

Краткий конспект лекций.

«Нанотехнологии и наноматериалы»

(30 час.)

Модуль 1. Введение. История развития нанотехнологии. Приоритетные направления нанотехнологии. Основные научные термины и определения – 4 ч.

Лекция №1. Чему соответствует единица «нано». Что такое нанотехнология. Как возникла нанотехнология.

Приставка **нано-** (от греческого *NANNOΣ* - карлик, гном) вообще означает одну миллиардную (10^{-9}) чего-либо. Нанотехнология имеет дело с разнообразными структурами вещества, характерный размер которых - порядка миллиардных долей метра.

При наноструктурировании материалы могут получать новые свойства и необычные характеристики. В основе такого поведения лежит тот факт, что с каждым свойством вещества связана **характеристическая, или критическая длина**.

Если размеры трехмерной наноструктуры имеют порядок нанометра только в одном измерении, такая структура называется **квантовым колодецем**. Его электронная структура сильно отличается от таковой у образцов, имеющих нанометровые размеры по двум измерениям и называющихся **нанопроволоками**. **Квантовые точки имеют нанометровые размеры по всем трем измерениям**. Зависимость электронных свойств от размера приводит к существенным изменениям оптических характеристик нанобразцов и их колебательных свойств.

Таблица 1.1. Место наноразмерных объектов в окружающем нас мире.

Увеличение размеров ↑	10 м	Кит	
	1 м	Человек	
	10 см — 10 ⁻¹ м	Птичье гнездо	
	1 см — 10 ⁻² м	Таракан	
	1 мм — 10 ⁻³ м	Муравей; песчинка	
	100 мкм — 10 ⁻⁴ м	Толщина листа бумаги; яйцеклетка; крупная амеба	
	10 мкм — 10 ⁻⁵ м	Биоклетка; толщина человеческого волоса	
	1 мкм — 10 ⁻⁶ м	Эритроцит крови; кишечная палочка	
	100 нм — 10 ⁻⁷ м	Минимальный размер элементов БИС	
	10 нм — 10 ⁻⁸ м	Вирус; углеродная нанотрубка	
Уменьшение размеров ↓	1 нм — 10 ⁻⁹ м	Белковая молекула; диаметр спирали ДНК	
	1 Å — 10 ⁻¹⁰ м	Диаметр атома водорода	

Источники: Ежемесячное информационное издание Кэйланрэн (февраль, 2000 г.)

Таким образом, нанотехнология как бы объединяет все технические процессы, связанные непосредственно с атомами и молекулами. Именно поэтому она представляется весьма перспективной для получения новых конструкционных материалов, полупроводниковых приборов, устройств для записи информации и т. д., для применения в медицине биологии и многих других областях.

Нанотехнологию можно определить как набор технологий или методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами (т. е. методик

регулирования структуры и состава вещества) в масштабах от 1 до 100 нм. Использование характерных особенностей веществ на расстояниях порядка нанометров создает дополнительные, совершенно новые возможности для создания технологических приемов, связанных с электроникой, материаловедением, химией, механикой и многими другими областями науки. Получение новых материалов и развитие новых методик обещает, без преувеличения, произвести настоящую научно-техническую революцию в информационных технологиях, производстве конструкционных материалов, изготовлении фармацевтических препаратов, конструировании сверхточных устройств и т. д.

Классическим примером достижений нанотехнологий стала разработка сканирующих туннельных микроскопов (СТМ). Первый такой микроскоп был создан в лаборатории фирмы ИВМ Бихи и Роллером для исследования особенностей и неоднородностей поверхности монокристаллов кремния.

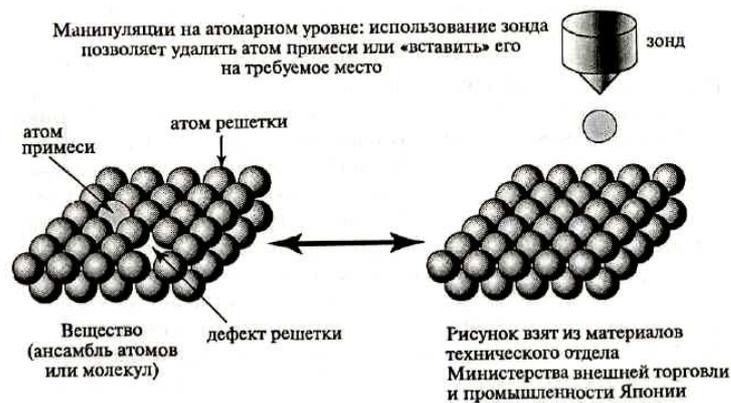


Рис.1.2. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)

Пример обработки вещества при помощи сканирующего туннельного микроскопа. На фотографии изображены самые маленькие буквы на свете (надпись из 35 атомов ксенона образует название фирмы IBM)

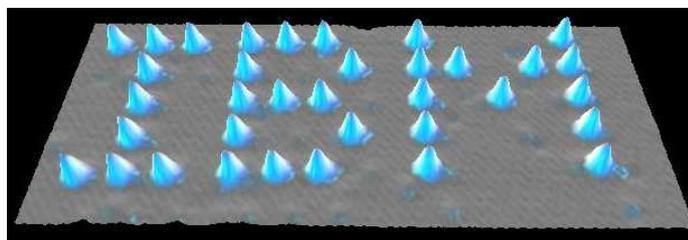


Рис.1.3. Возможности нанотехнологии при манипуляции на уровне атомов



Рис. 1.4. Прогноз экономических и социальных последствий внедрения нанотехнологий.

Лекция №2. Развитие нанотехнологий. Приоритетные направления нанотехнологии. Разновидности наноматериалов: консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры, катализаторы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры. Наночастицы (нанопорошки). Наука о малоразмерных объектах (nanoscience).

Широкий интерес к нанообъектам, обусловлен по крайней мере, тремя обстоятельствами.

Во-первых, методы нанотехнологии позволяют получить принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превосходящими их современный уровень, что весьма важно для интенсивного развития многих областей техники, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды, обороны и т.д.

Во-вторых, нанотехнология оказалась весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, медицины, технологии, наук о Земле, компьютерной техники, экономики, социологии и др.

В-третьих, решение проблем нанотехнологии выявило много пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях, что опять-таки способствовало концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

Во многих странах (США, Объединенная Европа, Япония, Россия, Китай, Казахстан приняты национальные программы, предусматривающие интенсивное развитие нанотехнологических исследований и разработок. Большое внимание уделяется и подготовке кадров.

Можно ли создать сверхлегкие и сверхпрочные материалы?

На самом деле основа для таких материалов уже создана. Ученые обнаружили, что в определенных условиях (например, длительный нагрев и т. д.) атомы углерода переходят в новое фазовое состояние - углеродные нанотрубки. Тонкие нити участков таких образований легко наблюдаются в электронном микроскопе. Углеродные нанотрубки не только намного легче и прочнее металлов, но и обладают полупроводниковыми характеристиками, которые сейчас интересуют исследователей всех стран.

Можно ли сконструировать крошечные запоминающие устройства с огромным объемом памяти?

Хорошо известно, что повышение быстродействия компьютеров обусловлено уменьшением размеров элементов электрических цепей, обеспечивающих прохождение и переработку поступающих сигналов. Однако размеры электронных сетей и линий нельзя уменьшать до бесконечности, поскольку уже при существующем уровне миниатюризации начинаются новые физические явления (квантово-механические эффекты). Ученые давно думают над тем, как использовать эти эффекты для создания новых устройств и приборов.

Далее перечислены лишь некоторые из приоритетных направлений нанотехнологии, разрабатывающих новые перспективные методы, материалы и устройства:

- ***молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов;***
- ***нанопроцессоры с низким уровнем энергопотребления и существенно более высокой производительностью;***
- ***небольшие по размеру запоминающие устройства с огромным (мультитерабитным) объемом памяти;***
- ***новые лекарственные препараты и методы их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и их адресной доставки);***
- ***новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.***

Среди наноматериалов можно выделить несколько основных разновидностей: ***консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры, катализаторы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры.***

К консолидированным наноматериалам относят компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы могут быть как в изолированном, так и частично в консолидированном состоянии, образуя также гибридные (смешанные) материалы.

Фуллерены и тубулярные наноструктуры стали предметом многочисленных исследований, начиная с 1985 г., когда была идентифицирована новая аллотропная форма углерода - кластеры C_{60} и C_{70} , названные фуллеренами (работы нобелевских лауреатов Н.Крото, Р.Керлу и Р.Смолли), и особенно с 1991 г., когда японский ученый С.Ишима обнаружил углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита. Отметим, что объекты типа фуллеренов и нанотрубок наблюдались и ранее.

Нанопористые материалы характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм. **Катализаторы** - нанообъектов. также один из примеров давно исследуемых и широко применяемых нанообъектов.

Супрамолекулярные структуры - это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) химических связей между молекулами и их ансамблями.

Особо следует сказать о некоторых терминологических особенностях. Большое распространение получили такие термины с приставкой «нано», как «нанотехнология», «нанoeлектроника», «нанохимия». В американской литературе понятие «нанотехнология» принято определять как умение целенаправленно создавать и использовать материалы, устройства и системы, структурные элементы которых имеют размер приблизительно 1 - 100 нм.

Наука о малоразмерных объектах (nanoscience) – это совокупность знаний о свойствах веществ и явлений в нанометровом масштабе. **Наночастицы (нанопорошки)** – это малоразмерные твердые вещества, геометрический размер которых изменяется от десятых долей до 100 нм. Понятия «наночастицы» и «нанопорошки» во многом перекрываются, но, конечно, следует иметь в виду возможный изолированный характер первых и обязательно совокупный вид последних (порошок - это совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых частиц небольших размеров (от 0,001 до 10^3 мкм)). Считается, что наночастицы с уменьшением размера переходят в **кластеры**, содержащие от 10 до нескольких тысяч атомов (по разным данным, примерно до 2000 - 10 000). Полагают также, что для кластеров, в отличие от кристаллических частиц, характерна потеря трансляционной симметрии, К наночастицам сейчас относят и полупроводниковые квантовые точки, и полимерные дендримеры.

В нашем курсе лекций основное внимание будет уделено консолидированным наноматериалам. Именно для этих объектов к настоящему времени получена обширная и довольно систематизированная информация. Сведения о других разновидностях наноматериалов, включая наночастицы и нанопорошки, исчерпываются преимущественно данными о синтезе и химических и физических характеристиках (см., например, поэтому они будут изложены в ограниченном объеме (термины «нанопорошки» и «ультрадисперсные порошки» далее будут использоваться как синонимы).

Лекция № 3. Естественные границы развития существующей микроэлектроники. Квантовые ямы, проволоки и точки.

В 1990 году началась реализация огромного международного проекта по определению последовательности укладки около 3 миллиардов нуклеотидных остатков в записи генетической информации (проект «Геном Человека»), ставшего ярким прорывом

в биологии и медицине. Этот проект одновременно является исключительно важным для развития нанотехнологий, поскольку открывает новые огромные возможности в информационных технологиях, позволяя понять, а затем и использовать принципы обработки информации в живой природе (биоинформатика). Можно даже сказать, что до 1990 года информационная технология (ИТ) была всего лишь составной частью или «ветвью» электроники, а после 1990 года от нее отросла (как от ветви настоящего дерева) независимая отдельная веточка, которую можно назвать биоинформационной технологией.

Таблица 3.1. Краткая хронология основных достижений в рассматриваемой области

(по данным Института «Хитати Сокэн»)

год	Г	Существенные достижения в области нанотехнологий
928	1	Предложена принципиальная схема устройства сканирующего оптического микроскопа ближнего поля
932	1	Создание первого просвечивающего электронного микроскопа
938	1	Создание первого сканирующего электронного микроскопа
959	1	Ричард Ф. Фейнман (США) выдвинул идею создания веществ и объектов методом поштучной «атомарной» сборки
972	1	Создано реальное устройство, работающее по принципу микроскопа ближнего поля
975	1	Теоретически рассмотрена возможность существования так называемых квантовых линий и квантовых точек
981	1	Создание сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)
985	1	Создание первого полевого транзистора с высокой подвижностью носителей (НЕМТ) Химики синтезировали первые фуллерены
986	1	Эрик К. Дрекслер (США) выдвинул концепцию создания «молекулярных машин» Создание атомно-силового микроскопа (АСМ)
991	1	В Японии началась реализация государственной программы по развитию техники манипулирования атомами и молекулами (проект «Атомная Технология»)
998	1	Изготовлен элемент памяти электронного запоминающего устройства (с объемом памяти 128 мегабит), работающий при комнатной температуре.
000	2	США приступили к реализации программы исследований, названной Национальной Нанотехнологической Инициативой(ННИ)

Проект «Геном Человека» был завершен в 2000 году и позволил ученым прочитать генетическую информацию, связанную с человеческим организмом, что уже привело к созданию новых лекарств по новым принципам и на новой основе (геномика). Следующим естественным этапом стало развитие новых отраслей фармацевтической промышленности и создание новых производственных процессов и мощностей, а также расширение сферы всего бизнеса и деловой активности в этой обширной отрасли.

Квантовые ямы, проволоки и точки

Свойства больших (объемных, макроскопических) образцов материалов в большинстве случаев описываются законами классической физики. Метрическая размерность таких объектов (систем) составляет 3D. При плавном уменьшении размеров образца от больших (макроскопических) значений, например, метра или сантиметра, до очень

маленьких, свойства сначала остаются неизменными, затем начинают медленно меняться, а при размерах менее 100 нм могут измениться радикально.

Квантовая яма (КЯ) – quantum wells (QW)

Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то получившаяся структура называется **квантовой ямой**, а метрическая размерность такого объекта – 2D.

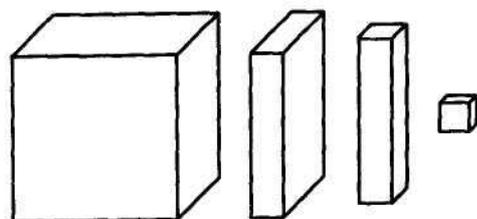
Квантовая проволока (КП) – quantum wires (QWr)

Если образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют **квантовой проволокой** с метрической размерностью 1D.

Квантовая точка (КТ) – quantum dots (QD)

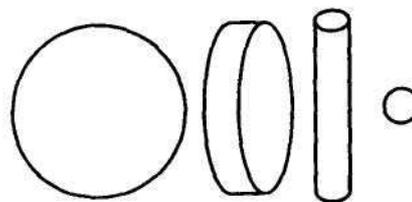
Предельный случай этого процесса уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется **квантовой точкой** – 0D-мерный объект.

Эпитет «квантовый» в названиях этих трех типов наноструктур используют потому, что в области ультрамалых масштабов возникает изменение свойств квантовомеханической природы. Рис. 3.1 иллюстрирует этот процесс уменьшения размеров для прямоугольной геометрии. На рис. 3.2 показан тот же процесс для криволинейной геометрии. Другими словами, появляется влияние размерности на свойства образца в случаях, когда одно, два или все три измерения малы. Особенно интересным является воздействие таких изменений на электронные свойства.



Объем Яма Проволока Точка

Рис. 3.1. Последовательность прямоугольных наноструктур



Объем Яма Проволока Точка

Рис. 3.2. Последовательность круглых наноструктур

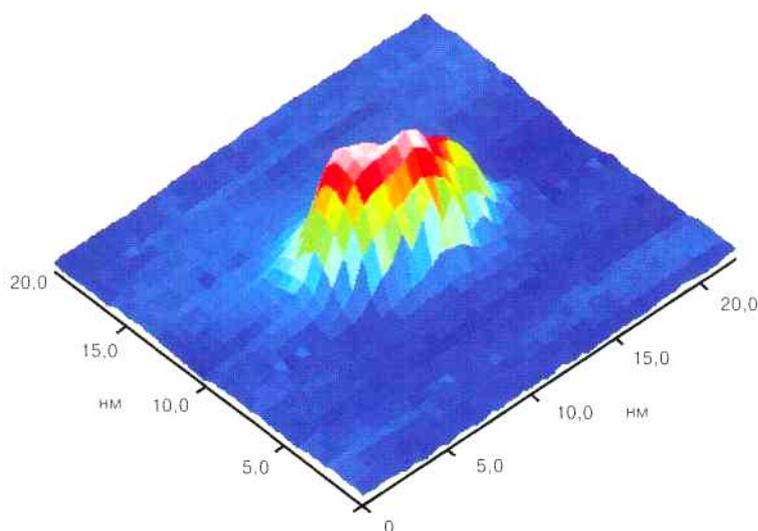


Рис. 3.3. Трехмерное изображение одной КТ Ge на подложке Si,

полученное с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ)

Лекция № 4. Создание нанообъектов по принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх». Фантастические возможности нанотехнологии. Основные научные термины и определения (наноматериалы, нанотехнология, нанодиагностика, наносистемотехника). Фундаментальные проблемы индустрии наносистем.

В этом разделе кратко рассмотрим одну из основных концепций, играющую важнейшую роль для развития нанотехнологии вообще. Речь идет о двух принципиально разных подходах к обработке вещества и созданию планируемых изделий. Эти подходы принято условно называть технологиями «сверху - вниз» и «снизу - вверх» (рис. 4.1).

Подход «сверху - вниз» основан на уменьшении размеров физических тел механической или иной обработкой, вплоть до получения объектов с ультрамикроскопическими, нанометровыми параметрами.

Идея технологии «снизу - вверх» заключается в том, что сборка создаваемой «конструкции» осуществляется непосредственно из элементов «низшего порядка» (атомов, молекул, структурных фрагментов биологических клеток и т. п.), располагаемых в требуемом порядке. Этот подход можно считать «обратным» по отношению к привычному методу миниатюризации «сверху - вниз», когда мы просто уменьшаем размеры деталей.

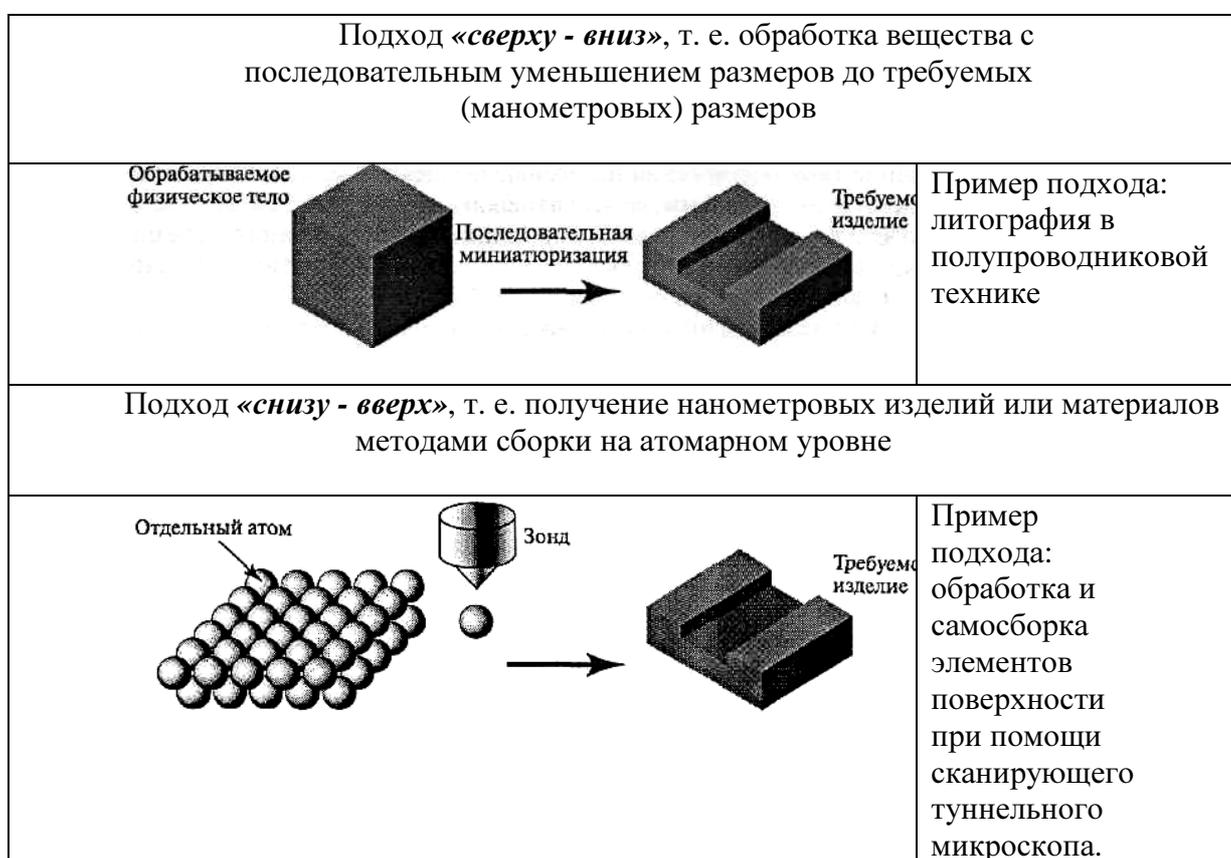


Рис. 4.1. Два главных нанотехнологических принципа обработки материалов

В основе системы знаний об объекте исследований безусловно лежит анализ его вещественно-материального базиса, структурного упорядочения и устойчивости, пространственно-временной организации, а также количественное и качественное проявление традиционных и ранее неизвестных свойств в зависимости от условий синтеза и функционирования.

Наиболее характерными проявлениями «наномира», даже по сравнению с традиционными объектами с микроскопическими характеристическими размерами, следует признать:

- появление нетрадиционных видов симметрии и особых видов сопряжения границ раздела, конформаций с динамически перестраиваемой структурой;
- доминирование над процессами искусственного упорядочения явлений самоупорядочения и самоорганизации, отражающих проявление эффектов матричного копирования и особенностей синтеза в условиях, далеких от равновесных;
- высокая «полевая» (электрическая, магнитная) активность и «каталитическая» (химическая) избирательность поверхности ансамблей на основе наночастиц, включая интегрированные композиции неорганической и органической природы;
- особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда и конформационных изменений, отличающихся низким энергопотреблением, высокой скоростью и носящих признаки кооперативного синергетического процесса.

Можно предположить, что причинами появления вышеуказанных особенностей в условиях «наномира» являются:

- изменение отношения вклада в различные процессы поверхности частицы по отношению к объему при переходе к наноразмерным системам;
- энергетическая, полевая и «вещественная» неравновесность поверхности, охватывающая значительные объемы наночастиц;
- усиление роли различных видов размерных эффектов из-за значительной площади границ раздела в условиях наноконпозиций;
- проявление в условиях больших коллективов энергетически активных наночастиц нетрадиционных механизмов упорядочения, переноса энергии и заряда;
- малые характеристические размеры частиц и особый характер их упорядочения, обеспечивающие энергетическую и пространственную доступность транспорта заряда, энергии и конформационных изменений.

