.

- [9] *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona, 2000. 520 p.
- [10] *Onaka S.* // *Philos. Mag. Lett.* 2006. V. 86. P. 175–183.
- [11] *Максимов С.К., Эрреро П., Соболев Б.П.* // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. В. 23. С. 15–23.
- [12] *Максимов С.К., Максимов К.С.* // *Неорганические материалы.* 2008. Т. 44. № 8.