

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

СУСЛІКОВ Л.М., ДЬОРДЯЙ В.С.

ФІЗИКА І ТЕХНОЛОГІЯ
НАНОМАТЕРІАЛІВ

Навчальний посібник
для студентів фізико-технічних спеціальностей

Ужгород – 2023

УДК 620.3(075.8)

С 90

Сусліков Л.М., Дьордяй В.С. Фізика і технологія наноматеріалів: навчальний посібник для студентів фізико-технічних спеціальностей. – Ужгород: Видавництво «Говерла», 2023. – 437 с.

У посібнику систематично викладається сучасний стан досліджень нанокристалічних матеріалів. Узагальнено експериментальні результати щодо впливу нанокристалічного стану на мікроструктуру та механічні, електричні, теплофізичні, оптичні, магнітні властивості металів, сплавів та твердофазних сполук.

Розглянуто основні методи одержання ізолюваних наночастинок, ультрадисперсних порошків та компактних нанокристалічних матеріалів. Докладно обговорено розмірні ефекти в ізолюваних наночастинках та компактних нанокристалічних матеріалах, показано важливу роль границь розділу у формуванні структури та властивостей компактних наноматеріалів. Розглянуто основні методи дослідження наноматеріалів, описано структуру та властивості різних видів наноматеріалів, галузі їх застосування, особливості отримання.

Для магістрів та аспірантів, що навчаються на спеціальностях 105 «Прикладна фізика та наноматеріали», 104 «Фізика та астрономія», 102 «Хімія», а також для інженерно-технічних працівників та науковців, які цікавляться питаннями фізики, хімії, механіки та біології наноструктурних матеріалів.

Рецензенти:

Пуґа П.П. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри твердотільної електроніки та інформаційної безпеки УжНУ

Небола І.І. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри прикладної фізики УжНУ

Рекомендовано до друку

*Вченою радою ДВНЗ «Ужгородський національний університет
(протокол №9 від 36.10. 2023 р.)*

Рекомендовано до друку

*Редакційно-видавничою Радою ДВНЗ «УжНУ»
(протокол № 6 від 24.10. 2023р.)*

ISBN 978-617-8321-10-9

© ДВНЗ «УжНУ», 2023

© Сусліков Л.М., Дьордяй В.С. 2023

ЗМІСТ

| | |
|---|-----------|
| ВСТУП..... | 9 |
| | |
| РОЗДІЛ 1. НАНОМАТЕРІАЛОЗНАВСТВО: СУТНІСТЬ, ОБ'ЄКТИ ТА ЗМІСТ..... | 15 |
| 1.1. Загальні поняття про наноматеріали та нанотехнології..... | 15 |
| 1.2. Основні поняття і визначення | 22 |
| 1.3. Історія розвитку нанотехнологій..... | 31 |
| 1.4. Специфіка наноматеріалів та нанотехнологій..... | 36 |
| 1.5. Різновиди наноматеріалів та їх характеристика..... | 43 |
| 1.6. Класифікація наноматеріалів..... | 50 |
| 1.7. Міждисциплінарний характер нанотехнологій..... | 53 |
| 1.8. Перспективи та пріоритетні напрямки розвитку нанотехнології..... | 56 |
| | |
| РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРА НАНОМАТЕРІАЛІВ..... | 61 |
| 2.1. Роль поверхні і приповерхневих явищ в наноматеріалах..... | 61 |
| 2.2. Особливості структури наноматеріалів..... | 64 |
| 2.3. Перебудова ґратки поблизу поверхні..... | 71 |
| 2.4. Класифікація наноструктур..... | 73 |
| 2.5. Матеріали одновимірних наноструктур..... | 76 |
| 2.6. Дефекти в наноструктурованих матеріалах..... | 77 |
| 2.7. Нанокластери..... | 82 |
| 2.7.1. Упорядковані нанокластери..... | 84 |
| 2.7.2. Невпорядковані нанокластери та нижня межа нанокристалічності..... | 86 |
| 2.8. Нанокристали..... | 89 |
| 2.8.1. Неорганічні нанокристали..... | 89 |