Наносистема – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация которых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, проявляющихся в виде квантово-размерных, синергетически-кооперативных, «гигантских» эффектов и других явлений и процессов, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

Наноматериалы – вещества и композиции веществ, представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную или неупорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и (или) химического взаимодействий при кооперации наноразмерных элементов, обеспечивающих возникновение у материалов и систем совокупности ранее неизвестных механических, химических, электрофизических, оптических, теплофизических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

Нанотехнология – совокупность методов и способов синтеза, сборки, структуро- и формообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов, включая систему знаний, навыков, умений, аппаратурное, материаловедческое, метрологическое, информационное обеспечение процессов и технологических операций, направленных на создание материалов и систем с новыми свойствами, обусловленными проявлением наномасштабных факторов.

Нанодиагностика – совокупность специализированных методов исследований, направленных на изучение, структурных, морфолого-топологических, механических, электрофизических, оптических, биологических характеристик наноматериалов и

наносистем, анализ нанокolicеств вещества, измерение метрических параметров с наноточностью.

Наносистемотехника – совокупность методов моделирования, проектирования и конструирования изделий различного функционального назначения, в том числе наноматериалов, микро- и наносистем с широким использованием квантово-размерных, кооперативно-синергетических, гигантских эффектов и других явлений и процессов, проявляющихся в условиях материальных объектов с нанометрическими характеристическими размерами элементов.

Модуль 2. Нанотехнологии «сверху – вниз» - 2 ч.

Лекция № 5. Формирование твердотельных нанокластеров. Твердотельные химические реакции.

Можно выделить следующие основные способы получения нанокластеров и основанных на их основе наноструктур:

- 1) твердотельные химические реакции, в частности реакции термического разложения солей металлов и комплексов металлов;**
- 2) механохимический синтез;**
- 3) детонационный синтез и электровзрыв;**
- 4) наноструктурирование под действием давления со сдвигом;**
- 5) кристаллизация аморфных сплавов и выделение наночастиц;**
- 6) компактирование и консолидация кластеров с образованием наноструктур.**

Реакции термического разложения соединений металлов приводят к созданию активного атомного фона, на котором происходит нуклеация атомов и образование зародышей новой фазы в виде нанокластеров. При этом в принципе возможно зарождение зародышей нанокластеров вещества, включающих несколько единиц или десятков атомов новой фазы или достаточное накопление атомов одной или нескольких фаз, что затем сопровождается спонтанным, термодинамически выгодным распадом вещества на несколько наночастиц (спинодальный распад). Последний способ образования нанокластеров должен включать многостадийные, бифуркационные процессы, которые могут привести к образованию выделенных, наиболее устойчивых размеров нанокластеров с магическими числами атомов в нанокластерах. Для изучения процессов образования нанокластеров эффективен первый подход - нуклеация нанокластеров в процессе образования активной среды при химической реакции.

Процесс образования наноструктуры проходит две основные стадии:

- 1) сначала образуется наносистема из слабо взаимодействующих кластеров (эта стадия начинается с зарождения кластеров и заканчивается началом их спекания),
- 2) затем образуется наносистема из сильно взаимодействующих кластеров (эта стадия начинается со спекания кластеров).

Возникновение сильных межкластерных взаимодействий сопровождается появлением значительных межфазных напряжений. Эти напряжения генерируются образовавшейся за счет поверхностного натяжения промежуточной шейкой (областью соприкосновения кластеров) и могут создавать давления до $1 \div 10$ ГПа.

Избыточное давление развивается также за счет наличия дефектов и дислокаций на межфазных границах и для кластеров с размером 10 нм достигает величин ~ 1 ГПа. Напряжение и давление, развиваемое в системе сильно взаимодействующих нанокластеров, являются важными факторами, обуславливающими формирование наноструктуры и ее свойства.

Термическое разложение оксалатов, цитратов и формиатов железа, кобальта, никеля, меди при температуре $200 \div 260^\circ\text{C}$ в вакууме или инертной атмосфере приводит к получению кластеров металлов с размерами $100 \div 300$ нм.

Нанокластеры карбидов и нитридов кремния можно синтезировать с помощью высокотемпературного пиролиза при 1300°C полисилазанов, поликарбосиланов и поликарбосилаканов.

Нанокластеры боридов переходных металлов получают пиролизом борогидридов при более низких температурах 300 ÷ 400°C, иногда с помощью лазерного воздействия на $Zr(BH_4)_4$.

Более сложные и менее предсказуемые, в смысле размеров образуемых кластеров, превращения происходят во время химических реакций с участием твердотельных и газовых компонентов. Так, нанокластеры нитрида алюминия с размером 8 нм получают при пиролизе полиамидимида алюминия с участием аммиака при 600°C.

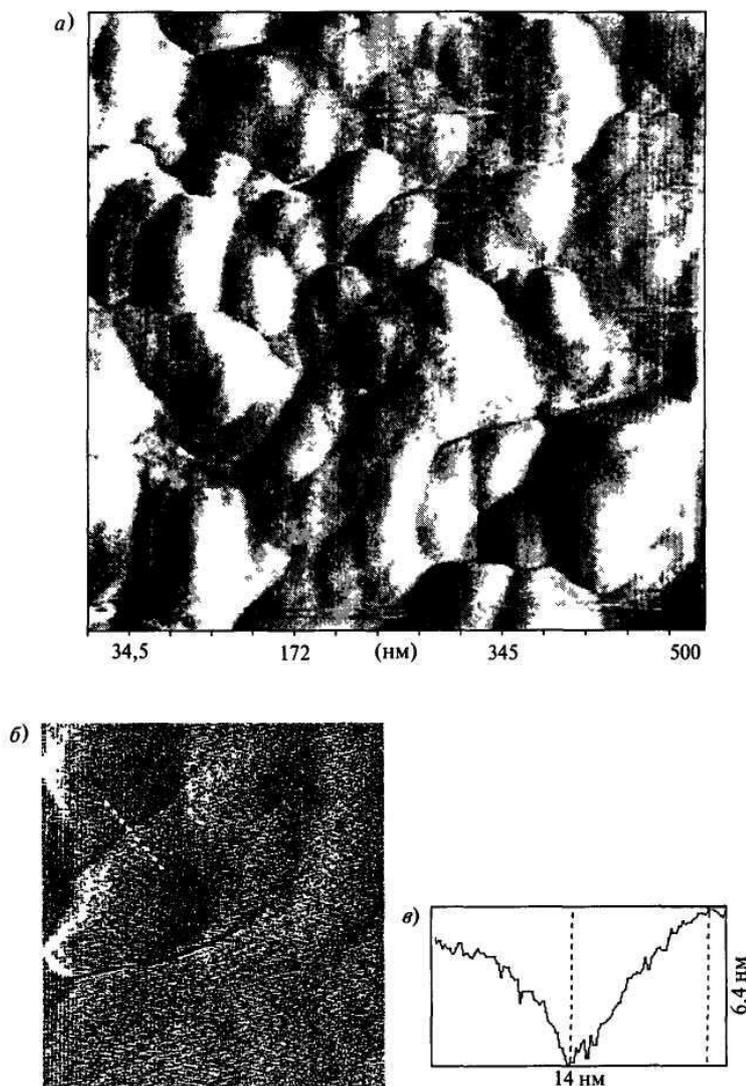


Рис. 5.1. АСМ изображения нанокластерной системы, образованной из сильно взаимодействующих кластеров с разрешением 500 (а) и 150 нм (б) и рельеф поверхности (в) вдоль штриховой линии, изображенной в левой части рис. 3 5 (б) Длина линии – 14 нм, максимальная глубина рельефа - 6,4 нм

На снимке отчетливо видны взаимодействующие, спекающиеся кластеры, размер которых изменяется от 20 до 50 нм.

Лекция № 6. Механохимические превращения. Ударно-волновой синтез. Наноструктурирование под действием давления со сдвигом. Наноструктурирование путем кристаллизации аморфных структур. Компактирование (консолидация) нанокластеров

6.1. Механохимические превращения

Механохимия очень эффективный способ получения и формирования нанокластеров и наносистем, осуществляемый обычно с помощью шаровых или планетарных мельниц. Наблюдаемые механохимические реакции приводят к возникновению новых соединений,

появление которых совершенно невозможно в реакциях, стимулированных, например, температурным фактором. Механическое воздействие в области контактов вещества с инициаторами, например металлическими шарами, приводит к возникновению напряжений на поверхности контактов. Последующая релаксация, которая ведет к снятию этих напряжений и уменьшению свободной энергии, может сопровождаться выделением тепла, образованием новой поверхности, зарождением дефектов и, наконец, прохождением химических реакций. Направление релаксации энергии зависит от структуры исходного вещества, условий механохимической обработки (мощности установки, соотношения между давлением и сдвигом), размеров и формы кластера. Увеличение мощности обработки и времени воздействия приводит к переходу от пути релаксации в виде теплового канала к пластической деформации, а затем к химической реакции.

6.2 Ударно-волновой синтез

Действие ударной волны создает условия для синтеза продуктов и для их диспергирования. Однако в отличие от медленного механохимического синтеза происходящие процессы очень быстры и могут рассматриваться в адиабатическом режиме, что приводит к эффективному использованию энергии. С помощью ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении во взрыве до нескольких десятков ГПа получают нанокластеры алмаза со средним размером 4 нм. Размер нанокристаллического алмаза зависит не только от давления, развиваемого в ударной волне, но и от времени прохождения ударной волны. Получаемые с помощью графито-металлической смеси наноалмазы могут образовывать микронные кристаллиты, содержащие более мелкие нанокластеры алмаза. Так, при длительности ударной волны $10 \div 20$ мкс и давлении $20 \div 40$ ГПа получались как одиночные алмазные нанокластеры 50 нм, так и агломераты размером 5 мкм и более, состоящие из алмазных кластеров $1 \div 4$ нм и $10 \div 60$ нм.

6.3. Наноструктурирование под действием давления со сдвигом

Для достижения больших пластических деформаций используются обычно сдвиг (кручение) под действием гидростатического давления, равноканальное угловое прессование, прокатка и ковка материала. Подобные деформации ведут к наноструктурированию вещества. В отличие от ударного воздействия мельниц при механохимической обработке или взрывной волны здесь происходит сравнительно медленное накопление напряжений, вызывающих дробление вещества и генерацию большого количества дефектов (точечных дефектов, дислокаций и т.д.). Релаксация напряжений также происходит медленнее, кроме того, в этом методе применяются приемы для сохранения напряжений и дефектов с помощью введения различных композиционных добавок, которые или изначально обладали отличной твердостью или удельным объемом, или изменяют его под действием давления со сдвигом в результате, например, полимеризации.

6.4. Наноструктурирование путем кристаллизации аморфных структур

Нанокластеры и нанокристаллическая структура могут быть получены путем кристаллизации аморфных сплавов или нестехиометрических метастабильных материалов с высоким содержанием дефектов. Здесь мы опять возвращаемся к проблеме образования нанокластеров либо путем флуктуационного зарождения зародышей нанокристаллов с последующим их ростом, либо к спинодальному распаду термодинамически нестабильной системы на кластеры фазы, позволяющей понизить свободную энергию. Если для образования нанокластеров с помощью реакции термического разложения соединений характерен, согласно эксперименту, первый путь, то для образования нанокристаллов из аморфного вещества, вероятно, реализуются оба пути. Для получения нанокристаллической структуры аморфные сплавы подвергаются температурному отжигу. Для создания нанокристаллической структуры по первому пути, согласно всем существующим теориям нуклеации, отжиг должен проходить так, чтобы возникло

наибольшее число центров кристаллизации и скорость увеличения размеров нанокластеров должна быть низкой. Этого можно достичь предварительной прокаткой перед отжигом аморфного сплава Fe–Cu–Nb–Si–B, что позволяет получить размер кристаллитов до $4 \div 5$ нм. Уменьшение размера нанокристаллитов вследствие предварительной деформационной обработки обусловлено образованием в аморфной матрице дополнительных центров кристаллизации.

В то же время быстрая кристаллизация ведет к формированию крупных кристаллитов, например, на аморфной ленте $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$.

Представляет большой практический интерес кристаллизация аморфных сплавов Al–Cr–Ce–M (M = Fe, Co, Ni, Cu), которая приводит к образованию нанокластеров икосаэдрической структуры с размерами $5 \div 12$ нм.

На рис. 6.1 показана структура быстро затвердевающего сплава $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$, включающая нанокристаллиты икосаэдрической структуры.

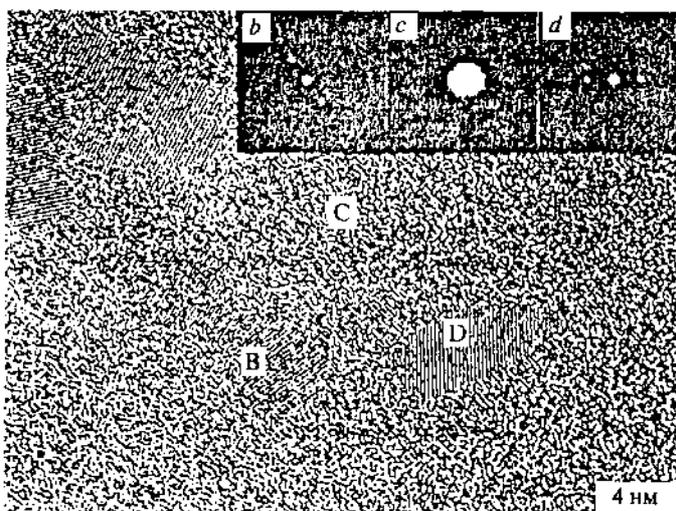


Рис. 6.1. Микрофотография сплава $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$.

Аморфная матрица С включает кластеры В, D и т.д. со средним размером $5 \div 10$ нм;
b, c, d – дифрактограммы с участков 1 нм, отмеченные окружностями в областях В, С и D соответственно

6.5. Компактирование (консолидация) нанокластеров

Компактирование (консолидация) газофазных, коллоидных, молекулярных и твердотельных кластеров с помощью прессования и последующего высокотемпературного спекания приводит к образованию наноструктур. Это открывает широкий выход для создания новых наноматериалов и нанотехнологий.

В этом подходе создания нанокластеров и наноматериалов можно выделить следующие направления:

- 1) синтез нанофазных керамических и композиционных изделий с регулирующими размерами нанокластеров и их характеристик;
- 2) синтез наноструктурных твердых сплавов для создания высококачественных режущих инструментов, обладающих повышенной износостойкостью и ударной вязкостью;
- 3) синтез уникальных магнитомягких и магнитотвердых наноматериалов для запоминающих устройств, информационной техники и т. д.;
- 4) создание технологий крупнотоннажных коммерческих производств нанопорошков и наноструктурных компактных материалов.

Модуль 3. Основы нанотехнологии консолидированных материалов – 4 ч.

Лекция № 7. Порошковые технологии. Конденсационный метод (метод Глейтера). Высокоэнергетическое измельчение. Механохимический синтез. Плазмохимический синтез. Синтез в условиях ультразвукового воздействия. Электрический взрыв проволок. Методы консолидации. Электроразрядное спекание. Интенсивная пластическая деформация (кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование).

7.1. Порошковые технологии. Общеизвестны ресурсо- и энергосберегающие, а также высокоэкологичные особенности порошковых технологий, что делает их весьма распространенными в современном производстве. Под **порошком** понимают совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел (или их агрегатов) небольших размеров – от нескольких нанометров до тысячи микрон. Применительно к изготовлению наноматериалов в качестве исходного сырья используют ультрадисперсные порошки, т.е. частицы размером не более 100 нм, а также более крупные порошки, полученные в условиях интенсивного измельчения и состоящие из мелких кристаллитов размером, подобным указанным выше.

Последующие операции порошковой технологии – **прессование, спекание, горячее прессование** и т. п. – призваны обеспечить получение образца (изделия) заданных форм и размеров с соответствующей структурой и свойствами. Совокупность этих операций часто называют **консолидацией**.

7.1.1. Конденсационный метод. Этот метод известен давно и в теоретическом плане изучен в наибольшей степени. Различают **гомогенное и гетерогенное зарождение зародышей (кластеров)**. В первом случае зародыш возникает **флуктуационно**. В общем случае работа A , затрачиваемая на образование зародыша, представляет собой алгебраическую сумму работы, необходимой для образования поверхности A_s , и работы по образованию объема A_v . Соотношение этих двух величин A_s и A_v имеет весьма существенное значение для процесса зарождения.

7.1.2. Высокоэнергетическое измельчение. Механохимический синтез. Измельчение – это типичный пример технологий типа «сверху – вниз». Измельчение в мельницах, дезинтеграторах, атриторах и других диспергирующих установках происходит за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий. На рис. 7.1 показаны схема атритора, в котором за счет вращения измельчаемой шихты и шаров совмещаются ударное и истирающее воздействия, и схема вибрационной мельницы, конструкция которой обеспечивает высокую скорость движения шаров и частоту ударов.

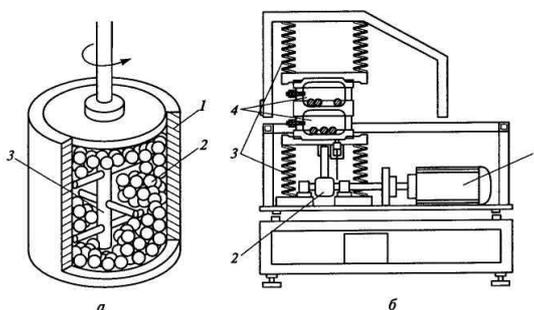


Рис. 7.1. Схема установок для измельчения:

а – атритор (1 – корпус, 2 – шары, 3 – вращающаяся крыльчатка); *б* – вибрационная мельница (1 – двигатель, 2 – вибратор, 3 – пружины, 4 – барабаны с шарами и измельчаемой шихтой)

7.1.3. Плазмохимический синтез. Синтез в низкотемпературной плазме осуществляют при высоких температурах (до 6000 – 8000 K), что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакций и конденсационных процессов.

Используются как дуговые плазмотроны, так и высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы. Дуговые аппараты более производительны и доступны, однако СВЧ-установки обеспечивают получение более тонких и более чистых порошков. Схема такой установки приведена на рис. 7.2.

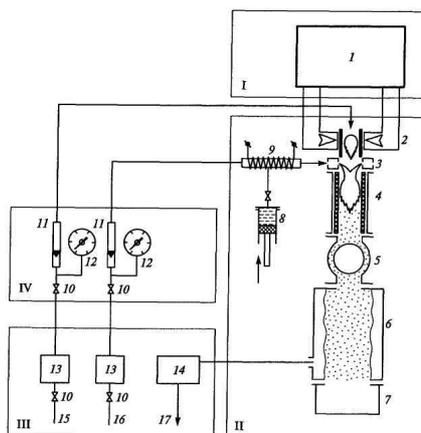


Рис. 7.2. Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза: I – силовое оборудование (1 – микроволновый генератор); II – основное технологическое оборудование (2 – плазмотрон, 3 – устройство ввода реагентов, 4 – реактор, 5 – теплообменник, 6 – фильтр, 7 – сборник порошка, 8 – дозатор реагентов, 9 – испаритель); III, IV — соответственно вспомогательное технологическое оборудование и блок управления (10 – вентили, 11 – ротаметры, 12 – манометры, 13 – система очистки газов, 14 – скруббер, 15 – ввод плазмообразующего газа, 16 – ввод газа-носителя, 17 – вывод газов)

7.1.4. Синтез в условиях ультразвукового воздействия. Этот метод известен как сонохимический синтез, в основе которого лежит эффект кавитации микроскопических пузырьков. При кавитации, как известно, в малом объеме развиваются аномально высокое давление (до $50 - 100 \text{ МН/м}^2$) и высокая температура (до 3000 K и выше), а также достигаются огромные скорости нагрева и охлаждения (до 10^{10} K/с). В условиях кавитации пузырек становится как бы нанореактором. С использованием экстремальных условий внутри кавитационных пузырьков получено много нанокристаллических (аморфных) металлов, сплавов и тугоплавких соединений (например, наночастицы Fe, Ni и Co и их сплавов из карбониллов, коллоиды золота и меди, наноксид Zr и др.).

7.1.5. Электрический взрыв проволочек. Уже давно было замечено, что при пропускании через относительно тонкие проволочки импульсов тока плотностью $10^4 - 10^6 \text{ А/мм}^2$ происходит взрывное испарение металла с конденсацией его паров в виде частиц различной дисперсности. В зависимости от окружающей среды может происходить образование металлических частиц (инертные среды) или оксидных (нитридных) порошков (окислительные или азотные среды).

7.2. Методы консолидации. Практически все известные в порошковой технологии методы: прессование и спекание, различные варианты горячего прессования, горячее экструдирование и т.д. – применимы и к ультрадисперсным порошкам. В специальных установках, несмотря на использование довольно высоких давлений прессования (до $2 - 5 \text{ ГПа}$) даже в вакуумных условиях и при небольшой высоте образцов (до 1 мм), удается получить образцы пористостью не менее $10 - 15 \%$. Для ультрадисперсных порошков характерна низкая уплотняемость при прессовании в силу значительного влияния трения между частицами. В технологии прессования нанопорошков при комнатных температурах эффективно применение ультразвуковых колебаний, которые уменьшают упругое последствие после снятия нагрузки при прессовании и несколько повышают относительную плотность спрессованных изделий, расширяя возможности их изготовления в виде втулок и других форм.

7.3. Интенсивная пластическая деформация.

Формирование наноструктуры массивных металлических образцов может быть осуществлено методом интенсивной пластической деформации. За счет больших деформаций, достигаемых кручением при квазигидростатическом высоком давлении, **равноканальным угловым прессованием** и использованием других способов, образуется фрагментированная и разориентированная структура (рис.7.3).

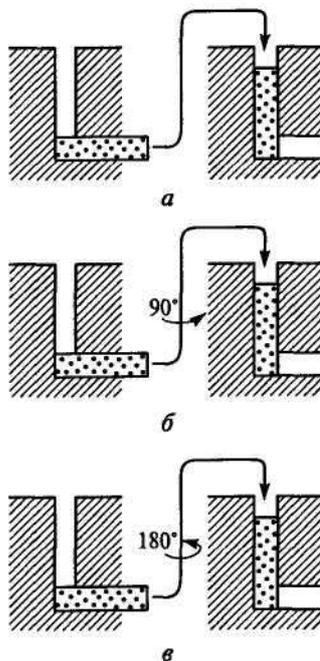


Рис. 7.3.

Варианты равноканального углового прессования:

а – неизменная ориентация заготовки;

б – поворот заготовки на 90° ;

в – поворот заготовки на 180°

Схемы интенсивной пластической деформации могут быть использованы также для прессования металлических порошков. Металлические многослойные нанокомпозиты типа Cu – Nb и Cu – Ag изготавливаются многоступенчатой обработкой давлением (холодное волочение с экструзией, горячая прокатка или экструзия с последующими операциями холодной прокатки и др.). Толщина волокон или слоев в нанокомпозитах Cu – Nb может составлять 10 – 100 нм.

Лекция №8. Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния. Технология наноструктурированных пленок и покрытий: термическое испарение, ионное осаждение, осаждение из газовой фазы, импульсное электроосаждение, газотермическое напыление, термическое разложение.

Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния.

Методы получения аморфных материалов весьма разнообразны и хорошо разработаны в разных вариантах: конденсация из газовой фазы, закалка из жидкого состояния, ионная имплантация, высокоэнергетическое измельчение и др. Если аморфные материалы подвергать контролируемому рекристаллизационному отжигу, управляя процессами зарождения и роста кристаллитов, то можно получить наноматериалы с кристаллитами небольшого размера (около 10 – 20 нм и менее) и практически беспористые.

Следует также иметь в виду, что в зависимости от условий закалки из жидкого состояния можно выделить три типа наноструктур:

1) *полная кристаллизация непосредственно в процессе закалки из расплава и образование одно- или многофазной как обычной поликристаллической структуры, так и наноструктуры;*

2) *кристаллизация в процессе закалки из расплава протекает не полностью и*

образуется аморфно-кристаллическая структура;

3) закалка из расплава приводит к образованию аморфного состояния, которое трансформируется в наноструктуру только при последующей термической обработке.

Технология пленок и покрытий.

Эти методы весьма универсальны в отношении состава наноматериалов, которые могут быть изготовлены практически в беспористом состоянии в широком диапазоне размеров зерен, начиная от 1 – 2 нм и более. Единственное ограничение – это толщина пленок и покрытий – от нескольких долей микрона до сотен микрон. Используются как физические методы осаждения (*Physical Vapor Deposition (PVD)*), так и химические методы (*Chemical Vapor Deposition (CVD)*), а также электроосаждение и некоторые другие приемы. Разделение методов осаждения на физические и химические условно, поскольку, например, многие физические приемы включают химические реакции, а химические методы стимулируются физическими воздействиями.

В табл. 8.1 приведены основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов).

Таблица 8.1. Основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений

Метод	Вариант метода	Соединение
<i>Физические методы</i>		
Термическое испарение	Активированное реактивное испарение	Нитриды и карбиды
	Электронно-лучевой нагрев	Бориды и карбиды
	Лазерная обработка	Нитриды и карбиды
Ионное осаждение	Ионно-дуговое распыление	Нитриды и карбиды
	Магнетронное распыление	Нитриды, карбиды, бориды
	Ионно-лучевая обработка; имплантация	Нитриды и бориды
<i>Химические методы</i>		
Осаждение из газовой фазы	Плазмосопроводяемые и плазмоактивируемые CVD-процессы	Нитриды, карбиды, бориды
	Электронный циклотронный резонанс	То же
Термическое разложение	Газообразные и конденсированные прекурсоры	Нитриды и бориды

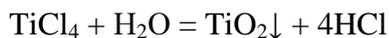
Лекция №9. Основы нанотехнологии полупроводниковых материалов. Молекулярно-лучевая эпитаксия. Механизмы роста нанопленок по Фольмеру-Веберу, Франку-Ван дер Мерве, Крастанову-Странскому. Методы CVD и PCVD. Технология получения полупроводниковых квантовых точек.

Основы нанотехнологии полупроводниковых материалов

Для этого класса материалов характерно как получение наночастиц (типа CdS, CdSe, InP и др.), так и гетероструктур (сверхрешеток) на основе соединений A^{III}B^V (типа AlGaAs–GaAs, InAs–GaAs и др.), а также пористого кремния. Полупроводниковые наночастицы синтезируются коллоидными методами, гидролизной обработкой, газофазными методами (включая лазерное испарение) и др. Например, наночастицы сульфида кадмия осаждаются из растворов сульфида натрия и хлората кадмия:



При этом рост частиц CdS регулируется за счет контролируемого прерывания реакции. Нанооксид титана образуется при гидролизе тетрахлорида титана:



Получение наночастиц высокой чистоты с гарантированными размерами и узким распределением по размерам (т. е. практически монодисперсных) требует строгого соблюдения условий реакции и предотвращения поверхностных загрязнений.

Различают три механизма роста. Механизм по **Фольмеру–Веберу** предполагает зарождение изолированных трехмерных островков, их рост и коалесценцию с образованием сплошной пленки. По механизму **Франка–Ван дер Мерве** рост пленки начинается с образования двухмерных зародышей и происходит за счет последовательного наращивания моноатомных слоев.

Согласно механизму **Крастанова–Странского** (рис. 9.1) предполагается на начальной стадии двухмерное образование зародыша, а затем возникновение трехмерных островков

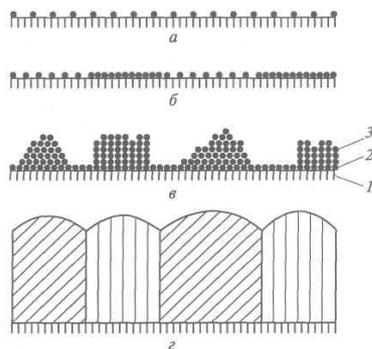


Рис. 9.1. Схема структурно-морфологических превращений пленок при механизме роста по Крастанову–Странскому:
а, б - образование слоев; *в* - образование островков; *г* - поликристаллическая пленка
 (1 - подложка; 2 - монослойное покрытие; 3 - островки)

Кроме молекулярно-лучевой эпитаксии для формирования гетероструктур с квантовыми точками может быть использован метод CVD, а также ионная имплантация. Последняя успешно продемонстрирована на примере систем на основе Si – Ge и других полупроводников. В основе формирования таких структур лежит **самоорганизация радиационных дефектов**, образующихся при ионной имплантации. Так, внедрение ионов Ge⁺ в кремниевую подложку, приводит к образованию шероховатостей, а последующий отжиг сопровождается образованием упорядоченных германиевых кластеров, что фиксировалось с помощью атомно-силового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа и др.

(**Метод CVD** (химическое парофазное осаждение веществ) состоит в том, что исходное вещество испаряется в отдельной камере, а затем переносится через газовую фазу и осаждается в нужной пропорции на выбранную подложку.

Метод молекулярного наслаивания состоит в организации поверхностных химических реакций с пространственным и временным разделением. С помощью замещения, например, гидроксильных групп на поверхности окиси алюминия или окиси кремния и на различные анионы, затем на катионы можно создавать нанопленки любой толщины от монослоя атомов до десятка слоев на поверхности.

Нанопленки получают путем **осаждения и выпаривания** коллоидных растворов. Здесь необходимо иметь в виду, что создание высокоорганизованной пленки вступает в противоречие с ее прочностью. Пленки, полученные по принципу свободного падения кластеров типа падения апельсинов на подложку получают

организованными, но непрочными, а попытки связать кластеры лигандами и сделать пленку достаточно прочной приводят к потере ее организации.

Эффективным методом получения нанопленок служит *технология Ленгмюра–Блоджетт*. Этот метод был предложен более чем пятьдесят лет назад лауреатом Нобелевской премии (1932) Ленгмюром еще в 1920 г. и развит его коллегой Блоджетт в 1935 г. На поверхности воды формируется монослой ПАВ, в который могут входить ионы металлов и их комплексы. В пленку можно включить также и нанокластеры. Затем с помощью ванн Ленгмюра–Блоджетт пленки с поверхности жидкой фазы переносят на твердую поверхность. В результате получают организованные нанопленки с регулируемым числом молекулярных слоев. Процесс получения пленок показан на рис. 9.2. На поверхность воды впрыскивается раствор амфифильного соединения (ПАВ). Количество вещества подбирается так, чтобы площадь его монослоя не превысила площадь рабочей поверхности ванны Ленгмюра. Затем с помощью плавающего барьера задается поверхностное давление, для того чтобы перевести монослой в жидкокристаллическое состояние, которое необходимо для его переноса на твердую подложку. Это давление регистрируется специальными весами. Далее с помощью микрометрической подачи подложка опускается или поднимается сквозь монослой со скоростью от см/мин до см/сек.

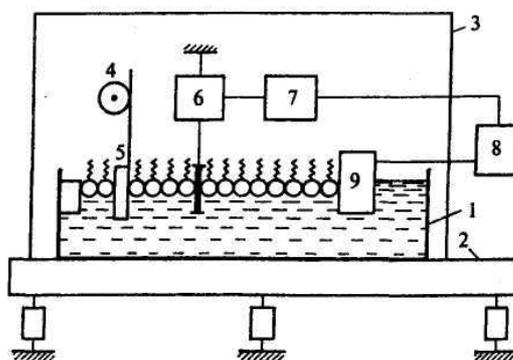


Рис. 9.2. Схема устройства для нанесения на твердую подложку пленок Ленгмюра–Блоджетт:

1 - ванна; 2 - станина на амортизаторах; 3 - прозрачный защитный кожух; 4 - механизм подъема и опускания подложки (S); 6 - весы для измерения поверхностного давления; 7 - схема управления мотором; 8 - мотор, управляющий подвижным барьером (9)

Перед нанесением каждого следующего монослоя барьер автоматически сдвигается влево так, чтобы сохранить давление на пленку. Процесс осаждения монослоев на подложку зависит от температуры и pH раствора, поверхностного давления и скорости подачи подложки.

Лекция №10. Основы технологии полимерных, пористых, трубчатых и биологических наноматериалов. Гибридные и супрамолекулярные материалы. Нанопористые материалы (молекулярные сита). Трубчатые наноматериалы. Полимерные наноматериалы. Наноматериалы, полученные методом самосборки.

Основы нанотехнологии получения полимерных, пористых, трубчатых и биологических наноматериалов

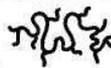
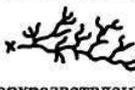
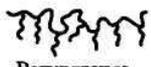
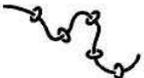
Существует множество вариантов синтеза наноматериалов типа полимер-неорганических и полимер-органических композитов, нанобиоматериалов, катализаторов, супрамолекулярных, нанопористых и трубчатых структур. Рассмотрим кратко некоторые способы их получения.

10.1. Гибридные и супрамолекулярные материалы.

Безусловный интерес представляют наноконпозиты, получаемые на стадии полимеризации, когда в полимеризующихся матрицах генерируются одновременно металлические или оксидные наночастицы, образующиеся при разложении металлоорганических соединений, вводимых в полимерные прекурсоры (например, наноконпозиты на основе метилметакрилата и металлических наночастиц).

В табл. 10.1 приведены сложные архитектуры наноконпозитов на основе дендритных полимеров (дендримеров).

Таблица 10.1. Основные типы макромолекулярной архитектуры

Линейный	Разветвленный	Сшитый	Дендример
 Гибкий клубок	 Статистические короткие разветвления	 Редкосшитый	 Сверхразветвленный (неидеальный дендрон)
 Жесткий стержень	 Статистические длинные разветвления	 Густосшитый	 Идеальный дендрон
 Линейный цикл	 Регулярные гребнеобразные разветвления	 Взаимопроникающие сетки	 Дендример
 Полиротаксан	 Регулярные звездчатые разветвления		

Супрамолекулярный синтез предполагает сборку молекулярных компонентов, направляемую межмолекулярными нековалентными силами. Супрамолекулярная самосборка представляет спонтанное соединение нескольких компонентов (рецепторов и субстратов), в результате чего на основе так называемого «молекулярного распознавания» происходит самопроизвольное образование новых структур (например, изолированных олигомерных сверхмолекул или крупных полимерных агрегатов).

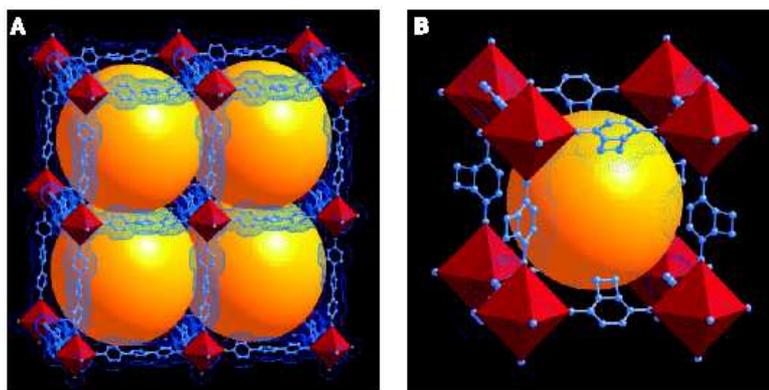


Рис.1.Супрамолекулярные структуры:

octahedral zinc (red) complexes with organic bis-carboxylates (blue). The yellow spheres indicate the free volume of the pores. The complex containing terphenyl linkers (A) has the lowest density (0.21 g/cm³) and largest free volume (91.1%) of any crystalline material. The complex utilizing 1,2-dihydrocyclobutabenzene-3,6-dicarboxylic acid (B) has optimally sized pores for methane storage

10.2. Нанопористые материалы (молекулярные сита).

Это цеолитные и цеолитоподобные, а также углеродные и полимерные наноструктуры с пространственно-регулярной системой каналов и полостей, которые предназначены как для диффузионного разделения газовых смесей, так и для размещения и стабилизации наночастиц функционального назначения (подложки для катализа, эмиттеры, датчики и др.). Технологические приемы получения нанопористых материалов весьма разнообразны:

- гидротермальный синтез,
- золь-гель-процессы,
- электрохимические методы,
- обработка хлором карбидных материалов и др.

Разработанный в США нанопористый материал MCM-41 (рис. 10.2) с каналами размером от 2 до 10 нм получается из раствора (содержащего силикаты натрия и алюминия с поверхностно-активными добавками), обработанного в автоклаве (при температуре 150 °С в течение 48 ч) с последующей промывкой, сушкой и обработкой при температуре 540 °С в азотной и воздушной атмосфере.



Рис. 10.2. Схема получения нанопористого материала MCM-41 (США).

10.3. Трубочатые материалы.

При изучении осадков, образующихся при испарении графита в условиях дугового разряда, было обнаружено, что полосы атомных сеток графита (графенов) могут свертываться в бесшовные трубки (рис. 10.3). Внутренний диаметр трубок колеблется от долей нанометра до нескольких нанометров, а их длина - в интервале 5 – 50 мкм.

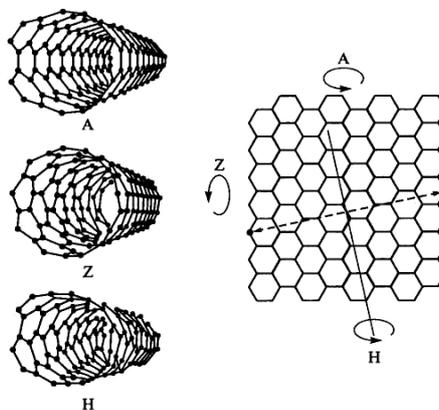


Рис. 10.3. Схемы свертывания однослойной нанотрубки типа гофр (A) зиг-заг (Z) и хиральной трубки (H)

10.3. Полимерные материалы. С помощью нанопечатной литографии (рис. 10.8) удается изготавливать *полимерные шаблоны (темплаты)* с отверстиями диаметром 10 нм и глубиной 60 нм.

Отверстия образуют квадратную решетку с шагом 40 нм и предназначены для размещения нанообъектов типа углеродных нанотрубок, катализаторов и т.д. Такие шаблоны создаются путем деформации специальными штампами с последующим реактивным ионным вытравливанием полимерных остатков из отверстий.

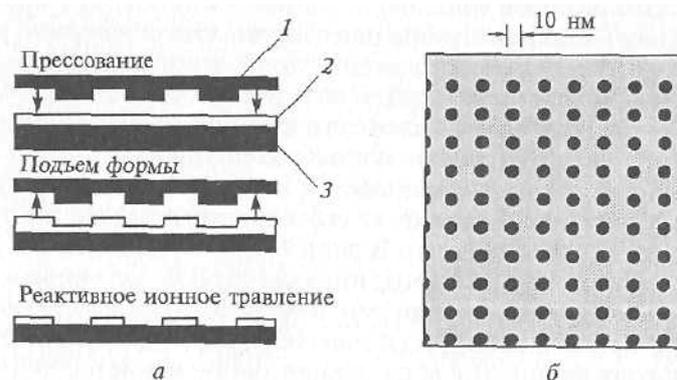


Рис. 10.4. Схема процесса нанопечатной литографии: а - 1 - штамп, 2 - полимерная основа, 3 - подложка, б - изображение полиметилметакрилатового шаблона с решеткой отверстий, полученное на сканирующем электронном микроскопе

10.4. Материалы, полученные методом «самосборки». Важную роль в изготовлении микрочипов для медицинской диагностики играет управляемая сборка ДНК-структур. Различные типы ДНК закрепляются на твердых подложках (кремний, стекло, полимеры). Такие ДНК-матрицы могут включать от 10^2 до 10^5 сайтов, в каждом из которых содержится от 10^6 до 10^9 аминокислот. Контакт матрицы ДНК с раствором исследуемого образца, содержащим неизвестные последовательности ДНК, позволяет путем комплементарности проводить диагностику. Отмечается также, что гибридизация ДНК приводит к возникновению электрических полей, которые в свою очередь полезны для самосборки и образования трехмерных структур ДНК.

Примером интеграции двух методов сборки «сверху – вниз» и «снизу – вверх» может быть прием сборки, осуществляемый в условиях механической деформации.

Модуль 4. Основные методы создания наноструктур – 3 ч.

Лекция № 11. Основные методы создания наноструктур: электролитография и наноимпринтинг, локальная эпитаксия и эпитаксия поверхностно напряженных структур, самоформирование и синтез в матрицах (темплатный синтез), зондовые методы литографии.

11.1. Основные методы создания наноструктур

Последние два десятилетия ознаменовались значительным интересом исследователей к созданию и исследованию свойств наноструктур. Наноструктуры представляют практический и научный интерес как для понимания фундаментальных электронных, магнитных, оптических, тепловых и механических свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания новых приборов. Квантово-механические эффекты в наноструктурах, такие, как квантование проводимости, перенормировка запрещенной зоны, кулоновская блокада и др., проявляющиеся в квантовых слоях, проводках и точках (рис. 11.1), обеспечивают существенное повышение функциональных характеристик электронных и оптических приборов, а также сенсоров.

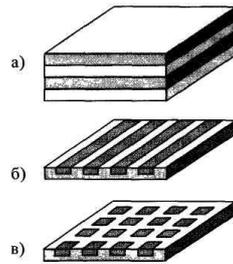


Рис. 11.1.
Основные типы наноструктур, состоящих из (а) квантовых слоев, (б) квантовых проводов, (в) квантовых точек.

Говорить о практической пользе нанотехнологии безотносительно направлений в этой области – занятие неэффективное. Одни специалисты разрабатывают механические устройства в нанометровом масштабе, другие разрабатывают ИС с нанометровыми топологическими размерами, третьи работают над химическими самосборками как средством для строительства функциональных устройств. Однако все эти направления имеют общую цель – создание наноприборов. Здесь определились два принципа: «сверху вниз» и «снизу вверх». Схематически эти стратегические линии представлены на рис. 11.2.

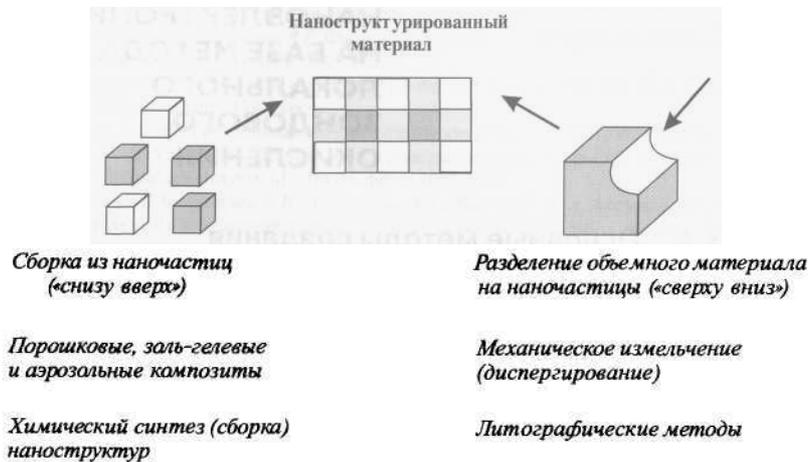


Рис. 11.2.
Схематическое представление двух стратегических линий в области создания наноструктур

К настоящему времени наиболее широко применяют четыре метода создания наноструктур:

- 1) электролитографию и наноимпринтинг;
- 2) локальную эпитаксию и эпитаксию поверхностно напряженных структур;
- 3) самоформирование и синтез в матрицах (темплатный синтез);
- 4) зондовые методы литографии.

11.2. Зондовые методы нанолитографии

Среди наиболее доступных методов создания наноструктур можно выделить зондовые методы нанолитографии. С момента создания сканирующего туннельного, а затем и атомно-силового микроскопов (АСМ) сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) из аналитических приборов превратились в инструменты локального модифицирования и структурирования материалов на нанометровом уровне. Методы локального зондового воздействия можно классифицировать в зависимости от вида физического и химического воздействия, определяемого средой, которая разделяет зонд и подложку.

СЗМ можно использовать как источник электронов для экспонирования электронорезистов. При этом применяют различные режимы эмиссии электронов: *режим постоянного туннельного тока*, *бесконтактный режим атомного силового микроскопа с использованием электропроводящего зонда* и т.д. При использовании в качестве резиста ПММА удастся формировать изображения с суб-100 нм разрешением. Толщина пленки резиста, требуемая для проведения экспонирования, обычно составляет 35-100 нм. Экспонирование проводят в режиме сканирования зондом, на который подают отрицательное

смещение в несколько десятков вольт. Проявление экспонированной области осуществляют в стандартных растворах, при этом достигается разрешение порядка 50 нм.