| | |
|---|-----|
| 2.8.2. Органічні нанокристали..... | 93 |
| 2.9. Вуглецеві наноматеріали. Алотропні модифікації вуглецю..... | 94 |
| 2.10. Фулерени і нанотрубки..... | 98 |
| 2.10.1. Фулерени..... | 99 |
| 2.10.2. Вуглецеві цибулини..... | 107 |
| 2.10.3. Нанотрубки. Вуглецеві нанотрубки..... | 108 |
| 2.10.4. Заповнені вуглецеві нанотрубки..... | 115 |
| 2.10.5. Невуглецеві нанотрубки..... | 117 |
| 2.11. Графен..... | 117 |
| 2.12. Консолідовані наноматеріали..... | 119 |
| 2.12.1. Нанокристалічні матеріали..... | 120 |
| 2.12.2. Фулерити..... | 125 |
| 2.13. Композиційні наноматеріали..... | 127 |
| 2.13.1. Особливості структури композиційних наноматеріалів..... | 131 |
| 2.13.2. Металеві композити, армовані наночастинками.... | 133 |
| 2.13.3. Полімер – матричні наноккомпозити..... | 136 |
| 2.14. Надгратки..... | 141 |
| 2.15. Нанопористі матеріали..... | 143 |
| 2.15.1. Нанопористі мембрани..... | 143 |
| 2.15.2. Цеоліти..... | 145 |
| 2.15.3. Пористий кремній..... | 149 |
| 2.15.4. Пористий оксид алюмінію..... | 152 |
| 2.16. Наноаерогелі..... | 153 |
| 2.17. Наноплівки і нанодроти..... | 155 |
| 2.18. Наносуспензії, наноемульсії і наноаерозолі..... | 157 |

РОЗДІЛ 3. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ЕЛЕКТРОННІ ЯВИЩА В НАНОСТРУКТУРАХ.....159

| | |
|--|------|
| 3.1. Проблема розмірних ефектів..... | 159. |
| 3.2. Розмірні ефекти як специфічна особливість наноструктур | 163 |

| | |
|---|-----|
| 3.3. Фізичні причини специфіки наноматеріалів..... | 166 |
| 3.4. Електронні властивості..... | 170 |
| 3.5. Квантово-розмірні ефекти в наноструктурах..... | 174 |
| 3.5.1. Квантове обмеження..... | 176 |
| 3.5.2. Балістичний транспорт носіїв заряду..... | 183 |
| 3.5.3. Інтерференція електронних хвиль..... | 187 |
| 3.5.4. Тунельний ефект..... | 189 |
| 3.6. Одноелектронне тунелювання | 193 |
| 3.7. Резонансне тунелювання..... | 194 |

РОЗДІЛ 4. ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ.....197

| | |
|--|-----|
| 4.1. Розмірні залежності властивостей наноматеріалів..... | 197 |
| 4.2. Хімічні властивості наноматеріалів..... | 200 |
| 4.3. Розмірні ефекти у хімічних процесах..... | 201 |
| 4.4. Особливості теплових властивостей наноматеріалів..... | 202 |
| 4.4.1. Фононний спектр и теплоємність..... | 203 |
| 4.4.2. Вплив розміру наночастинок на термічне розширення..... | 208 |
| 4.4.3. Теплопровідність кристалічної ґратки в наноматеріалах..... | 210 |
| 4.4.4. Температура Дебая в наноматеріалах..... | 212 |
| 4.5. Електричні властивості наноматеріалів..... | 212 |
| 4.5.1. Зміна довжини вільного пробігу електронів у наноматеріалах..... | 213 |
| 4.5.2. Електропровідність..... | 215 |
| 4.5.3. Явище надпровідності в наноматеріалах..... | 221 |
| 4.6. Механічні властивості наноматеріалів..... | 228 |
| 4.6.1. Твердість наноматеріалів..... | 230 |
| 4.6.2. Міцність та пластичність наноматеріалів..... | 237 |
| 4.6.3. Явище надпластичності наноматеріалів..... | 242 |
| 4.7. Оптичні властивості нанокластерів, наносистем та наноматеріалів..... | 244 |
| 4.7.1. Оптичні ефекти в металевих наночастинках..... | 246 |