К новым методам зондовой нанолитографии можно отнести так называемый метод «погруженного пера». Этот метод основан на переносе молекул с зонда на подложку посредством диффузии частиц через мениск воды, соединяющий зонд и подложку. На рис. 11.3 представлена упрощенная схема проведения процесса.



Рис. 11.3.
Схема проведения зондовой нанолитографии с помощью «погруженного пера»

Молекулы с требуемыми химическими свойствами наносятся на острие зонда посредством окунания в соответствующий разбавленный раствор реагента с последующим испарением растворителя (испарение часто осуществляют в потоке дифторэтана). Данный метод позволяет формировать линии шириной до 12 нм на расстоянии 5 нм одна от другой. Среди материалов, которые наносили по описанной методике, следует выделить проводящие полимеры, золото, дендримеры, ДНК, органические красители, антитела и алканотиолы. Алканотиолы были использованы в виде монослоя в качестве маски для травления золота и последующего наноструктурирования поверхности кремния.

Существуют и другие методы формирования нанометровых рисунков с помощью зонда АСМ. Например, возможно механическое модифицирование поверхности, которое проводят в режиме постоянного и импульсного (ударного) давления на поверхность. Второй способ является предпочтительным, так как меньше подвержен влиянию шероховатости подложки. Принципиальная схема механической зондовой литографии представлена на рис. 11.3.

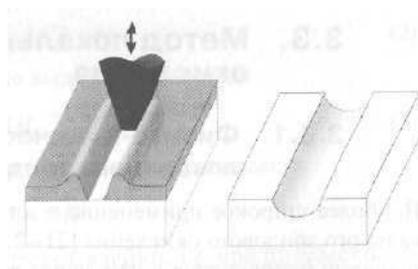


Рис.11.3.
Принципиальная схема механической зондовой литографии

Металлы можно локально осаждать в зазоре между зондом и подложкой в атмосфере металлоорганических соединений, молекулы которых способны диссоциировать под действием электрического тока. Локальное электрохимическое растворение и осаждение можно осуществлять в электрохимических зондовых микроскопах с суб-100 нм разрешением.

Лекция №12. Метод локального зондового окисления. Физико-химические основы метода локального зондового окисления. Особенности создания электропроводящих зондов.

Метод локального зондового окисления

12.1. Физико-химические основы метода локального зондового окисления

Наиболее широкое применение в зондовой литографии получил метод локального зондового окисления. В связи с тем что данный метод интенсивно используется в настоящее время как для локальной модификации свойств различных твердых материалов, так и для изготовления активных элементов нанoeлектроники.

Суть метода связана с протеканием электрохимической реакции под проводящим зондом на способной окисляться поверхности при приложении к ней положительного смещения относительно зонда (рис. 12.1).

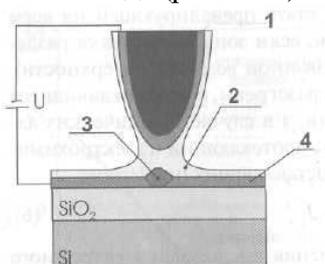


Рис. 12.1.
Принципиальная схема электрохимической ячейки:
1 – проводящее покрытие,
2 – слой адсорбата,
3 – анодный слой,
4 – окисляемая пленка

В настоящее время зондовое окисление является хорошо изученным процессом. Обычно его проводят в атмосферных условиях без погружения в жидкость. Во влажной атмосфере на поверхности зонда и подложки имеется несколько монослоев адсорбированной влаги, которые образуют соединяющий мениск. Такого рода двухэлектродную электрохимическую систему принято называть *наноячейкой*. Под действием электрического поля, создаваемого между зондом и проводящей поверхностью, на подложке образуются нанометровые окисленные участки. В качестве окислителя наиболее часто выступает атмосферная влага, адсорбированная на поверхности.



Рис. 12.2. Схематическое изображение иглы зонда относительно поверхности

12.2. Особенности создания электропроводящих зондов

Практически процесс зондового окисления осуществляется на основе режима АСМ с использованием электропроводящего зонда (кантилевера). Часто данный режим именуют как сканирующую электропроводящую микроскопию (СЭПМ). При этом кантилевер является одним из ключевых элементов метода, от характеристик которого в значительной степени зависят результаты измерений. В настоящее время ведутся интенсивные работы по созданию конструктивно-технологических вариантов проводящих кантилеверов, способных удовлетворить все возрастающие требования исследователей. Основой для создания проводящих кантилеверов являются кремниевые или нитридные кантилеверы. В качестве покрытий кантилеверов для электропроводящей микроскопии используют в основном благородные металлы и их соединения (Pt, Au и др.), обладающие химической инертностью и, следовательно, обеспечивающие создание покрытий с неокисляемой поверхностью.

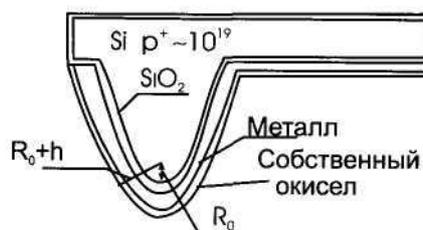


Рис. 12.3. Схематическое изображение иглы кантилевера с металлическим проводящим покрытием.

Исходя из детального анализа исследовательских задач, связанных с применением проводящих кантилеверов в различных методах СЗМ, были сформулированы следующие

основные требования к конструктивным и физическим параметрам проводящих кантилеверов:

- высокая проводимость покрытия кантилеверов;
- повышенная твердость, износостойкость покрытия;
- высокая электромиграционная стойкость;
- сплошность покрытия при его толщине от единиц нм;
- отсутствие естественного окисла на поверхности проводящего покрытия и на границе раздела: покрытие – кремний;
- высокая адгезионная способность материала покрытия к Si и Si₃N₄;
- химическая инертность покрытия;
- малый уровень встроенных механических напряжений в двухслойной структуре: тонкопленочное покрытие – кремниевая балка;
- малый радиус кривизны острия иглы кантилевера.

Как известно, повышенной твердостью обладают карбиды, нитриды, оксиды и силициды тугоплавких металлов. Известно также, что электромиграционная стойкость металлов пропорциональна их температурам плавления, следовательно, тугоплавкие материалы потенциально обладают повышенной электромиграционной стойкостью. Указанные материалы являются высокопроводящими, обладают значительной твердостью, высокими температурами плавления. Однако не все они характеризуются высокой химической стойкостью. С учетом имеющихся в литературе сведений о способах получения данных материалов и принимая во внимание простоту технологии создания материалов, в качестве потенциальных материалов для создания на их основе проводящих покрытий кантилеверов, были выбраны W₂C и TiO_{2-x} как одни из материалов в наибольшей степени удовлетворяющие сформулированным выше требованиям.

Как было отмечено выше, одним из важных требований при создании универсальных проводящих кантилеверов является необходимость обеспечения сплошности ультратонкого проводящего покрытия (от 2 нм). В технологии микроэлектроники для нанесения тонких пленок металлов существует ряд методов, которые хорошо зарекомендовали себя в производстве. К таким методам относятся, в частности, метод магнетронного распыления и метод термического испарения и конденсации в вакууме. Как правило, сверхтонкие пленки толщиной 10 нм и менее, полученные традиционными способами, являются дисперсными, т.е. несплошными

Одним из перспективных методов формирования сверхтонких пленок является метод импульсной конденсации электроэрозионной плазмы.

Указанный метод характеризуется рядом достоинств в сравнении с традиционными. К ним относятся:

- сплошность сверхтонких пленок, начиная от 2 нм и выше;
- высокая чистота материала пленок;
- хорошая адгезия пленок при конденсации на неподогреваемые подложки вследствие эффективного удаления сорбированных молекул при конденсации первых слоев молекул из потока частиц с энергией до 30 эВ;
- высокая воспроизводимость толщины пленок осаждения.

Лекция №13. Кинетика процесса локального зондового окисления полупроводников и сверхтонких металлических пленок. Метод формирования диэлектрической пленки, модулированной по толщине. Использование метода локального зондового окисления для создания наноструктур и элементов нанoeлектроники.

13.1. Кинетика процесса локального зондового окисления полупроводников и сверхтонких металлических пленок.

Рассмотрим результаты исследования особенностей процесса локального зондового окисления ковалентных полупроводников на примере арсенида галлия.

Для изучения условий и режимов формирования оксида на поверхности GaAs были выбраны подложки собственного типа проводимости с ориентацией 111. Характерной особенностью собственного GaAs являются его полуизолирующие свойства, поэтому для генерации носителей заряда на поверхности использовали полупроводниковый лазер с длиной волны 630 нм. Известно, что на поверхности GaAs всегда присутствует естественный окисел. С целью минимизации его толщины была произведена химическая очистка поверхности пластин в 10%-м водном растворе аммиака в течение 1 мин. Зондовое окисление проводили на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P-47. В качестве зондов для осуществления локального зондового окисления использовали кремниевые кантилеверы с проводящими покрытиями на основе TiO_{2-x} и W_2C . Образец GaAs устанавливали на пьезокерамический сканер микроскопа и осуществляли прижим заземляющим контактом. Затем подводили образец к кантилеверу и осуществляли сканирование выбранного участка поверхности в полуконтактном режиме АСМ. На рис. 13.1 показано АСМ-изображение участка поверхности подложки GaAs после осуществления на нем процесса локального зондового окисления.

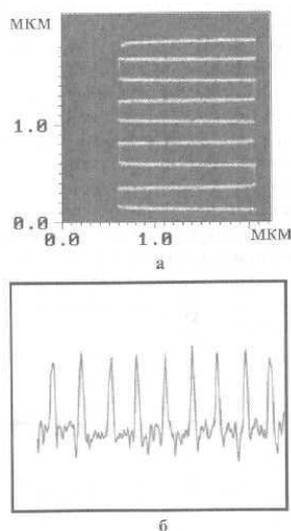


Рис. 13.1. АСМ изображение поверхности GaAs подложки после ее локального зондового окисления.

а) $U = -8V$, $t = 16$ мс; б) профиль сечения поверхности поперек оксидных полосок

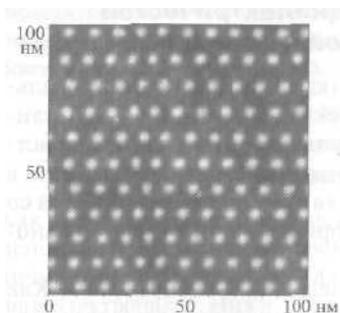


Рис. 13.2. АСМ-изображение поверхности сверхтонкой пленки титана после ее локального зондового окисления

Как следует из рисунка локальные оксидные области имеют линейный размер величиной ~ 3 нм.

Для повышения разрешающей способности метода локального зондового окисления было предложено использовать импульсы напряжения, подаваемого на кантилевер, с противоположной полярностью. На рис. 13.3 показано изображение оксидных островков,

сформированных зондовым окислением в импульсном режиме с постоянной и переменной полярностью сигнала.



Рис. 13.3. Оксидные островки, сформированные зондовым окислением кремния в режиме постоянной (слева) и переменной (справа) полярности импульсов тока.

13.2. Метод формирования диэлектрической пленки, модулированной по толщине.

В основу данного метода были положены следующие соображения. Процесс зондового окисления позволяет создать локальную диэлектрическую маску одинаковой толщины по всей ее площади. При этом для ее формирования иглой кантилевера сканируют участок поверхности и в каждой точке растра, попадающей в область, соответствующую топологии будущей маски. При этом на иглу кантилевера подают одни и те же импульсы напряжения (фиксированные величина напряжения и длительность импульса напряжения).

13.3. Примеры использования локального зондового окисления для создания наноструктур и элементов нанoeлектроники.

Были продемонстрированы возможности метода локального зондового окисления при изготовлении ряда активных элементов нанoeлектроники. В частности, первый квантовый прибор - диод на основе структуры металл/диэлектрик/металл с толщиной изолятора 18 нм был сконструирован и изготовлен в 1994 году. На рис. 13.4 приведены структура МОМ-диода и его вольт-амперная характеристика.

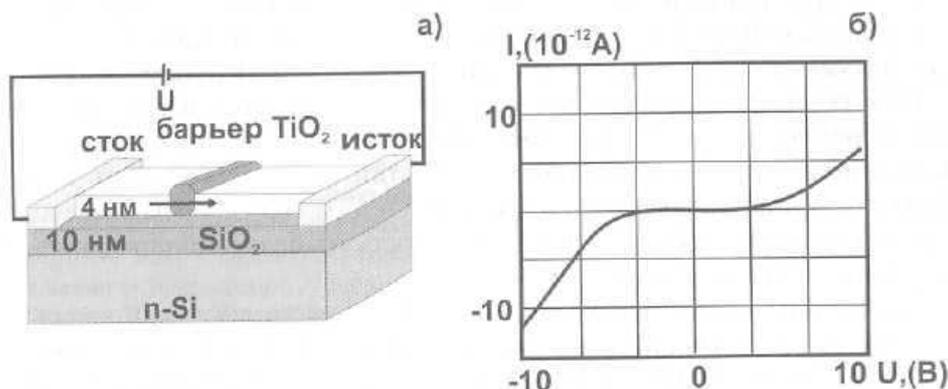


Рис. 13.4. Структура диода на основе металл-окисел-металл (а) и его ВАХ, измеренная при 77 К (б).

Следующим шагом было создание одноэлектронного транзистора на основе Nb/NbO структур. Здесь уже были созданы три электрода: исток, сток и затвор. Первоначально при помощи оптической литографии на поверхности SiO₂ был сформирован рисунок в тонкой, 3 нм, Nb-пленке. Далее при помощи техники локального зондового окисления производили окисление металлической пленки, тем самым, формируя туннельно-прозрачные барьеры толщиной 10 - 20 нм. После формирования одноэлектронного транзистора структуру помещали в условия с низкой температурой ~ 100 К и осуществляли измерение ВАХ транзистора. Был обнаружен эффект кулоновской блокады с переключением 30 ~ 40 мВ.

Модуль 5. Особенности наноструктуры наноматериалов -4 ч.

Лекция № 14. Общая характеристика. Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих.

Свойства наноматериалов, в том числе эксплуатационные характеристики, определяются их структурой; изучение последней является *одной из важных задач наноструктурного материаловедения*. Воспользуемся классификацией Г. Глейтера, чтобы охарактеризовать основные типы структур неполимерных наноматериалов (табл. 14.1).

По химическому составу и распределению фаз можно выделить четыре типа структуры: *однофазные, статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные*. Также выделяют три типа структуры по форме: *пластинчатая, столбчатая и содержащая равноосные включения*. Эта классификация учитывает возможность сегрегации на межкристаллитных границах (идентичные и неидентичные поверхности раздела). Однако реальное разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, трубчатых и луковичных структур, полимерных составляющих т.д. Наиболее распространенными являются одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры; последние характерны в большинстве случаев для пленок.

На рис. 14.1 и 14.2 показаны типичные структуры консолидированных наноматериалов. Эти снимки получены с помощью высокоразрешающих и обычных просвечивающих электронных микроскопов (ПЭМ) (рис. 14.1, а, д-з рис. 14.2), высокоразрешающего сканирующего электронного микроскопа (рис. 27.1, б, в) и атомно-силового микроскопа (рис. 14.1, г) с увеличением в 20000–3500000. Столбчатая и пластинчатая структуры пленок представлены на рис. 14.1, в–д; однофазные структуры - на рис. 14.1, а–г, ж; многофазные - на рис. 14.1, д, е, з; рис. 14.2.

В целом для структуры наноматериалов характерно обилие поверхностей раздела (межзеренных границ и тройных стыков - линий встречи трех зерен).

Таблица 14.1. Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих

Форма	Однофазный состав	Многофазный состав		
		Статистическое распределение		Матричное распределение
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

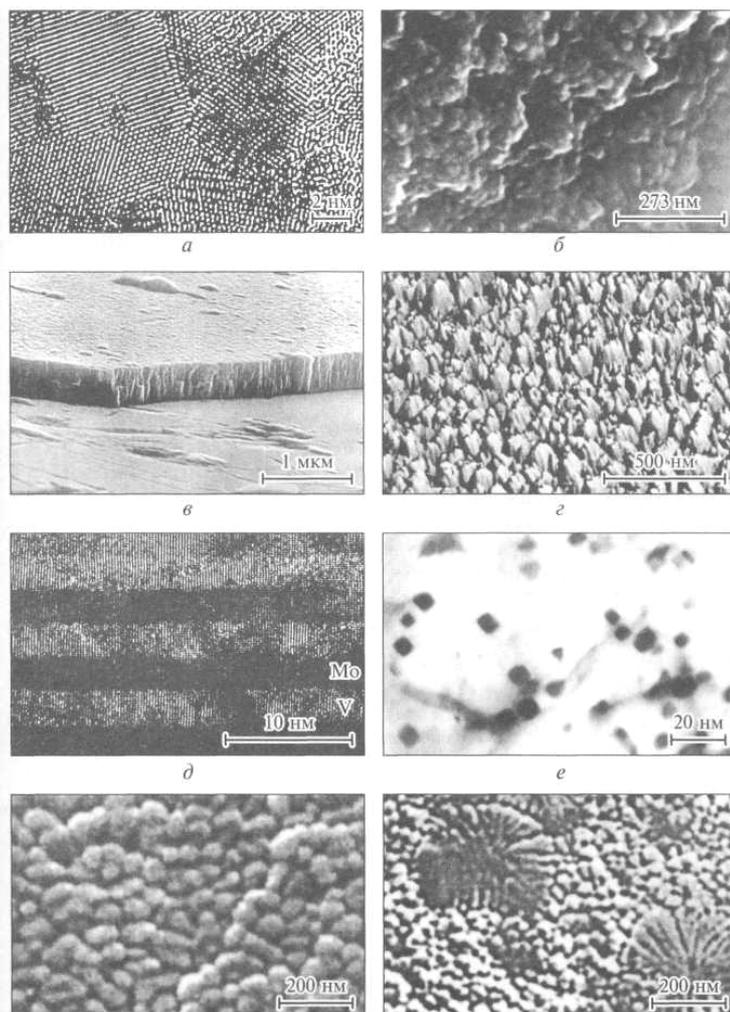


Рис. 14.1. Микрофотографии наноструктур:

a – компакт Pd;
б – компакт TiN;
в – излом пленки TiN;
г – поверхность пленки TiN;
д – многослойная пленка (сверхрешетка) Mo-V;
е – закаленный из жидкого состояния сплав Al-Pb (10%);
ж, з – соответственно ячеистая и дендритно-ячеистая структура сплава Fe-Si, закаленного из жидкого состояния

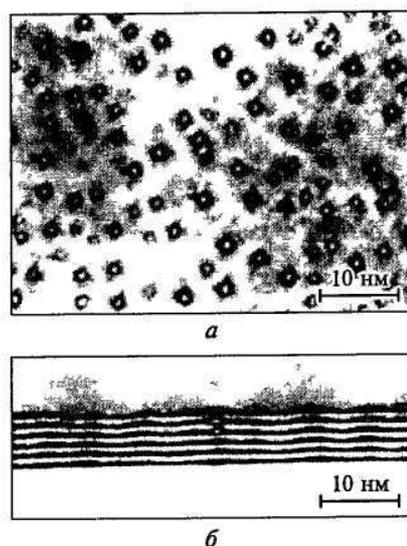


Рис. 14.2. Электронно-микроскопическое изображение квантовых точек InGaAs (*a*), сформированных на поверхности GaAs

Лекция № 15. Зерна, слои, включения и поры в консолидированных наноматериалах.

Основной элемент структуры консолидированных наноматериалов - зерно или кристаллит (эти понятия далее используются как синонимы). По существу, это области когерентного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. На рентгенограммах материалов, подвергнутой интенсивной пластической деформации кручением при

высоком давлении и равноканальным угловым прессованием, наблюдается заметное уширение пиков. Интегральная ширина пиков B_{Σ} может быть рассчитана по формуле

$$B_{\Sigma} \approx \lambda / (L \cos \theta) + \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \operatorname{tg} \theta \quad (15.1)$$

где λ - длина волны; θ - угол Вульфа-Брэгга; $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ - среднеквадратичная деформация кристаллической решетки (микроискажения).

При измерении размеров зерен, а также размеров частиц, включений и пор принято оценивать следующие параметры:

- 1) средний диаметр этих объектов по их числу L_n ,
- 2) средний линейный диаметр L_l ,
- 3) средний диаметр по поверхности (или диаметр эквивалентной окружности) L_s ,
- 4) средний диаметр по объему (или диаметр эквивалентной сферы) L_v :

$$\begin{aligned} L_n &= \sum_i (L_i n_i) / \sum_i n_i, \\ L_l &= \sum_i (L_i^2 n_i) / \sum_i (L_i n_i), \\ L_s &= \sum_i (L_i^3 n_i) / \sum_i (L_i^2 n_i), \\ L_v &= \sum_i (L_i^4 n_i) / \sum_i (L_i^3 n_i) \end{aligned} \quad (15.2)$$

где n – число зерен или других объектов i – го размерного класса.

Соотношения (15.2) получены для элементов сферической формы.

В силу особенностей методики измерений электронно-микроскопический анализ дает информацию о среднем диаметре частиц по их числу (L_n) или о среднем диаметре по поверхности (L_s), а РСА дает сведения о диаметре эквивалентной сферы (L_v). Между этими параметрами существуют определенные соотношения и можно убедиться, что

$$L_v > L_s > L_l > L_n.$$

Во многих случаях распределение зерен по размерам имеет нормальный или логарифмически-нормальный характер и подчиняется известным соотношениям:

$$F_l(L) = \frac{1}{(2\pi)^{0.5} \Delta_{\bar{A}}} \exp \left[-\frac{(L - \bar{L}_{\bar{A}})^2}{2\Delta_{\bar{A}}^2} \right], \quad (15.3)$$

$$F_{\bar{A}}(L) = \frac{1}{(2\pi)^{0.5} \ln \Delta_{\bar{A}}} \exp \left[-\frac{(\ln L - \ln \bar{L}_{\bar{A}})^2}{2 \ln \Delta_{\bar{A}}^2} \right], \quad (15.4)$$

где $F_H(L)$, $F_{\ln H}(L)$ - нормальная и логарифмически-нормальная функции распределения, соответственно; Δ_A , Δ_G - среднеквадратичная арифметическая и геометрическая ошибки (отклонения), соответственно; \bar{L}_A , \bar{L}_G - средние арифметическое и геометрическое значения, соответственно.

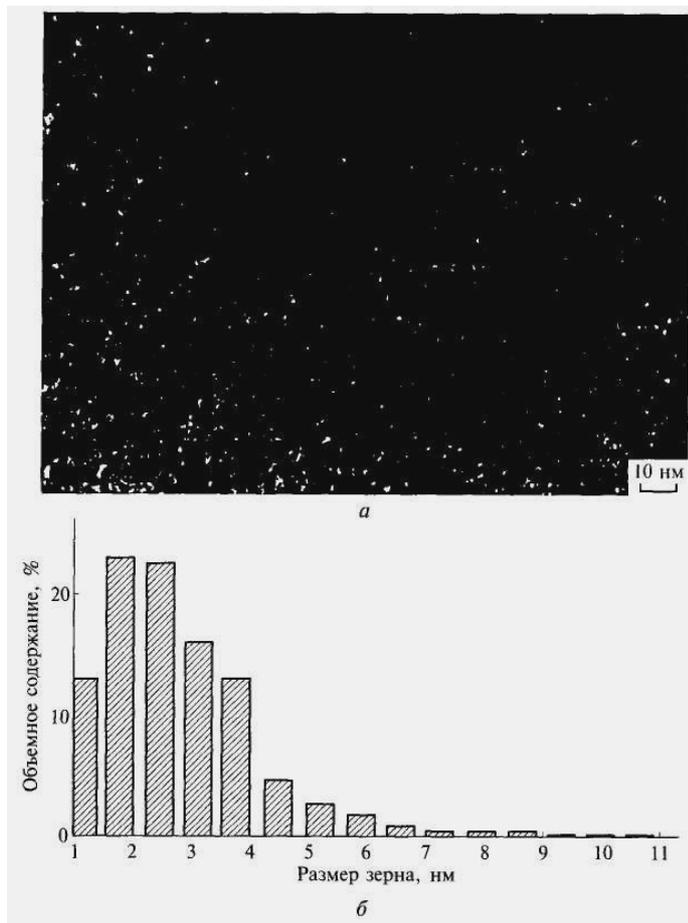


Рис. 15.1. Темнопольное изображение пленки Ti(B, N) (а), полученной магнетронным распылением, и распределение зерен по размерам (б). Изображение получено с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа

Лекция № 16. Дефекты, поверхности раздела, пограничные сегрегации. Фактор Дебая–Уоллера.

Как и в случае обычных дефектов в твердых телах, для наноматериалов различают нульмерные, одномерные, двухмерные и трехмерные дефекты - соответственно вакансии и межузельные атомы, дислокации, поверхности раздела, полости и нанопоры. В квантовых малоразмерных структурах анализируют соответственно квантовые точки, ямы, проволоки, стенки и другие дефекты.

Давно известно, что многие малоразмерные объекты (кластеры, нитевидные кристаллы - «усы» и др.) практически бездефектны, что подтверждается, например, высокими показателями прочности «усов», сопоставимыми с теоретическими оценками. Концентрация тепловых (равновесных) вакансий на один атом для большинства металлов при температуре плавления составляет примерно 10^{-4} , т. е. один незаполненный узел на 10 000 атомов.

Для меди, энергия образования вакансий которой составляет 110 кДж на один атом, концентрация вакансий на один атом при комнатной температуре исчезающе мала ($\sim 10^{-20}$, т.е. одна вакансия на 1 мм^3). Таким образом, для нанобъектов, состоящих из нескольких тысяч атомов, даже при температуре плавления, не говоря уже о комнатной температуре, равновесные точечные дефекты практически отсутствуют.

Известно, однако, что вакансии могут рождаться не только за счет образования межузельных атомов, но и на поверхности тел и на других дефектах решетки. На возможность «растворения пустоты (сферических микропор)» в твердом теле впервые обратил внимание Б.Я. Пинес, использовавший соотношение Гиббса–Томпсона для оценки избыточной концентрации вакансий (что позволило развить теорию спекания):

$$C_R = C_0 \exp[2\sigma_T \Omega / (Rk_B T)] \approx C_0 [1 + 2\sigma_T \Omega / (Rk_B T)], \quad 16.1$$

где C_R , C_0 - избыточная концентрация вакансий вблизи поры радиусом R и равновесная концентрация вакансий соответственно; σ_T - поверхностная энергия твердого тела; Ω - атомный объем; k_B - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура.

Аналогичным образом можно считать, что «растворение пустоты (вакансии)» в малых частицах будет описываться выражением типа (16.1) и образование избыточных вакансий будет пропорционально $1/L$, где L - размер наночастицы (нанокристаллита).

Однако эта добавка не столь велика (значение C_0 увеличивается на один-два порядка). Можно оценить размер частиц, в которых имеется, по крайней мере, одна вакансия. Число вакансий в частице радиусом r при концентрации вакансий в этой частице C_r равно

$$n_r = 4\pi r^3 C_r / (3\Omega)$$

С учетом формулы (16.1) можно показать, что для золота при $T = 600 \text{ K}$ радиус частиц, не имеющих вакансий, составляет примерно 10 нм (и менее).

Отмеченные соображения о тепловых вакансиях в изолированных наночастицах применительно к консолидированным наноматериалам (состоящим из множества нанокристаллитов) не относятся.

Здесь уместно обсудить минимальный размер нанокристаллов. По мере уменьшения размера нанокристалла может реализоваться ситуация, когда элементы симметрии, присущие данному типу кристаллов, будут исчезать, что, по видимому (А. М. Глезер), следует считать нижним пределом нанокристаллического состояния. В рамках такого подхода сохранение элементов симметрии считается разумным до размера, соизмеримого с тремя координационными сферами. Например, для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических структур минимальный критический размер кристаллитов будет составлять 0,5 нм (α -Fe) и 0,6 нм (Ni) соответственно.

Специфично и поведение дислокаций в малоразмерных объектах. С одной стороны, размер кристаллитов часто оказывается меньше характерного размера петли Франка - Рида:

$$l_{\text{ФР}} = Gb/\tau_{\text{кр}}$$

где G - модуль сдвига; b - вектор Бюргерса; $\tau_{\text{кр}}$ - критическое напряжение сдвига.

При обычных значениях

$$G/\tau_{\text{кр}} \sim 10^2 - 10^4 \text{ и } b \sim 0,2 \text{ нм размер } l_{\text{ФР}} \sim 20 - 2000 \text{ нм}$$

и размножения дислокаций с помощью этих источников не происходит. С другой стороны, дислокации в малых зернах и частицах находятся под действием **конфигурационных сил (сил изображения)**, обусловленных наличием границ раздела и свободных поверхностей. Силы изображения как бы выдавливают дислокации из объема нанокристалла, чему препятствуют силы трения в кристаллической решетке ($\tau_{\text{ПН}}$ - сила Пайерлса-Набарро). С учетом действия конфигурационных сил и сил трения решетки (А. Е. Романова и соавт.), характерный масштаб устойчивости дислокаций L^* в нанокристаллах может быть представлен в виде следующего соотношения:

$$L^* = aGb/(2\tau_{\text{ПН}}) \quad 16.2$$

где $a = (0,1 - 1,0)$ - коэффициент, зависящий от геометрии дислокаций.

При размере кристаллитов менее L^* вероятность существования в них дислокаций мала. Для краевых дислокаций в меди, алюминии, никеле, железе, нитриде титана TiN параметр L^* составляет 25, 10, 10, 2, 1 нм соответственно.

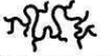
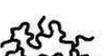
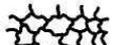
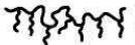
Фактор Дебая-Уоллера ΔV_S , определяемый из уширения интенсивности рентгеновских пиков, отражает смещение атомов из положений равновесия, т. е. дефектность структуры материалов в целом.

Лекция № 17. Структура полимерных, биологических и углеродных наноматериалов. Нанополимерные, супрамолекулярные, нанобиологические и нанопористые структуры. Основные типы макромолекулярной архитектуры. Темплаты (шаблоны). Супрамолекулярные структуры. Тубулярные и луковичные структуры. Процессы самосборки.

Нанополимерные, супрамолекулярные, нанобиологические и нанопористые структуры. Для полимеров характерно многообразие структур со сложной иерархией организации и подчиненности. Методами РСА и ПЭМ давно были замечены особенности многих наноструктурных полимерных материалов. Так, в структуре полимеров, кристаллизующихся из расплавов или растворов, наблюдаются *ламели – гибкие макромолекулы*, складывающиеся наподобие гармошки и разделенные слоями аморфного незакристаллизовавшегося полимера.

Структура металлополимерных наносистем может представлять собой полимерную матрицу с металлическими наночастицами, но молекулярная архитектура современных нанокompозитов может быть и гораздо более сложной. В табл. 17.1 показаны различные типы **линейных, разветвленных, сшитых и дендримерных** полимерных макромолекул.

Таблица 17.1. Основные типы макромолекулярной архитектуры

Линейный	Разветвленный	Сшитый	Дендример
 Гибкий клубок	 Статистические короткие разветвления	 Редкосшитый	 Сверхразветвленный (неидеальный дендрон)
 Жесткий стержень	 Статистические длинные разветвления	 Густосшитый	 Идеальный дендрон
 Линейный цикл	 Регулярные гребнеобразные разветвления	 Взаимопроникающие сетки	 Дендример
 Полиротаксан	 Регулярные звездчатые разветвления		

В **супрамолекулярных материалах** металлические ионы связываются и направляются за счет органических лигандов.

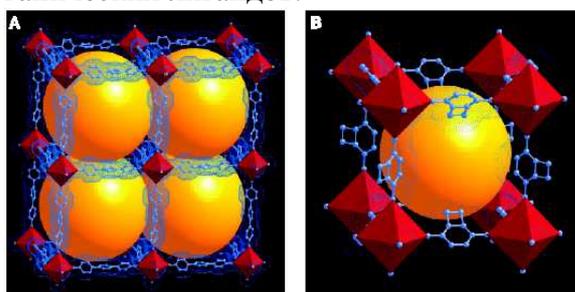


Рис.17.1. Супрамолекулярные структуры:

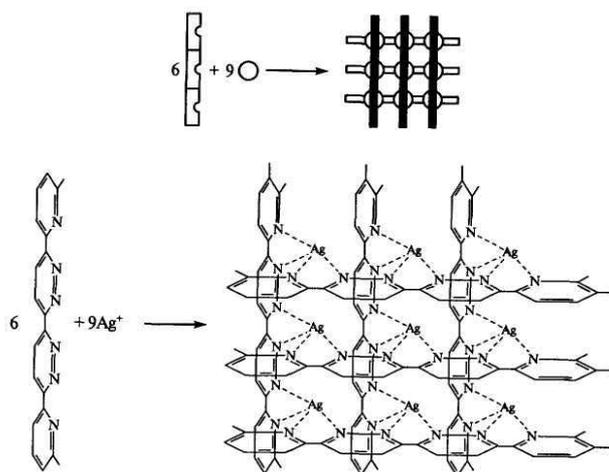


Рис. 17.2. Схема самосборки решетки из шести линейных молекул и девяти ионов серебра

Нанотехнология вообще и супрамолекулярный синтез в частности ввели в оборот или, во всяком случае, расширили применение новых понятий, имеющих отношение к наноструктуре:

- **рецепторы и субстраты (receptors and substrates)** – компоненты супрамолекулярных ансамблей;
- соединения типа **гость-хозяин (guest-host compounds)** – объекты нанокомпозитов;
- **шаблонирование (templating)** – генерирование архитектуры частиц или пор для последующей самосборки;
- **самосборка (self-assembly)** – спонтанная ассоциация нескольких или многих компонентов, приводящая к возникновению ансамблей в виде слоев, пленок, мембран и др.;
- **самоорганизация (self-organization)** – упорядоченная самоассоциация (коллективное поведение), приводящая к возникновению дальнего порядка в расположении ассоциатов.

Тубулярные и луковичные структуры. В настоящее время известны не только углеродные нанотрубки и нанолуковицы, но и аналогичные структуры для других соединений (BN, MoS₂ и др.) и нескольких металлов.

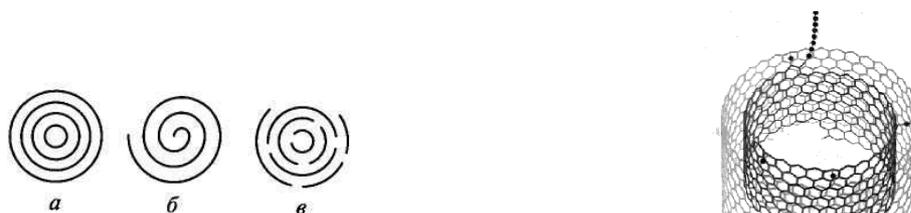


Рис. 17.3. Строение многослойных нанотрубок:
 а – «русская матрёшка», б – рулон (свиток), в – папье-маше

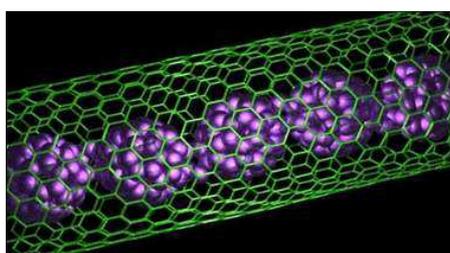


Рис. 17.4.
 Интеркалированная углеродная нанотрубка

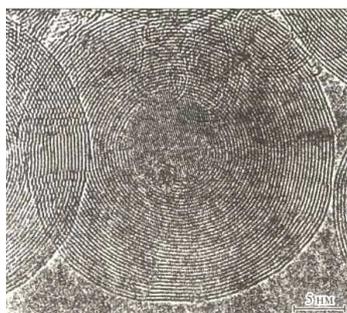


Рис. 17.5.
Электронная микрофотография фуллереновой луковицы, содержащей в центре нанокристаллит алмаза.

Модуль 6. Физические свойства наноматериалов. Размерные эффекты. – 11 ч.

Лекция № 18. Введение. Основные особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах. Электронное строение наноматериалов. Квантовые эффекты.

Основные особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах могут быть сформулированы следующим образом:

- с уменьшением размера зерна значительно возрастает роль поверхностей раздела;
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических материалов;
- разнообразие поверхностей раздела в нанокомпозитах, объединяющих неорганические и органические компоненты или органические и биологические компоненты и т.д., также весьма значительно;
- размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса и т.д.);
- размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, когда размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де-Бройля.

Отмеченные обстоятельства оказывают влияние на возможный немонотонный ход зависимостей свойство–размер зерна в нанометровом интервале в связи с возможным наличием особых точек на этих зависимостях. К настоящему времени накоплена обширная информация о свойствах наноматериалов, однако не всегда эти данные сопровождаются подробной структурной аттестацией, что затрудняет сравнение результатов и их интерпретацию и не позволяет в полной мере выявить роль размерных эффектов.

Трудность изучения размерных эффектов в наноматериалах обусловлена многообразным влиянием различных факторов на их свойства. Помимо размера кристаллитов значительное влияние оказывают состав и распределение основных компонентов и примесей, пористость, содержание дефектов и наличие остаточных напряжений, присутствие неравновесных и аморфных фаз и др. Следует также различать размерные эффекты на поверхностях раздела и в объеме нанокристаллитов. **Выяснение природы размерных эффектов – одна из важнейших проблем материаловедения наноструктурных объектов.**

Электронное строение. Квантовые размерные эффекты начинают оказывать влияние на электронные свойства наноматериалов, когда размер области локализации свободных носителей заряда становится соизмеримым с длиной волны де-Бройля λ_B :

$$\lambda_B \approx h / \sqrt{2m^* E}, \quad 18.1$$

где m^* - эффективная масса электронов; E - энергия носителей; h - постоянная Планка.

Для металлов, в которых эффективная масса электронов близка к массе свободных электронов m_0 , а кинетическая энергия (энергия Ферми) составляет несколько электрон-вольт, де-бройлев-ская длина волны составляет 0,1 – 1,0 нм, т.е. влияние размера зерен нанометаллов на их электронные свойства может проявляться лишь для очень малых кристаллитов или в очень тонких пленках. Ситуация меняется для полуметаллов (Bi) и

полупроводников (особенно узкозонных – InSb), отличающихся малыми значениями как эффективной массы ($m^* \sim 0,01m_0$), так и энергии носителей ($E \sim 0,1$ эВ); соответственно значение λ_B составляет уже около 100 нм, т.е. проявление квантовых эффектов для этого типа наноматериалов вполне ощутимо.

Квантовые эффекты наблюдаются и при достижении размеров, соизмеримых с радиусом других квазичастиц: экситонов, магнонов, поляронов и т.д., что может проявляться в оптических и магнитных свойствах вещества, связанных с возбуждением экситонных или магнонных состояний.

В отличие от металлов и полупроводников, в которых энергия межатомного взаимодействия велика и макроскопические кристаллы рассматриваются как отдельные молекулы, для молекулярных и ван-дер-ваальсовых кристаллов, энергия связи и взаимодействие между ближайшими соседями которых невелики, электронные свойства слабо зависят от размера частиц.

Для макроскопических кристаллов характерна квадратичная зависимость плотности электронных состояний $N(E)$ от энергии. Уменьшение областей локализации электронов вплоть до размера λ_B в одном, двух или трех направлениях, как это следует из решения уравнения Шредингера с соответствующими граничными условиями, сопровождается изменением характера зависимостей $N(E) = f(E)$.

На рис. 18.1 схематически показана эволюция зависимости $N(E)$ для идеализированного однозонного полупроводника при переходе от трехмерных структур к нульмерным.

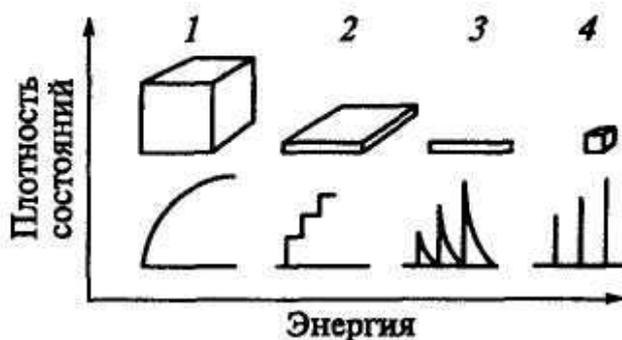


Рис. 18.1. Зависимость плотности электронных состояний от энергии для трехмерных (1), двухмерных (2), одномерных (3) и нульмерных (4) структур

Лекция № 19. Фазовые равновесия и термодинамика наноматериалов.

подавляющее большинство наноматериалов, за немногим исключением (например, супрамолекулярные структуры), по своей природе неравновесны. Удаление от равновесия в самом общем случае могут обуславливать следующие основные причины:

- обилие поверхностей раздела, что обуславливает избыточную свободную поверхностную энергию;
- наличие в структуре неравновесных фаз, пересыщенных твердых растворов, пограничных сегрегации, пор и межзеренных несплошностей;
- избыточная концентрация дефектов кристаллического строения;
- наличие остаточных напряжений, связанных с условиями получения.

Частично неравновесность и дефектность наноматериалов уже обсуждались ранее. Но важны как сами по себе индивидуальные избыточные вклады в интегральную свободную энергию, так и изменения фазовых равновесий в наносистемах.

В табл. 19.1 приведены значения поверхностного натяжения на границах зерен σ_s , оцененные из калориметрических данных.

Таблица 19.1. Значение поверхностного натяжения на границах зерен некоторых материалов

Объект	Метод изучения	L, нм	σ_s , Дж/м ²
TiO ₂	Рекристаллизация	34-76	1,28-1,75
Pt	«	8-50	1,00-1,10
Cu	«	40-300	~0,72
Ni-P	Кристаллизация	6,5-22	0,16-0,47
Se	«	9-22	0,27-0,32

С учетом точности измерений эти данные находятся на уровне таковых для обычных металлов и сплавов ($\sigma_s = 0,3 - 1,5$ Дж/м²), но обращают на себя внимание более низкие значения, полученные для образцов, изготовленных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния (Ni-P и Se). Значительно меньшее количество деформационных искажений в этих образцах делает указанные результаты наиболее надежными и представительными.

Следует отметить также, что в ряде исследований было обнаружено некоторое снижение σ_s , (иногда в пределах ошибки измерений) с уменьшением размера кристаллитов, что может быть объяснено прогрессирующим разрыхлением поверхностного слоя с уменьшением L .

Теоретически и экспериментально проблема влияния кривизны кристаллитов наноматериалов на энергетические характеристики поверхностей раздела не получила пока однозначного толкования и природа изменения значений σ_s с уменьшением размера зерен остается предметом обсуждения.

Рассмотрим кратко существующие представления о термодинамике изолированных наночастиц. По мнению А.И. Русанова, для частиц размером примерно более 10 нм традиционные понятия о поверхностной энергии вполне приемлемы. При диаметре менее 1 нм практически вся частица может приобретать свойства поверхностного слоя, т.е. особого состояния, по сравнению с объемной фазой, и этот случай требует специального подхода. Область размеров 1 – 10 нм является, таким образом, промежуточной и в каждом конкретном случае требует обсуждения. В первом приближении эти соображения применимы и для термодинамики консолидированных наноматериалов, имея в виду и соображения о минимальном размере нанокристаллов в связи с потерей трансляционной симметрии. Отметим, что и для изолированных наночастиц ситуация с их энергетическими характеристиками также не вполне ясна. Так, для изолированных частиц известно соотношение Р.Толмена

$$\sigma(R) = \sigma(\infty)/(1 + 2\delta/R),$$

где $\sigma(R)$ и $\sigma(\infty)$ - поверхностное натяжение для капли радиусом R и поверхностное натяжение плоской границы, соответственно; δ - параметр, называемый длиной Толмена.

Принято считать, что с уменьшением R значение $\sigma(R)$ увеличивается ($\delta < 0$). Например, по экспериментальным данным, значения σ для наноразмерных изолированных частиц PbS (исходный диаметр 5 – 20 нм) и Ag (исходный диаметр 10 – 50 нм) оказались равными 2,45 и 7,2 Дж/м² соответственно, что гораздо выше соответствующих значений $\sigma(\infty)$. Однако граница применимости этого соотношения для различных наносистем с малым значением R , а также достоверность значений и знака δ пока не ясны.

Отметим также, что в дополнение к формулам (16.1) и (18.1) известное соотношение Лапласа, как и формула Толмена, - это тоже примеры анализа размерных эффектов.

При рассмотрении термодинамики малых объектов было также обращено внимание на следующие особенности:

1) соотношение Гиббса–Дюгема, связывающее парциальные термодинамические величины компонентов сплава, может не выполняться для нанообъектов, поскольку

появляется еще одна степень свободы, обусловленная наличием тождественных и независимых малых частиц (систем);

2) флуктуации термодинамических переменных становятся весьма значительными; эти флуктуации могут быть соизмеримыми со средними значениями свойств.