| | |
|---|-----|
| 4.7.2. Оптичні явища в напівпровідникових наноматеріалах..... | 253 |
| 4.8. Магнітні властивості наноматеріалів..... | 262 |
| 4.8.1. Магнітні властивості наночастинок..... | 264 |
| 4.8.2. Доменна структура феромагнітних матеріалів..... | 269 |
| 4.8.3. Розмірна залежність коерцитивної сили..... | 272 |
| 4.8.4. Енергія магнітної анізотропії..... | 274 |
| 4.8.5. Суперпарамагнетизм наночастинок..... | 275 |
| 4.8.6. Розмірна залежність намагніченості насичення..... | 277 |
| 4.8.7. Розмірні залежності температури Кюрі..... | 278 |
| 4.8.8. Гігантський магнетоопір..... | 279 |

РОЗДІЛ 5. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ.....282

| | |
|---|-----|
| 5.1. Загальні відомості про методи дослідження наноматеріалів | 282 |
| 5.2. Методи мікроскопії..... | 284 |
| 5.3. Оптична мікроскопія..... | 285 |
| 5.4. Електронна мікроскопія..... | 286 |
| 5.4.1. Просвічувана електронна мікроскопія..... | 288 |
| 5.4.2. Види просвічуваної електронної мікроскопії..... | 293 |
| 5.4.3. Недоліки просвічуваної електронної мікроскопії..... | 294 |
| 5.4.4. Растрова електронна мікроскопія..... | 296 |
| 5.5. Методи скануючої зондової мікроскопії..... | 302 |
| 5.5.1. Скануюча тунельна мікроскопія..... | 308 |
| 5.5.2. Режими роботи скануючого тунельного мікроскопа..... | 311 |
| 5.5.3. Атомно-силова мікроскопія..... | 314 |
| 5.5.4. Режими роботи атомно-силового мікроскопа..... | 319 |
| 5.6. Скануюча оптична мікроскопія ближнього поля..... | 322 |
| 5.7. Дифракційний аналіз..... | 326 |
| 5.7.1. Рентгенівський структурний аналіз..... | 326 |

| | |
|--|-----|
| 5.7.2. Дифракція електронів (електронографія)..... | 329 |
| 5.8. Методи спектрального аналізу..... | 331 |
| 5.8.1. Атомний спектральний аналіз..... | 335 |
| 5.8.2. Молекулярний спектральний аналіз..... | 339 |
| 5.8.3. Інфрачервона спектроскопія..... | 340 |
| 5.8.4. Комбінаційне розсіювання світла..... | 343 |
| 5.8.5. Люмінесцентний аналіз..... | 346 |
| 5.8.6. Фотоелектронна спектроскопія..... | 347 |
| 5.8.7. Рентгеноелектронна спектроскопія | 349 |
| 5.9. Електронна Оже-спектроскопія..... | 351 |

РОЗДІЛ 6. ТЕХНОЛОГІЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ.....357