Однако конкретные условия проявления этих важных особенностей в наносистемах должны быть уточнены.

Лекция № 20. Фононный спектр и тепловые свойства наноматериалов.

Из общих соображений следует, что наличие большого количества атомов на поверхностях раздела должно оказывать значительное влияние на фононный спектр и связанные с ним тепловые свойства (теплоемкость, тепловое расширение, температура плавления, решеточная составляющая теплопроводности и др.). Согласно опытным данным, полученным при исследовании неупругого рассеяния нейтронов, и теоретическим расчетам функции распределения колебательных частот $g(\nu)$ обычных материалов и нанобъектов заметно отличаются. В фононном спектре наноматериалов появляются дополнительные как низкочастотные, так и высокочастотные моды. Изменение динамики кристаллической решетки при переходе от макроскопических монокристаллов к нанокристаллам таково, что происходит увеличение амплитуды колебаний атомов, а фононный спектр в целом как бы смягчается (рис.20.1). Многими исследователями было обнаружено повышение теплоемкости для наноматериалов; в табл. 20.1 приведены данные для различных объектов.

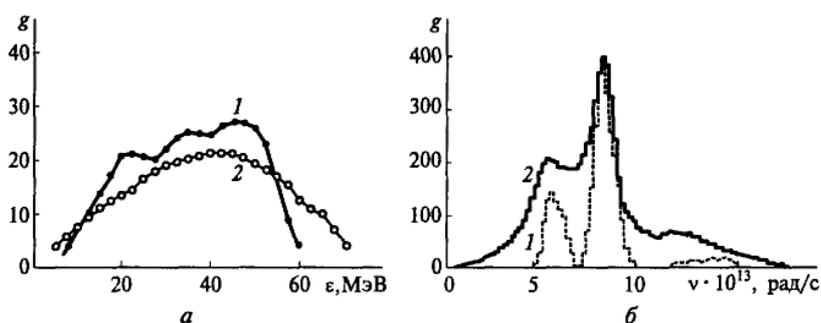


Рис. 20.1 Функция распределения энергий (а) и частот (б) фононных спектров: а - опытные данные неупругого рассеяния нейтронов на частицах $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ (16 мол. %) размером 300 мкм (1) и 19 нм (2); б - расчетные данные для макрообразца MgO (1) и нанокристалла MgO (2) (900 атомов)

Таблица 20.1 Значения теплоемкости для материалов в различных состояниях

Материал	Нанокристаллическое состояние			Аморфное состояние	Крупнокристаллическое состояние	T, К
	Метод получения	L, нм	c_p , Дж/(моль · К)	c_p , Дж/(моль · К)	c_p , Дж/(моль · К)	
Pd	Метод Глейтера	6	37,0 (48,0)*	27,0	25,0	250
Cu	То же	8	26,0 (8,3)	—	24,0	250
Ru	Измельчение	15	28,0 (21,7)	—	23,0	250
$Ni_{0,8}P_{0,2}$	Кристаллизация	6	23,4 (0,9)	23,4	23,2	250
Se	»	10	24,5 (1,7)	24,7	24,1	245

* В скобках приведено отношение разности теплоемкостей нанокристаллического и крупнокристаллического образцов к теплоемкости крупнокристаллического образца, выраженное в процентах.

Большие различия в значениях теплоемкости по сравнению с обычными крупнокристаллическими образцами характерны для образцов, получение которых связано с деформационными искажениями (Pd, Cu, Ru). Для селена и сплава Ni-P эти различия невелики, поскольку кристаллизация из аморфного состояния не сопровождается образованием значительных деформационных дефектов.

Лекция № 21. Проводимость, оптические характеристики, диэлектрическая проницаемость и теплопроводность наноматериалов.

Известно, что электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном рассеянием электронов на фонах, дефектах структуры и примесях. Значительное повышение удельного электросопротивления ρ с уменьшением размера зерна отмечено для многих металлоподобных наноматериалов (Cu, Pd, Fe, Ni, Ni-P, Fe-Si-Si-B, NiAl, нитридов и боридов переходных металлов и др.). На рис. 21.1 показаны температурные зависимости электросопротивления наноструктурных образцов никеля, полученных импульсным электроосаждением ($L = 22 - 3 \cdot 10^5$ нм; толщина образца 30 - 150 мкм). Электросопротивление увеличивается с уменьшением размера зерна, очевидно, в связи с отмеченными ранее дефектами структуры, но изменение фононного спектра и возможное влияние примесей также следует принимать во внимание.

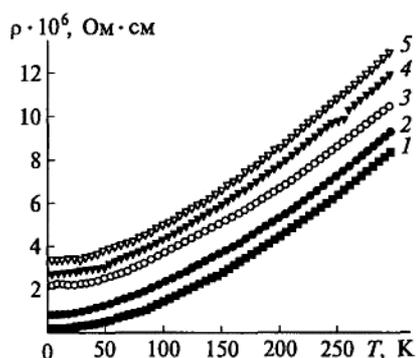


Рис. 21.1
Температурная зависимость электросопротивления образца никеля с кристаллитами размером $3 \cdot 10^5$ (1), 55 (2), 30 (3), 27 (4), 22 (5) нм

В принципе, практически для всех металлоподобных наноматериалов характерно большое остаточное электросопротивление при $T = 1 - 10$ K и малое значение температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭ).

Заметное изменение электросопротивления обычно начинается при $L < 100$ нм. Оценки показывают, что удельное электросопротивление на *межзеренной границе* составляет $\rho_{zm} \approx \cdot 10^{-12}$ Ом · см и является практически одинаковым для *нано- и крупнокристаллических материалов*. Таким образом, общее электросопротивление наноматериала можно рассчитать по формуле

$$\rho_{\Sigma} = \rho_0 + (S/V), \quad (21.1)$$

где ρ_0 - электросопротивление монокристаллического материала с заданным содержанием примесей и дефектов; S - площадь межзеренных границ; V - объем.

С использованием выражения (34.1) и данных по электросопротивлению моно- и нанокристаллических объектов можно оценить размер кристаллитов по соотношению типа

$$L \sim 2,37V/S,$$

предполагая, что зерна имеют форму тетраэдрического додекаэдра. Для образцов электроосажденного нанокристаллического никеля такие оценки L удовлетворительно согласуются с результатами РСА. Однако для других методов изготовления наноматериалов использование метода электросопротивления для определения L требует учета пористости, наличия примесей и других факторов.

С уменьшением L снижается ТКЭ, равный

$$\text{ТКЭ} = (1/\rho)(\Delta\rho/\Delta T),$$

что отмечено на примере Pd, Ni, сплавов Ni-P и др. Так, при переходе от монокристаллов к поликристаллам и нанокристаллам значения ТКЭ для диборида титана составляют $3 \cdot 10^6$, $1,5 \cdot 10^3$, $0,3 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$ соответственно. Такое изменение связано главным образом со значительным увеличением электросопротивления нанообъектов, хотя угловые коэффициенты зависимостей $\rho = f(T)$ для нанообразцов несколько ниже, чем в случае поли- и монокристаллических образцов.

При анализе электросопротивления пленок следует учитывать, как отмечалось ранее (см. выражение (6.1)), возможность рассеяния электронов внешними поверхностями, а также топографию последних, наличие столбчатой или многослойной структуры.

Пленки по характеру зависимости ρ от толщины без учета нанокристаллическости принято условно подразделять на три группы:

1) толстые, проводимость которых сопоставима с проводимостью крупнокристаллических объектов; минимальная толщина δ таких монокристаллических пленок примерно более 100 нм;

2) тонкие ($\delta \sim 10 \text{ нм}$), проводимость которых значительно меньше, чем толстых, а ТКЭ близок к нулю;

3) островковые ($\delta \sim 1 \text{ нм}$), проводимость которых отличается от компактного материала на несколько порядков, а ТКЭ принимает отрицательные значения.

Важную роль при анализе электрических свойств наноматериалов играют параметры

$$k = \delta/l \text{ и } L/l,$$

т. е. толщина пленки δ и размер зерен L , нормированные на длину свободного пробега носителей l , а также коэффициенты зеркального отражения электронов от внешних поверхностей и туннелирования электронов через поверхности раздела.

На рис. 21.2 показаны расчетные зависимости изменения относительного электросопротивления пленок ρ/ρ_0 от их приведенной толщины с учетом **коэффициента зеркальности**, т. е. доли электронов, зеркально рассеянных поверхностями пленки.

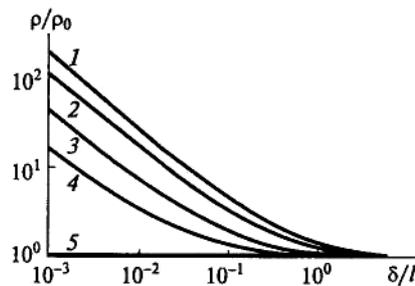


Рис. 21.2. Зависимость электросопротивления ρ/ρ_0 пленок от их толщины при коэффициенте зеркальности $p = 0$ (1), 0,3 (2), 0,7 (3), 0,9 (4), 1,0 (5)

Эти данные основываются на теории К. Фукса, развивающей представления Д.Томсона. Как следует из данных рис. 21.2, для коэффициента зеркальности p , равного единице (т. е. **полного «зеркального» рассеяния, когда после соударения электрона с поверхностью сохраняется его энергия и параллельная поверхности составляющая импульса**), **электросопротивление пленок не зависит от их толщины. Наиболее резкая размерная зависимость наблюдается при $p = 0$ (так называемое диффузное рассеяние, когда после соударения характеристики электрона становятся иными).**

Если рассеивающие поверхности пленок одинаковы по своим свойствам, то для соответственно толстых и тонких пленок теоретические формулы имеют вид:

$$\begin{aligned} \rho/\rho_0 &= 1 - [3(1 - \delta)/(8\hat{e})], & \hat{e} \gg 1 \\ \rho/\rho_0 &= [3\hat{e}(1 + \delta)/(4(1 - \delta))]\ln(1/\hat{e}), & \hat{e} \ll 1 \end{aligned} \quad (21.2)$$

Сопоставление опытных данных с выражениями (34.2) может дать информацию о характеристике зеркальности пленок. Однако следует иметь в виду приближенный характер этих формул и графика на рис. 21.2, поскольку такие факторы, как тонкие особенности наноструктуры самих пленок, морфология их поверхности, сегрегативные явления и другие, не принимаются во внимание.

Таким образом, влияние размера кристаллитов на электросопротивление наноматериалов требует учета многих факторов и не всегда поддается точному аналитическому описанию. Но в общем случае если толщина пленки и размер кристаллита меньше длины свободного пробега носителей, то рассеяние последних на поверхностях раздела становится существенным, что и приводит к значительному росту электросопротивления, а электрон-фононное взаимодействие играет второстепенную роль.

Лекция № 22. Перколяционная проводимость и плазменный резонанс в наноматериалах.

Интенсивно исследуются электрические свойства смешанных (гибридных) нанокomпозиций типа металл – оксид, металл – полимер как в виде пленок, так и в виде объемных образцов, полученных порошковыми и другими методами. Этим и объясняется многообразие возможных структурных типов, например, реализуются цепочечные структуры, жгуты наполненных нанотрубок, островковые пленки с разнообразной морфологией поверхности и т.д. Все это, не говоря об особенностях проводимости различных поверхностей раздела, оказывает влияние на электрические характеристики объектов и делает эту проблему весьма сложной и пока недостаточно изученной. Далее будут приведены лишь некоторые общие закономерности и частные примеры.

В случае непроводящей матрицы с металлическими наночастицами перенос носителей может осуществляться либо переходом через барьер, либо туннелированием (прыжковая проводимость). В основном реализуется второй случай. Проводимость, естественно, зависит от свойств индивидуальных компонентов и их соотношения; при определенном объемном содержании проводящего компонента возникают токопроводящие каналы и наблюдается резкое возрастание проводимости (так называемый перколяционный эффект). Порог перколяции для композитов обычной дисперсности составляет, как правило, 15–17 об. % проводящей фазы. Для прессованной композиции $ZrO_2 + Ni$ (размер частиц соответственно 100 и 60 нм; пористость около 40 %) резкое возрастание проводимости наблюдалось при содержании Ni, равном 27,5 об. %.

На рис. 22.1 показаны температурные зависимости электросопротивления напыленных пленок $SiO_2 + Ni$ разного состава толщиной около 100 нм. Как видно, металлическая проводимость (рост электросопротивления с температурой) наблюдается только при высоких концентрациях Ni (более 50 об. %), а порог перколяции составляет примерно 45 об. %.

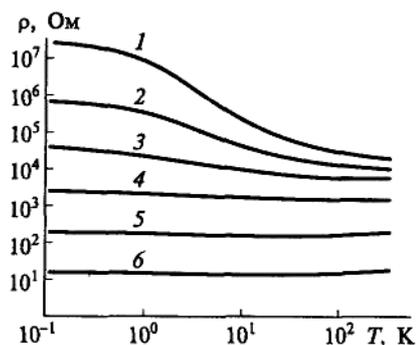


Рис. 22.1. Температурные зависимости электросопротивления островковых пленок состава $(1 - x)SiO_2 + xNi$ при $x = 0,30$ (1), 0,32 (2), 0,34 (3), 0,36 (4), 0,49 (5), 0,68 (6)

Для пленочной системы $\text{SiO}_2 + \text{W}$ порог перколяции примерно такой же. Анализ перколяционных явлений в проводящих полимерных пленках показал, что в зависимости от многих структурных и технологических особенностей в этих многофазных системах может быть несколько порогов перколяции и объяснить их существование, а тем более предсказать их не всегда возможно.

Оптические свойства наночастиц и пленок уже давно в поле зрения исследователей. Например, развита теория отражения, поглощения и пропускания света металлическими пленками с учетом разных факторов (толщина пленок, угол падения света, отношение толщины пленки к длине волны света и др.). Однако конкретная экспериментальная информация применительно к консолидированным наноматериалам с определенным размером зерна не столь многочисленна и исчерпывается эпизодическими сведениями для оксидов алюминия, иттрия и церия. Так, спеченные образцы из нанокристаллического Y_2O_3 оказались прозрачными для видимого света, поскольку размеры нанопор были меньше длины световых волн. Обычный спеченный оксид иттрия является оптически непрозрачным.

Детально изучены оптические и люминесцентные характеристики полупроводниковых наночастиц. На рис. 22.2 показаны спектры поглощения наночастиц селенида кадмия и зависимость энергии максимума полосы поглощения от радиуса наночастиц.

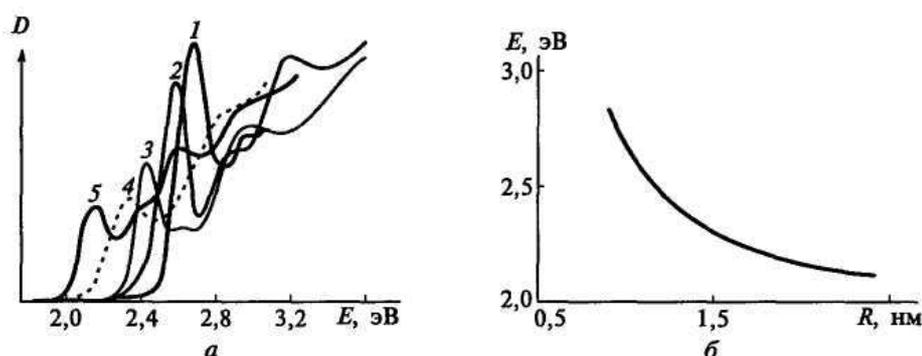


Рис. 22.2. Оптические свойства нанокристаллов CdSe:
 а – спектры поглощения кристаллов радиусом $R = 1,05$ (1); $1,15$ (2); $1,35$ (3); $1,5$ (4); $2,0$ (5) нм; б – зависимость энергии максимума полосы поглощения от радиуса нанокристалла

Оптические свойства нанополупроводников характеризуются и так называемым голубым сдвигом при уменьшении размеров кристаллитов, а также появлением люминесценции. Интенсивная люминесценция в видимой области спектра наблюдается в кластерном кремнии (нанопористом и нанокристаллическом), что связывается либо с размерным квантованием электронов в кластерах, либо с электронными переходами в образовавшихся многочисленных поверхностных связях типа Si-H и Si-O-H .

Лекция № 23. Структура, электрические и оптические свойства пленок аморфного алмазоподобного углерода, содержащих нанокластеры серебра ($a\text{-C:H} < \text{Ag} >$).

По своей структуре пленки аморфного гидрогенизированного алмазоподобного углерода ($a\text{-C:H}$) представляют собой диэлектрическую алмазоподобную матрицу, образованную sp^3 - конфигурацией гибридизированных валентных связей, в которой имеются графитоподобные нановключения размером от 0,5 до 2 нм с sp^2 - конфигурацией гибридизированных валентных связей. Соотношение $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ – связей определяет свойства пленок $a\text{-C:H}$, которые могут изменяться в широких пределах - от алмазоподобных до графитоподобных.

Внедрение примеси серебра в алмазоподобные пленки а-С:Н проводилось в процессе приготовления пленок путем ионно-плазменного магнетронного распыления комбинированной мишени, состоящей из графита и серебра.

Микроструктура пленок а-С:Н<Ag>. Микроструктура пленок а-С:Н, содержащих примесь серебра, была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 23.1 приведены микрофотографии и электронограммы пленок а-С:Н<Ag>.

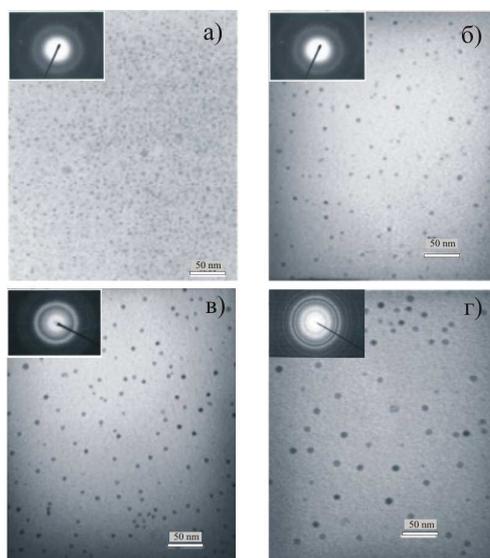


Рис. 23.1.
Микрофотографии и электронограммы пленок а-С:Н<Ag> с разной концентрацией серебра: а – 0, б – 5, в – 14, г – 20 ат.%

Из рисунка видно, что атомы серебра образуют в аморфной матрице алмазоподобного углерода изолированные кластеры сферической формы, размеры которых растут с ростом концентрации серебра в пленках. По микрофотографиям был определен средний диаметр кластеров. Установлено, что он изменяется от 2 до 8 нм при изменении концентрации серебра в пленках а-С:Н<Ag> от 1 до 20 ат.%.

Морфология поверхности пленок а-С:Н<Ag> с концентрацией серебра от 0 до 20 ат.% исследована методом атомно-силовой микроскопии (рис. 23.2).

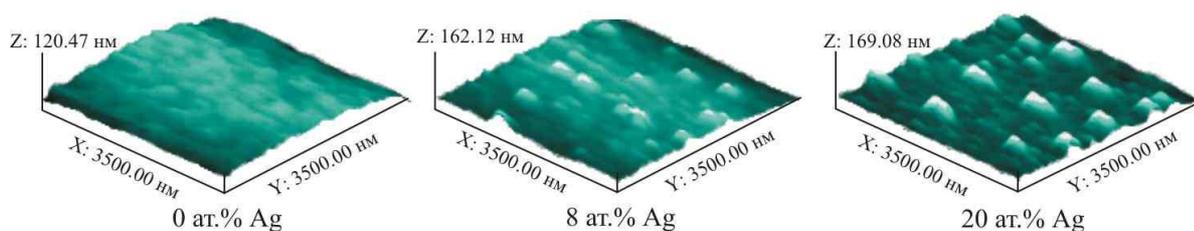


Рис. 23.2. Морфология поверхности пленок а-С:Н<Ag> с концентрацией серебра от 0 до 20 ат.% (атомно-силовая микроскопия).

Электрические свойства системы а-С:Н<Ag>. Зависимость электропроводности пленок а-С:Н<Ag> при $T=300\text{ K}$ от концентрации атомов серебра приведена на рис. 36.3. Видно, что вплоть до 3 ат.% Ag проводимость пленок слабо возрастает с увеличением концентрации Ag. При дальнейшем повышении концентрации происходит скачкообразный рост проводимости пленок а-С:Н<Ag>, а затем, при концентрации серебра 10 ат.%, проводимость пленок достигает насыщения. Из данных по температурной зависимости проводимости пленок а-С:Н<Ag> с разной концентрацией Ag следует, что в области концентраций, меньших 10 ат.%, зависимость $\sigma(T)$ имеет полупроводниковый характер, а при концентрациях Ag, превышающих 10 ат.%, характер зависимости $\sigma(T)$ близок к металлическому.

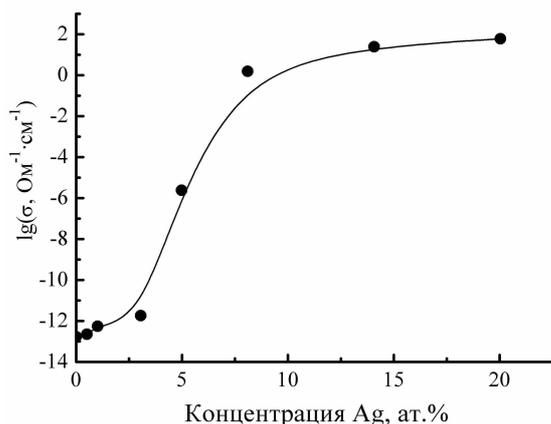


Рис. 23.3.
Зависимость перколяционной электропроводности пленок а-С:Н<Ag> от концентрации серебра ($T=300\text{ K}$)

Оптические свойства системы а-С:Н<Ag>. При исследовании спектров оптического поглощения в пленках а-С:Н<Ag> обнаружено резонансное поглощение вблизи 420 нм (рис. 23.4). Видно, что интенсивность и полуширина резонансного пика поглощения зависят от концентрации атомов серебра в пленках. По-видимому, наблюдаемое резонансное поглощение связано с плазменными колебаниями свободных электронов в нанокластерах серебра. Такое явление наблюдалось и в других материалах, содержащих нанокластеры металлов.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения такой системы с нанокластерами металла, имеющими размеры меньше чем $\lambda/20$ (λ - длина волны падающего излучения), описывается теорией рассеяния Ми (Мie). Согласно этой теории, коэффициент поглощения и длина волны связаны соотношением

$$\alpha = \frac{18\pi^3}{\lambda} \cdot \frac{V\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2n^2)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (23.1)$$

где $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ и V - диэлектрическая постоянная и объемная доля металлических нанокластеров, соответственно, n - коэффициент преломления диэлектрической матрицы. Резонансное поглощение наблюдается при условии $\varepsilon_1 + 2n^2 = 0$.