| | |
|---|-----|
| 6.1. Загальна характеристика нанотехнології..... | 357 |
| 6.2. Принципи формування нанорозмірних структур..... | 358 |
| 6.2.1. Технологія «зверху – вниз»..... | 359 |
| 6.2.2. Технологія «знизу – вгору»..... | 360 |
| 6.3. Методи формування наноелектронних структур..... | 362 |
| 6.4. Технології отримання наноматеріалів..... | 364 |
| 6.5. Порошкові технології..... | 364 |
| 6.6. Технології, що базуються на хімічних процесах. Конденсаційний метод..... | 367 |
| 6.6.1. Технології хімічного осадження з газової фази..... | 367 |
| 6.6.2. Технології осадження з розчинів..... | 369 |
| 6.7. Технології високоенергетичного синтезу..... | 372 |
| 6.8. Синтез в умовах ультразвукового впливу..... | 374 |
| 6.9. Технологія розкладання нестабільних сполук..... | 374 |
| 6.10. Використання відновлювальних процесів..... | 375 |
| 6.11. Методи фізичного осадження з газової фази..... | 376 |
| 6.12. Випаровування в потоці інертного газу (левітаційно-струменевий метод)..... | 380 |
| 6.13. Розпилення розплаву..... | 381 |
| 6.13.1. Ударне розпилення розплаву..... | 382 |
| 6.13.2. Електрогідродинамічне розпилення розплаву..... | 383 |

| | |
|--|------------|
| 6.14. Механічне подрібнення. Механохімічний синтез..... | 383 |
| 6.15. Способи консолідації нанорозмірних порошків..... | 388 |
| 6.16. Методи формування виробів із нанопорошків..... | 389 |
| 6.16.1. Методи формування..... | 390 |
| 6.16.2. Методи спікання..... | 392 |
| 6.17. Методи з використанням аморфізації..... | 395 |
| 6.18. Методи з використанням інтенсивної пластичної деформації..... | 398 |
| 6.19. Технології плівок і покриттів | 401 |
| 6.20. Технології, що базуються на хімічних процесах..... | 403 |
| 6.20.1. Хімічне осадження з газової фази (CVD)..... | 403 |
| 6.20.2. Молекулярно-променева епітаксія..... | 405 |
| 6.20.3. Осадження з використанням плазми тліючого розряду..... | 408 |
| 6.21. Технології, що базуються на фізичних процесах..... | 409 |
| 6.21.1. Методи фізичного осадження з газової фази..... | 409 |
| 6.21.2. Газотермічне напилення..... | 412 |
| 6.21.3. Електронно-променево випаровування..... | 413 |
| 6.22. Іонно-плазмове розпилення. Катодне та магнетронне розпилення..... | 415 |
| 6.23. Іонно-променеві методи..... | 417 |
| 6.24. Іонне осадження..... | 419 |
| 6.25. Іонна імплантація..... | 421 |
| 6.26. Лазерні методи..... | 424 |
| 6.27. Нанолітографія | 425 |
| 6.28. Електронно – променево літографія..... | 427 |
| 6.29. Зондова нанолітографія..... | 430 |
| 6.29.1. Профілювання резистів скануючими зондами..... | 430 |
| 6.29.2. Пір'єво нанолітографія..... | 431 |
| 6.30. Нанодрук..... | 433 |
| ЛІТЕРАТУРА..... | 436 |

ВСТУП

Розвиток наших уявлень про навколишній світ тісно пов'язаний з можливістю пізнавати його на всіх масштабних рівнях: від гігантських зоряних систем до найдрібніших вірусів і в перспективі - молекул і атомів. Обмеженість і певна недосконалість людського організму, здатного пізнавати світ за допомогою органів п'яти почуттів в дуже обмежених діапазонах, змушують застосовувати для пізнання світу інструментальну техніку, яка дозволяє отримувати в тому чи іншому вигляді, прямо або опосередковано необхідну інформацію. Оптичний мікроскоп і телескоп розширили наші уявлення про навколишній світ відразу по обидва боки доступного людині масштабного діапазону.