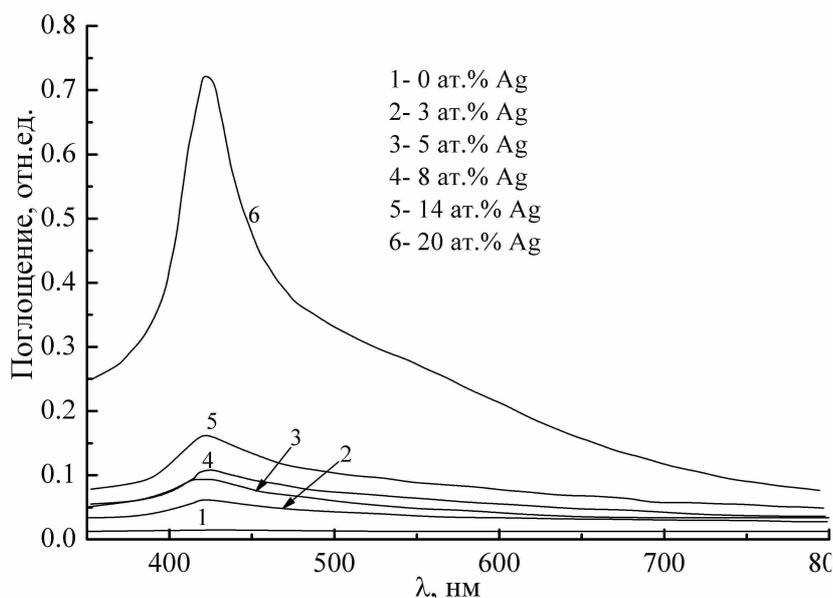


Рис. 23.4.
Плазменное резонансное поглощение в пленках а-С:Н<Ag> с разной концентрацией серебра

Средний диаметр D внедренного нанокластера вычисляется из полуширины пика резонансного оптического поглощения $\Delta\lambda$ по формуле

$$D = \frac{v_f \lambda_p^2}{\pi c \Delta\lambda}, \quad (23.2)$$

где v_f – скорость электронов на уровне Ферми в металле (для серебра $v_f = 1,39 \cdot 10^8$ см/с), c – скорость света, λ_p – характеристическая длина волны при которой происходит плазменный резонанс.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют об эффективной возможности примесной модификации электрических и оптических свойств пленок аморфного алмазоподобного углерода.

Лекция № 24. Структура, электрические и оптические свойства аморфных пленок ХСП, полученных разными методами. Наногетероморфизм аморфных структур.

В настоящее время в физике неупорядоченных структур достаточно широко обсуждается вопрос об особенностях их атомной структуры. Для описания структуры некристаллического вещества предложено новое понятие – наногетероморфизм, которое означает одновременное сосуществование в некристаллическом материале различающихся по структуре фрагментов нанометрического масштаба, характеризующихся ближним и средним порядком в расположении атомов и не имеющих дальнего порядка. Эффекты наноразмерного фазового разделения могут быть причиной ярко выраженных различий физических свойств, например, снижение температуры размягчения T_g , уменьшение оптической ширины запрещенной зоны и т.д. и представляют большой интерес в физике некристаллических материалов. Рассмотрение атомной структуры некристаллических материалов с позиции наногетероморфизма наиболее актуально для халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), так как они имеют структуру с низкой координацией атомов, обладающую высокой лабильностью.

В данной лекции в сравнении приводятся результаты исследования атомной структуры аморфных пленок модельного для ХСП состава – сульфида мышьяка ($a\text{-As}_2\text{S}_3$), полученных методами термического испарения в вакууме (ТИ-пленки) и высокочастотного ионно-плазменного распыления (ВЧ-пленки). Как известно, эти методы существенно различаются условиями перевода вещества в атомарное состояние и формирования твердой фазы на подложке. Установлено, что ТИ- и ВЧ-пленки отличаются электронными параметрами и существенно различным спектром локализованных состояний. В частности, ширина оптической запрещенной зоны у ВЧ-пленок (2,25 эВ) заметно меньше чем у ТИ-пленок (2,43 эВ).

Атомная структура отожженных пленок изучалась методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния (КРС) пленок регистрировались при комнатной температуре на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum GX Raman FT-IR по схеме с обратным рассеянием под углом 180° . Для возбуждения колебательных мод использовалось вертикально поляризованное излучение лазера DPY Nd:YAG с длиной волны 1,064 мкм. Молекулярная структура пленок (количество основных структурных единиц) была исследована с помощью дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГА) на установке Mettler Toledo Star SW 7.01. Для проведения ДТГА пленки $a\text{-As}_2\text{S}_3$ осаждались на полированные стеклянные подложки, а затем соскабливались в виде порошка. В качестве эталонного образца использовался Al_2O_3 . Погрешность в определении изменении массы образцов с температурой составляла $\Delta m = \pm 0,001$ мг.

Установлено, что пленки $a\text{-As}_2\text{S}_3$, приготовленные разными методами, имеют различия в параметрах ближнего и среднего порядков атомной структуры. У ВЧ-пленок протяженность областей среднего порядка заметно меньше, чем у ТИ-пленок, что свидетельствует о большей разупорядоченности структуры этих пленок на уровне среднего порядка.

Спектры КРС пленок также существенно различаются и у ВЧ-пленок они имеют значительно более сложный вид. Спектр КРС ТИ-пленок $a\text{-As}_2\text{S}_3$ характеризуется основным пиком с максимумом при 340 см^{-1} . Разложение этого пика по методу Гаусса показало, что его можно описать двумя гауссовыми распределениями, максимумы которых расположены при 335 см^{-1} и 379 см^{-1} , причем амплитуда первого распределения намного превышает амплитуду второго. Основной пик в спектре КРС ВЧ-пленок более широкий, чем у ТИ-пленок, имеет максимум при 340 см^{-1} и изгиб при 355 см^{-1} . Разложение по методу Гаусса показывает, что основной пик, может быть представлен суперпозицией четырех гауссовых распределений с примерно одинаковыми амплитудами, имеющими максимумы при $319, 339, 360$ и 384 см^{-1} . Из спектров КРС следует, что матрица ТИ-пленок, содержит основную структурную единицу $\text{AsS}_{3/2}$ и дополнительные структурные единицы с избытком мышьяка и серы. Дополнительной структурной единицей с избытком мышьяка может быть молекула типа As_4S_4 . Из спектров КРС ВЧ-пленок следует, что их локальная структура сформирована несколькими (четырьмя) структурными единицами, среди которых могут быть $\text{AsS}_{3/2}$ и As_4S_4 .

Из результатов дифференциального термогравиметрического анализа пленок, проведенного в области температур от 100 до 600°C , следует, что спектр ДТГА ВЧ-пленок существенно отличается от ТИ-пленок. Спектр ДТГА ($dm/dt \sim T$) ТИ-пленок характеризуется простой формой и двумя минимумами – основным, расположенным при температуре 525°C , и незначительным дополнительным минимумом при 462°C . Это свидетельствует о том, что структура ТИ-пленок $a\text{-As}_2\text{S}_3$ характеризуется основной и дополнительной структурными единицами. В отличие от этого спектр ДТГА ВЧ-пленок имеет сложную форму и характеризуется ярко выраженными двумя пиками с минимумами при температурах 430 и 462°C , причем пик с минимумом при 462°C имеет широкую форму и при уменьшении скорости нагрева, по-видимому, может распадаться на несколько пиков. Этот факт позволяет утверждать, что структура ВЧ-пленок $a\text{-As}_2\text{S}_3$ сформирована из двух и более структурных единиц. Результаты изучения структуры ТИ- и ВЧ-пленок методом ДТГА согласуются с результатами по КРС.

Анализируя результаты исследований можно заключить, что ТИ- и ВЧ-пленки $a\text{-As}_2\text{S}_3$ существенно отличаются параметрами ближнего и среднего порядков атомной структуры и структурными единицами, формирующими пленку. Атомная структура пленок $a\text{-As}_2\text{S}_3$ может быть рассмотрена с позиций наногетероморфизма, который более ярко выражен в ВЧ-пленках.

Лекция № 25. *Магнитные свойства наноматериалов. диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики и ферриты. Суперпарамагнитное состояние. Магнитокалорический эффект.*

Как известно, по магнитным свойствам вещества подразделяются на **диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики и ферриты.**

В крупных кристаллах перестройка доменной структуры под влиянием внешнего поля сопровождается гистерезисом (запаздыванием) отклика материала на изменение поля.

Таблица 25.1. Влияние размерного фактора на характеристики ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков

Размер кристаллитов, нм	Ферромагнетики	Сегнетоэлектрики	Сегнетоэластики
1000	<p>Многодоменная структура</p>	<p>Многодоменная структура</p>	<p>Многодоменная структура</p>
100	<p>Однодоменная структура</p>	<p>Однодоменная структура</p>	<p>Однодоменная структура</p>
10	<p>Суперпарамагнетик</p>	<p>Суперпараэлектрик</p>	<p>Суперпараэластик</p>
1	<p>Парамагнетик</p>	<p>Параэлектрик</p>	<p>Параэластик</p>

H – напряженность магнитного поля; E – напряженность электрического поля;
 M – намагниченность; ϵ – деформируемость (деформация);
 σ – напряженность силового поля

Отмеченные в табл. 25.1 состояния хорошо изучены для магнетиков; о суперэлектриках и особенно о суперэластиках известно гораздо меньше.

Размерные пределы, указанные в табл. 25.1, довольно приблизительные. Так, переход от многодоменной к однодоменной структуре для ферромагнетиков происходит примерно при размере частиц 30 нм (частицы Fe 23 нм, сплава Fe_{0.4}Co_{0.6} 28 нм; игольчатые частицы γ -Fe₂O₃ 40 нм).

Суперпарамагнетизм проявляется для наночастиц (нанокристаллитов) ферро-, ферри- и антиферромагнетиков в условиях, когда энергия тепловых флуктуации становится сравнимой с энергией поворота магнитного момента частиц. Тепловая энергия $k_B T$ (k_B - постоянная Больцмана) как бы нарушает магнитный порядок, и поведение магнитных моментов частиц подобно поведению парамагнитного газа атомов или молекул. Супермагнетизм частиц железа наблюдается при их размере примерно 7 нм, а частиц γ -Fe₂O₃ - при 30 - 40 нм.

Еще одним интересным явлением, присущим наноматериалам, является **магнитокалорический эффект**. Суть его состоит в следующем. Если материал, содержащий очень малые по размерам магнитные частицы в немагнитной или слабомагнитной матрице, поместить в магнитное поле, то магнитные спины частиц будут стремиться выстроиться вдоль направления приложенного магнитного поля.

Лекция № 26. Механические свойства наноструктурных материалов. Ползучесть. Вязкость (внутреннее трение). Неупругость. Твердость, прочность, пластичность, упругие характеристики наноматериалов.

Твердость, прочность, пластичность, упругие характеристики наноматериалов интенсивно изучаются при комнатных, низких и высоких температурах. Независимо от области применения любые материалы должны отвечать определенным механическим

характеристикам. Последнее определяет интерес к исследованию проблем деформации и разрушения, не говоря уже о специфике разработок в области конструкционных материалов, эксплуатация которых определяется, прежде всего, уровнем механических свойств. **Прочность** и **особенно пластичность** являются **высоко структурно-чувствительными параметрами** и для них проблема аттестации применительно к наноматериалам приобретает первостепенное значение.

Для иллюстрации на рис. 26.1, *а, б* показано влияние размера зерен на твердость, прочность и относительное удлинение образцов железа, полученных методом горячего прессования порошков, подвергнутых интенсивному измельчению.

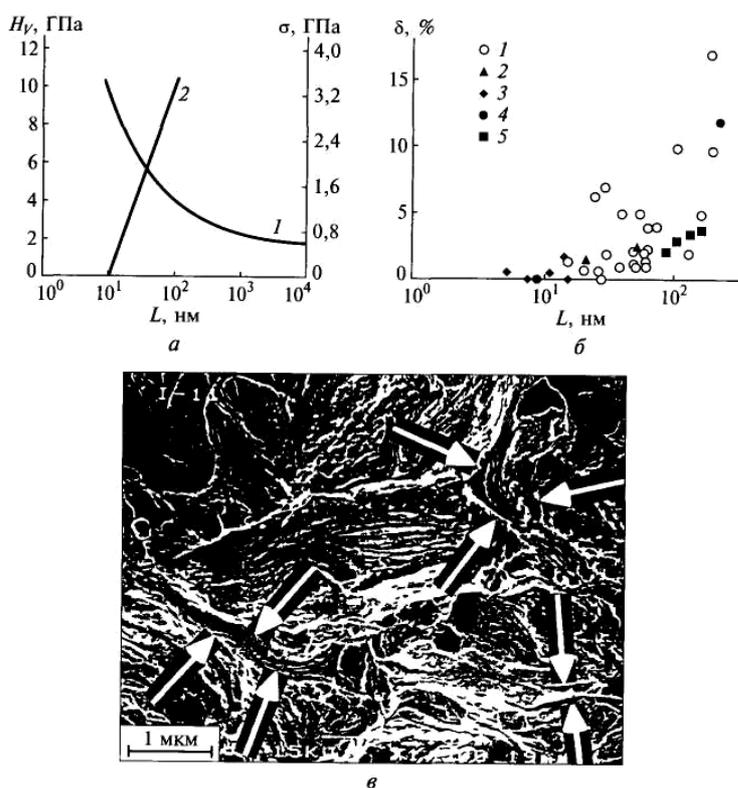


Рис. 26.1. Влияние размера зерен на свойства материалов: *а* - зависимость твердости (1) и прочности (2) железного компакта от размера зерен, *б* - зависимость относительного удлинения образца меди (1), серебра (2), палладия (3), сплава алюминия с цирконием (4), алюминия с титаном (5), *в* - микрофотография железного компакта, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (стрелками показаны поры и разрывы)

Если твердость как наименее структурно-чувствительная характеристика закономерно увеличивается с уменьшением размера зерна, то прочность и особенно пластичность существенно снижаются. Электронно-микроскопическое исследование образцов обнаружило наличие в структуре несплошностей и пор с надрезами (рис. 26.1, *в*), которые провоцировали зарождение трещин, что способствовало снижению показателей прочности и особенно пластичности, нивелируя положительное влияние наноструктуры.

Наличие пор и других дефектов, остаточные напряжения, примеси в объеме зерен и на поверхностях раздела, текстура - все это должно учитываться при анализе механических свойств наноматериалов.

Лекция № 27. Теоретическое рассмотрение механизмов деформации наноматериалов. Основные результаты.

Теоретически механизм деформации наноматериалов рассматривался многими исследователями. Рассмотрим основные результаты этих работ:

1) Начальная стадия деформации наноматериалов связана с проскальзыванием на границах зерен, которое сопровождается генерацией дислокаций от межзеренных границ внутрь зерен. Эта генерация прекращается при определенных размерах зерна, что и проявляется в аномалиях соотношения Холла–Петча.

2) Моделирование деформации наноматериалов методами молекулярной динамики* показало, что пластическая деформация реализуется по границам зерен в виде большого числа небольших по размеру сдвигов, когда небольшое количество атомов перемещаются друг относительно друга и зависимость деформирующего напряжения и предела *текучести* от размера зерен имеет вид обратного соотношения Холла–Петча (И. Шютц, Е. Ван Свигенгоген). На рис. 27.1 приведены компьютерные изображения нанокристаллической меди ($L \approx 5,2$ нм) до и после деформации со степенью 10%. Расчет был выполнен для системы из 16 зерен, содержащей примерно 10^5 атомов. Заметно уширение межзеренных границ; стрелкой показаны две частичные дислокации, движение которых приводит к возникновению дефекта упаковки.

3) Анализ роли тройных стыков показал, что зарождение дислокаций может активно протекать в этих областях за счет рассогласования в результате пластических поворотов; кроме того, тройные стыки могут способствовать пластической деформации при отсутствии заметной диффузионной подвижности. Такие подходы также дают возможность качественно объяснить аномалии зависимости Холла–Петча.

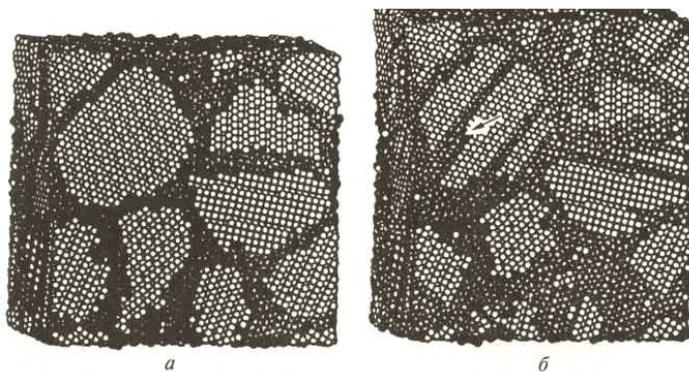


Рис. 27.1. Расчетная модель структуры нанокристаллической меди до (а) и после (б) деформации

Хотя теоретические работы позволили глубже понять механизм деформации наноматериалов, однако предсказание механического поведения этих объектов если и возможно, то в очень ограниченной степени.

Ранее уже отмечалось, что значение модуля упругости для наноматериалов практически не отличается от такового применительно к обычным крупнокристаллическим объектам. Это заключение верно лишь для объектов, у которых доля поверхностей раздела в общей наноструктуре не очень велика. При размере кристаллитов ≤ 10 нм (особенно $\leq 4 - 5$ нм), когда эта доля составляет десятки процентов, значение упругих характеристик должно уменьшаться, следуя примерно аддитивному соотношению, поскольку, как известно, модули упругости аморфных веществ меньше, чем кристаллических.

На первых порах исследования наноматериалов большие надежды возлагались на возможность повышения пластичности хрупких материалов за счет наноструктуры. Однако более детальное изучение вязкости разрушения K_{IC} нанокристаллических оксидов, нитридов, боридов и других объектов, разрушающихся без заметной остаточной деформации, не выявило роста этого параметра с уменьшением размера кристаллитов. Ранее отмечалось, что разрушение наноматериалов в основном носит интеркристаллитный характер, т.е. трещины распространяются по межзеренным границам. Поэтому длина трещин в монокристаллах и наноматериалах мало отличается, и сопротивление их распространению мало зависит от размера нанозерен. Наоборот,

результаты измерения K_{IC} свидетельствуют о том, что вязкость разрушения даже снижается с уменьшением L . Так, для сплава Fe–Mo–Si–B, полученного контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, изменение прочности и вязкости разрушения в зависимости от размера зерна носит немонотонный характер с максимумом при $L \approx 40 - 50$ нм. Для оксида циркония, легированного небольшими добавками Y_2O_3 (1 - 1,5 %), максимальные значения K_{IC} (16 - 17 МПа·м^{1/2}; это совпадает с максимальными значениями для крупнозернистого ZrO_2) реализуются при размере кристаллитов 90 – 110 нм, а при дальнейшем уменьшении L происходит снижение вязкости разрушения. Специфика изменения K_{IC} для оксидоциркониевых материалов состоит в особенностях превращения тетрагональной модификации в моноклинную, что сопровождается изменением объема и напряженного состояния, когда возникающие сжимающие напряжения препятствуют распространению трещин и способствуют повышению характеристик трещиностойкости.

Повышения K_{IC} можно ожидать для многофазных наноккомпозитов с нанокристаллической матрицей, когда трещина будет огибать включения и ее протяженность будет заметно превышать линейный маршрут для монокристаллов и небольшую «зубчатость» для однофазных наноматериалов. Главная трудность состоит в получении наноккомпозитов с минимальной пористостью. Некоторые положительные результаты с использованием интенсивных методов консолидации уже получены. Например, для композиции $Al_2O_3-ZrO_2$ (10%) (размер зерен матрицы 40 нм, размер включений 25 нм, относительная плотность 98 %) значение K_{IC} составило 8,38 МПа·м^{1/2}.

Интенсивно исследуются также деформационные характеристики наноматериалов при высоких температурах. С одной стороны, эти результаты важны для разработки высокожаропрочных сплавов. В этой связи заслуживают внимания данные об оксидных эвтектических наноккомпозитах типа $Al_2O_3-(Y_2Al_5O_{12})-ZrO_2$ (размер зерна около 100 нм), полученных вытягиванием из расплавов и обнаруживающих прочность при комнатной температуре более 1,5 ГПа, а при $T = 1200^\circ C - 1$ ГПа. С другой стороны, сведения о **ползучести (крипе)** интересны и для создания режимов сверхпластичности, т. е. высоких степеней деформации, которые могут быть использованы при высокотемпературной обработке давлением.

Параметры ползучести наноматериалов могут отличаться от таковых для обычных крупнозернистых объектов. Если уровень напряжений не очень велик (не превосходит предел **текучести**) и ползучесть имеет диффузионный характер, то скорость ползучести будет обратно пропорциональна размеру зерна во второй и даже в третьей степени (известные соотношения Набарро–Херринга и Кобла):

$$\dot{\epsilon} \sim 1/L^2 \text{ и } \dot{\epsilon} \sim 1/L^3$$

Если имеет место дислокационная ползучесть, то скорость ползучести должна снижаться с уменьшением размера зерна, как это описывалось ранее для комнатных температур. При диффузионной ползучести имеет место линейная зависимость от напряжения, а при дислокационной – степенная. Однако в чистом виде диффузионная и дислокационная ползучесть применительно к наноматериалам реализуются редко, поскольку практически во всех случаях нужно считаться с протекающей при высоких температурах рекристаллизацией, т.е. с ростом размера зерна.

Лекция № 28. *Стабильность наноструктур. Рост зерен. Диффузия. Общие закономерности, роста зерен (рекристаллизации) в наноматериалах. Реакционная способность. Катализ.*

Особенности наноструктуры определяют то обстоятельство, что практически все наноматериалы, за исключением супрамолекулярных, по своей природе неравновесны. Удаление этих систем от равновесия обусловлено как наличием избыточной свободной поверхностной энергии, так и присутствием неравновесных фаз, сегрегации, микропор и т.д. Вполне очевидно, что при термических воздействиях, а также в силовых и

радиационных полях могут иметь место рекристаллизационные, сегрегационные, гомогенизационные и релаксационные процессы; фазовые переходы; явления распада и образования фаз, аморфизации, спекания и заплывания нанопор (нанокапилляров). Все это может приводить к большей или меньшей эволюции наноструктуры, а иногда и к ее аннигиляции, сопровождаясь изменением физических, химических, механических и других свойств. В этой связи изучение закономерностей стабильности наноструктур приобретает особое значение.

Рассмотрим некоторые общие закономерности, которые можно сформулировать на основе анализа приведенных данных и других результатов изучения роста зерен (рекристаллизации) в нанокристаллических объектах.

1. Логарифмически-нормальные или нормальные распределения зерен по размерам остаются практически неизменными для исходных и отожженных образцов. Многочисленные исследования кинетики выявили большое разнообразие результатов. Так, можно отметить, что хотя степенной закон кинетики роста зерен, в принципе, выполняется, но отдать предпочтение соотношению типа $L \sim t^{1/2}$ или другим соотношениям типа $L \sim t$, $L \sim t^{1/3}$, $L \sim t^{1/4}$ часто бывает довольно трудно. В опытах по изотермическому отжигу нанокристаллов NbAl_3 , полученных механическим легированием, и сплавов $\text{Fe}_{33}\text{Zr}_{67}$ и $(\text{Fe}, \text{Co})_{33}\text{Zr}_{67}$, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, было показано, что выполняется соотношение $L \sim t^{1/3}$. Показатели степеней n могут зависеть не только от объектов исследования, но и от интервала температур ($1/n = 0,05 - 0,5$). Детальное исследование кинетики роста нанозерен при отжиге порошков моноалюминида рутения выявило удовлетворительное соответствие опытных данных следующему выражению:

$$\frac{L_t^2 - L_{\max}^2}{L_0^2 - L_{\max}^2} = \exp\left[-\frac{2qt}{L_{\max}^2}\right],$$

где q - кинетическая константа; L_t, L_0 - соответственно текущий и начальный размер зерна; L_{\max} - максимальный размер зерна при данной температуре отжига, определяемый факторами, ограничивающими рост зерен (например, пограничными выделениями).

2. Длительная выдержка даже при комнатной температуре сопровождается ростом зерен (см. рис. 11.2). Эти случаи принято относить к так называемому аномальному росту зерен, когда распределение зерен по размерам весьма неоднородно и большие зерна являются как бы зародышами для аномального роста. Энергии активации роста зерен в наноматериалах близки по значениям к таковым для зернограничной диффузии. В широком интервале температур выявлено повышение энергии активации роста границ с увеличением температуры; например, для нанокристаллов RuAl в интервалах температуры 873 – 1073, 1073 – 1173 и 1073 – 1273 K значения энергии активации составили соответственно 39, 72 и 213,5 кДж/моль, что связывается с прогрессирующим температурным влиянием пограничных сегрегации на замедление роста зерен. Значение энергии активации роста нанозерен железа при низких температурах составляло 125 кДж/моль (что близко к энергии активации граничной самодиффузии в железе), а для более высоких температур – 248 кДж/моль (что примерно соответствует энергии активации объемной самодиффузии). Эти результаты трактуются как наличие различных механизмов роста в низко- и высокотемпературном интервалах.

3. Низкотемпературное измельчение порошков Fe–Al снижает склонность к рекристаллизации, что связывается с образованием тонких частиц FeAl_2O_4 и пограничных сегрегации. Примеси внедрения (кислород, азот и др.) и образующиеся оксиды и нитриды сдвигают температуру начала роста зерен в более высокую область, что обнаружено в случае систем Ag–O, Ti–N, Mo–N. На примере двухфазных наносистем Si–Ag и TiN– Si_3N_4 показана их термостабильность.

4. В пленках размер кристаллитов гораздо меньше толщины пленки, но коррелирует с последней. Уменьшение толщины пленок способствует росту зерен. Однако в многослойных пленках с уменьшением толщины слоев термическая стабильность

повышается; некоторые исследователи также отмечают, что термическая стабильность зерен возрастает с уменьшением их размеров.

5. Рост зерен сопровождается изменением физико-механических свойств, хотя при этом меняются и другие параметры структуры (микроискажения, степень порядка и др.).

Реакционная способность. Катализ. Если информация о химических свойствах кластеров и изолированных наночастиц весьма обширна, то применительно к консолидированным наноматериалам эти сведения весьма ограничены и исчерпываются главным образом информацией о взаимодействии наноструктурных пленок с газами и о коррозионной стойкости электроосажденного нанокристаллического никеля. Коррозионная стойкость последнего оказалась вполне удовлетворительной даже при таких жестких технологических испытаниях, как коррозия под напряжением при температуре 350°C в 10%-м растворе NaOH в течение 3000 ч (характерно, что в аналогичных условиях традиционные никелевые сплавы оказались неконкурентоспособными). Более того, в силу особенностей структуры наноматериалы могут быть лишены так называемой **локализованной коррозии**, поскольку в целом средняя локализация вредных примесей на многочисленных границах и тройных стыках может быть гораздо ниже, чем в обычных материалах.

Из общих соображений диффузионное насыщение чистых нанометаллов, например, водородом, азотом, кислородом и углеродом должно начинаться при более низких температурах за счет интенсификации пограничных потоков. Это действительно наблюдалось на примере азотирования нанокристаллического железа, когда температура снижалась примерно в два раза. В то же время окисление нитридных и других одно- и многослойных пленок выявило, что в ряде случаев эти объекты **характеризуются весьма высоким сопротивлением окислению**.

Переход к наноматериалам позволяет:

- 1) снижать энергию образования дефектов и повышать диффузионную подвижность компонентов;
- 2) изменять физико-механические свойства материалов;
- 3) управлять процессами образования пограничных сегрегации и неравновесных фаз;
- 4) в случае порошковых пленок снижать температуру спекания ультрадисперсного порошка.

Все перечисленное расширяет возможности создания сенсоров с повышенными эксплуатационными характеристиками (чувствительностью, селективностью, быстрой отклика, стабильностью, долговечностью и т.д.).

Предпринимаются попытки установить общие закономерности образования активных состояний на поверхности катализаторов различного происхождения (в том числе и наноструктурных) в зависимости от параметров различных каталитических реакций. **Обращается внимание, что удельная каталитическая активность металлических наночастиц не только немонокотонно зависит от размера частиц, но значительную роль играет и распределение наночастиц (например, в полимерных матрицах), т. е. расстояние между ними, что связывается с возможным перераспределением электронов.**

Модуль 7. Применение наноматериалов – 4 ч.

Лекция № 29. Введение. Применение конструкционных, инструментальных и триботехнических наноматериалов. Применение пористых наноматериалов и наноматериалов со специальными физико-химическими свойствами.

Рассмотрим основные реальные и потенциальные области применения наноматериалов в **машиностроении, химической промышленности, электротехнике, энергетике, электронике, информационных и компьютерных**

технологиях, биологии и медицине, в области охраны окружающей среды, а также в некоторых других областях.

Различные отрасли промышленности и сферы человеческой деятельности являются потребителями наноматериалов. Например, такой потребитель, как автомобилестроение выдвигает перед нанотехнологией следующие задачи: совершенствование фильтров для очистки отходящих газов; разработка эффективных методов хранения и использования водорода, а также создание высокоэффективных систем преобразования энергии; совершенствование электронного и компьютерного оборудования; создание безыносных пар трения, синтез высокопрочных полимерных композитов и др. Все это должно обеспечить создание высокоэкономичных и экологически чистых транспортных средств с высокой комфортабельностью и безопасностью. Американские специалисты считают, что достижения нанотехнологии коренным образом преобразуют вооруженные силы, включая технику, вооружение, системы связи и управления, а также солдатскую одежду и медицинское обслуживание

Конструкционные, инструментальные и триботехнические материалы

Конструкционные машиностроительные наноматериалы общего назначения пока еще не получили широкого распространения. Применительно к порошковым консолидированным наноматериалам это связано как с ограниченностью размеров и формы порошковых изделий, так и, главным образом, с трудностью сохранения наноструктуры при их спекании. Низкая текучесть и прессуемость, легкая окисляемость и загрязняемость, агломерируемость - все это тоже создает трудности при применении порошковых наноматериалов. Такие недостатки многих порошковых и других наноматериалов, как низкие пластические характеристики и остаточная пористость до сих пор не преодолены.

Тем не менее, можно отметить ряд положительных моментов. Например, высокопрочные ($\sigma_b = 1,4$ ГПа) алюминиевые сплавы ($Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$), которые были получены из распыленных аморфных порошков путем горячего ($T \approx 400^\circ C$) прессования при давлении 1,2 ГПа. В структуре этих сплавов наблюдались кристаллические наночастицы размером 30 – 100 нм, а относительное удлинение составляло около 1 %. Циркониевые сплавы с добавками Al, Ni, Ag, Cu, полученные контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, также продемонстрировали высокие механические свойства при испытании на растяжение и на сжатие с удовлетворительными пластическими характеристиками.

Для аэрокосмических технологий разработаны новые пленочные антифрикционные композиционные наноматериалы на основе TiN/MoS₂, TiB₂/MoS₂, WC/аморфный углерод/WS. Эти объекты, получаемые магнетронным распылением или лазерным испарением, характеризуются, с одной стороны, значительной твердостью (около 10 – 20 ГПа), что обеспечивает высокую износостойкость, а с другой стороны, низким коэффициентом трения (менее 0,1), что обусловлено наличием в структуре так называемых твердых смазок (халькогенидов переходных металлов VI группы Периодической системы). Размер фазовых включений составляет менее 5 – 10 нм. Эти материалы могут стабильно использоваться при трении в различных средах (в вакууме, влажном воздухе, азоте и т.д.) в широком интервале температуры.

Добавки частиц и волокон в полимерные матрицы – хорошо известный прием повышения физико-механических свойств полимеров, а также их огнестойкости. Замена многих металлических материалов на полимеры, армированные наночастицами, приводит в автомобилестроении к уменьшению массы автомобиля, снижению потребления бензина и вредных выбросов. Добавки сажи к резинотехническим и другим пластмассовым изделиям уже давно широко применяются. Однако эта технология по экологическим требованиям далека от совершенства, и в настоящее время проводятся исследования с использованием других добавок (наночастиц Al₂O₃, SiO₂ и т.д.).

Интенсивно изучаются физико-механические свойства нанокompозитов, содержащих добавки нанокристаллов алмаза и углеродных нанотрубок. Полученные данные свидетельствуют о возможности повышения прочности и особенно износостойкости. В таблице приведены сравнительные данные по свойствам политетрафторэтилена с добавками технического углерода и нанокристаллического алмаза. Преимущества алмаза очевидны; упрочнение за счет добавок углеродных нанотрубок может быть еще более значительным.

Характеристики политетрафторэтилена с добавками технического углерода и нанокристаллического алмаза

Добавка	Модуль упругости при сжатии, МПа	Коэффициент трения	Относительная износостойкость
Отсутствует	4,2	0,21	1
Технический углерод (20 %)	11,5	0,32	25
Нанокристаллический алмаз (5 %)	4,5	0,21	70

Пористые материалы и материалы со специальными физико-химическими свойствами

Катализаторы, краски, пористые среды, включая фильтры, химические источники энергии и сенсоры – это одни из наиболее характерных приложений наноматериалов в химической и других отраслях промышленности. Пористые наноструктуры используются для диффузионного разделения газовых смесей (например, изотопов и других сложных газов, отличающихся молекулярной массой). Размер пор («окон») в обычных цеолитах изменяется в интервале 0,4 – 1,5 нм и зависит от числа атомов кислорода в циклических структурах, образующих цеолит.

Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO_2 нашли применение в приборах для очистки воздуха от органических загрязнений бытового и промышленного происхождения в различных помещениях: квартирах, цехах, детских садах, больницах, офисах и т.д. Принцип работы приборов основан на фотокаталитическом окислении органических примесей на поверхности нанокристаллического TiO_2 под воздействием ультрафиолетового излучения.

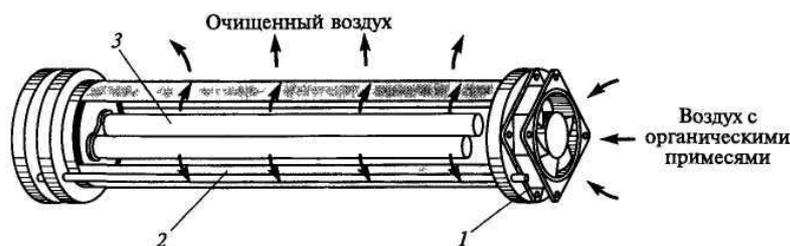


Схема фотокаталитического очистителя воздуха:

1 - вентилятор, 2 - фотокаталитический элемент с покрытием из нанокристаллического TiO_2 ; 3 - ультрафиолетовая лампа

Ниже показана схема аналитического устройства с подогреваемым сенсорным слоем; отмечена возможность селективного определения CO , CH_4 и C_2H_5OH , а также CO , CH_4 и H_2 при изменении влажности.

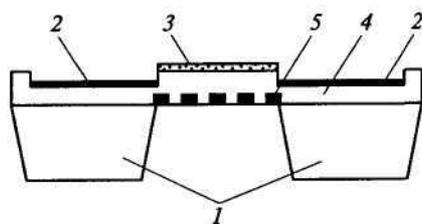


Схема сенсорного устройства на основе пленки SnO₂ толщиной 0,8 мкм:

- 1 - кремниевые подложки,
- 2 - электроды,
- 3 - сенсорная пленка,
- 4 - изолятор,
- 5 - нагреватель

В ряде стран (например, в Италии) уже имеется положительный опыт применения нанокристаллических сенсоров для контроля состава атмосферы в районе бензоколонок, однако проблемы снижения стоимости и длительности стабильной работы все еще не решены. Тем не менее, многие положительные качества наносенсоров, такие как высокая чувствительность, селективность, быстрота отклика, возможность изменения их физико-химических и физико-механических свойств, определяют перспективы их широкого применения.

Лекция № 30. *Наноматериалы со специальными физическими свойствами: магнитные наноматериалы, проводящие наноматериалы и изоляторы, наноструктурированные полупроводниковые материалы (эмиттеры, транзисторы, выключатели). Наноматериалы для ядерной энергетики. Наноматериалы для медицины и биологии. Микро- и нанoeлектромеханические системы: создание сверхмалых копий известных макрообъектов; разработка принципиально новых образцов, не имеющих традиционных аналогов.*

Наноматериалы со специальными физическими свойствами

Это весьма многочисленная группа материалов, предназначенных для изготовления магнитомягких и магнитотвердых изделий; проводников, полупроводников и диэлектриков; различных компонентов лазерной, приборной, измерительной, вычислительной и атомной техники.

Магнитные наноматериалы.

В последние годы благодаря изучению свойств наноматериалов, полученных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, японскими учеными был открыт **новый класс магнитомягких материалов с высоким уровнем статических и динамических магнитных свойств** по сравнению с аналогичными по назначению кристаллическими и аморфными сплавами. Это сплавы на основе Fe – Si – В с небольшими добавками Nb, Cu, Zr и некоторых других переходных металлов (например, *Finemet*; в Германии сплавы этого типа называются «*Vitronperm*»).

Проводящие наноматериалы и изоляторы.

Сочетание высокой электропроводности и прочности необходимо при создании материалов для крупных магнитных систем с большой напряженностью магнитного поля. Перспективными в этом плане считаются проводочные нанокомпозиты типа Cu–Nb, технология изготовления которых заключается в совместном холодном волочении медных и ниобиевых прутков. В конечной структуре композита Cu–Nb (18 мас. %) средний поперечный размер ниобиевых волокон составляет около 100 нм; прочность на растяжение достигает 1,25 МПа, а электропроводность составляет около 70 % от электропроводности чистой меди. По достигнутым параметрам разработанные нанокомпозиционные провода были признаны одними из лучших в мире; они изготавливаются в опытно-промышленном объеме во ВНИИ неорганических материалов им. А. А. Бочвара (Москва).

Наноструктурированные полупроводниковые материалы.

Было установлено, что переход к наноструктурам в случае полупроводников сопровождается сдвигом спектров люминесценции в коротковолновую область, увеличением ширины запрещенной зоны и другими явлениями, что находит интересные и важные технические приложения. *Монокристаллические наночастицы CdSe в полимерных матрицах рассматриваются как возможные светодиоды и оптические переключатели для лазерных систем, а также сенсоры в биологических объектах.*

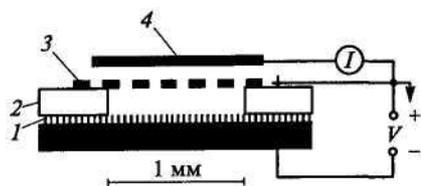


Схема полевого эмиттера на основе углеродных нанотрубок:

1 – пленка, состоящая из трубок, расположенных перпендикулярно подложке, 2 – изоляция; 3 – сетка; 4 – анод

Высокие эмиссионные свойства углеродных нанотрубок – основа для разработки электронных приборов с холодными катодами (электронные дисплеи, источники рентгеновского излучения, катодолуминесцентные источники света и др.), отличающихся от обычных аналогов пониженными значениями напряжения питания и потребляемой мощности, а также миниатюрностью и малой массой.

Известно много примеров создания экспериментальных диодов и транзисторов, т. е. двух- и трехэлектродных элементов на основе углеродных нанотрубок и других нанообъектов. Схема одноэлектронного молекулярного транзистора показана на рисунке. Кластерные частицы на основе Pd и Pt с лигандными оболочками (соединения типа $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$, расположенные в монослойных пленках стеариновой кислоты (пленки Ленгмюра–Блоджетт) на поверхности графита, формируют упорядоченную двухмерную решетку.

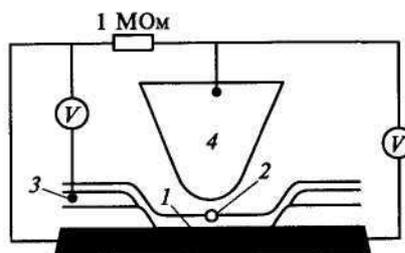


Схема молекулярного одноэлектронного транзистора:

1 – пленка Ленгмюра–Блоджетт; 2 – кластер; 3 – управляющий электрод; 4 – игла сканирующего туннельного микроскопа

Наноматериалы для ядерной энергетики.

Пористый бериллий считается перспективным для изготовления тритийвоспроизводящего blankets термоядерных реакторов. Изделия из бериллия пористостью 20 – 30 % играют роль отражателя и размножителя нейтронов. Для повышения прочности таких изделий и формирования микроячеистой структуры с полностью открытыми порами к обычному крупнокристаллическому порошку бериллия добавляется BeH_2 , разложение которого за счет образования наночастиц бериллия способствует укреплению контактов между частицами, а выделение водорода – образованию открытых пор.

Благодаря обилию поверхностей раздела как путей для выхода продуктов облучения нанокристаллическая структура может оказаться полезной и при создании малораспухаемых оболочечных и топливных материалов для тепловыделяющих элементов высокопоточных быстрых и тепловых атомных реакторов.

Наноматериалы для медицины и биологии.

Задача увеличения продолжительности и качества жизни мотивирует интенсивные разработки в области биоматериалов вообще и нанобиоматериалов в частности. Основные области применения наноматериалов в медицине, биологии и сельском хозяйстве весьма разнообразны:

- хирургический и стоматологический инструментарий;
- диагностика, наномоторы и наносенсоры;
- фармакология, лекарственные препараты и методы их доставки;
- искусственные органы и ткани;
- стимулирующие добавки, удобрения и т.д.;
- защита от биологического и радиологического оружия.

Рассмотрим наиболее характерные примеры. Как биологически полностью совместимый с живыми тканями титан перспективен в травматологии и стоматологии для изготовления протезов тазобедренных, коленных, челюстных и других суставов, пластин и спиц для костного сращивания, винтов для фиксации позвоночника и т. п. Однако нелегированный титан обладает невысокими механическими свойствами. Методы интенсивной пластической деформации, в частности, равноканальное угловое прессование, позволяют существенно измельчить материал, вплоть до получения зерен размером 100 – 200 нм, что значительно (в 2 – 3 раза) повышает механические свойства. Физико-механические характеристики наноструктурного титана находятся на уровне таковых для его лучших сплавов (например, типа Ti–V–Al), однако последние значительно уступают нелегированному титану по биологической совместимости.

В конструировании наномашин особое значение приобретает понимание закономерностей функционирования биологических систем, на что обращали внимание Р.Фейнман и Э.Дрекслер. Принципами подобия биологических систем занимается биомиметика; наномашинки могут быть также созданы и на основе подражания природным аналогам, но особенности работы биомоторов важны вообще для создания стабильных микро- и наноэлектромеханических систем.

Полезно отметить, что существуют, по крайней мере, **два подхода к конструированию наноустройств:**

1) создание сверхмалых копий известных макрообъектов;

2) разработка принципиально новых образцов, не имеющих традиционных аналогов.

Р.Фейнман более 40 лет назад в известном докладе, посвященном проблемам миниатюризации, обращал внимание на трудности, возникающие при попытках микрокопирования механических устройств. Например, при общем размере микроавтомобиля 1 мм точность обработки деталей должна соответствовать размерам порядка 10 атомов. Возникает также проблема смазки в нанозазорах, необходимость создания электропривода из нанопроводов и др. Изготовление самих конструктивных деталей микро- и наноразмера требует использования особых приемов порошковой и полимерной нанотехнологии, а также специальных методов сборки, контроля и т.д.

В то же время создание принципиально новых наноустройств типа наноэлектромеханических систем основывается на неизвестных ранее явлениях. Например, в наноприводах на основе многослойных углеродных нанотрубок используются, как электропроводящие свойства последних, так и их низкие фрикционные характеристики, что, конечно, требует детального изучения и понимания природы этих свойств.

В отличие от биомоторов такие наноэлектромеханические системы могут работать в широком диапазоне температур (от низких температур вплоть до нескольких сотен градусов) и в различных агрессивных средах. Полагают, что такие наномоторы могут найти применение в оптических переключателях, компьютерах и сотовых телефонах.

Сообщается также, что измерение перемещений на уровне тысячных долей нанометра может осуществляться с помощью наноэлектромеханических систем на основе датчика из GaAs (длина 3 мкм, ширина 250 нм, толщина 200 нм) в совокупности с одноэлектронным транзистором.

Понятно, что материаловедческие и технологические разработки, позволяющие за счет создания наноструктур варьировать физико-механические и физико-химические свойства и уменьшить габариты изделий, играют в создании микро- и наноэлектромеханических систем большую роль.