Удосконалення методів дослідження дозволило рухатися за масштабною шкалою, пізнаючи все більш дрібні об'єкти, найдрібніші структурні одиниці матерії - атоми і молекули. Для цього треба було освоїти масштабний діапазон, що розташований в області нанометрів ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Відповідно до масштабної приставки «нано» цей масштаб стали називати нанорозмірним, а все з ним пов'язане отримало приставку «нано». Однак виявилось, що перехід в нанодіапазон не є простим переходом до іншої одиниці вимірювання, все виявилось набагато глибшим. Властивості речовини в наностані виявилися суттєво відмінними від властивостей в звичних агрегатних станах: газоподібному, рідкому, твердому і плазмовому. Це дає підстави вважати наностан п'ятим станом речовини, оскільки будь-яка речовина може бути отримана і досліджена в цьому стані. Об'єкти з розмірами нанометрового діапазону отримали назву «наноматеріали», а оперування з такими об'єктами – «нанотехнологія».

Наноматеріали та нанотехнології на сьогодні є одним із пріоритетних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства.

Матеріалознавство – наука про природу, властивості та поведінку матеріалів на основі металів, неметалевих елементів оксидних систем, неоксидних металопоподібних і неметалевих сполук,

а також про закономірності процесів їх отримання, структуроутворення, сполучення та руйнування.

Матеріалознавство – це наука, яка встановлює принципи «конструювання» та створення нових матеріалів, розробки їх технологій та встановлення сфер застосування. Таким чином, сучасне матеріалознавство – величезний масив знань, що вимагає розуміння нових розділів фундаментальних наук, а також процесів структуроутворення та руйнування матеріалів, проблем аналізу та діагностики матеріалів, методів комп'ютерного моделювання в матеріалознавстві тощо.

Наноматеріалознавство як міждисциплінарний напрямок, що сформувався у світовій науці та техніці останніми роками, вивчає об'єкти, лінійний розмір яких становить приблизно $0,1 \dots 100$ нм; це так звані малорозмірні об'єкти. Виявилось, що лінійні розміри в даному діапазоні є фундаментальним фізичним бар'єром, за яким виявляються інші закони фізики твердого тіла і всі властивості речовини різко змінюються. Наприклад, спостерігаються явища, зумовлені квантовою (хвильовою) природою електрона. Таким чином, мікроелектроніка переходить в область наноелектроніки, яка оперує електронними приладами, що мають нанометрові розміри елементів. В основі роботи таких приладів лежать квантові ефекти.

Важливою складовою наноматеріалознавства є розробка наноструктурних матеріалів.

Під наноструктурними (нанокристалічними, нанокомпозитними, нанофазними, нановолокнистими тощо) матеріалами розуміють дисперсні та масивні матеріали, що містять структурні елементи (зерна, кристаліти, блоки, пори, шари, кластери), геометричні розміри яких хоча б в одному вимірюванні не перевищують 100 нм, і які володіють якісно новими властивостями, функціональними та експлуатаційними характеристиками. Завдяки малим розмірам наночастинок або структурних одиниць в макротілах, в них виявляються яскраві розмірні ефекти, тобто залежності властивостей від форми і розмірів структурних елементів. В результаті так звані інтенсивні

характеристики речовини (наприклад, густина, питома теплоємність, електропровідність, намагніченість тощо), які в масивних тілах не залежать від розмірів і маси тіла, в наношкالی починають від них залежати і переходять в розряд екстенсивних (таких, як, наприклад, об'єм, поверхня, внутрішня і кінетична енергія тощо).

У завдання наноматеріалознавчих досліджень входить встановлення різноманітних зв'язків між властивостями і структурою матеріалів з виявленням оптимальних наноструктур, що здійснюється в тісному зв'язку з технологією виготовлення та подальшою експлуатацією наноструктурних матеріалів.

В даний час до наноструктурних матеріалів відносять нанопорошки металів, сплавів, інтерметалідів, оксидів, карбідів, нітридів, боридів і ці ж самі речовини в компактному стані з зернами нанометрового розміру, а також нанополімери, вуглецеві наноструктури, нанопористі матеріали, нанокомпозити, біологічні наноматеріали.

Особливі будова та властивості малих атомних агрегацій представляють значний науковий та прикладний інтерес, оскільки є проміжними між будовою та властивостями ізольованих атомів та масивного (об'ємного) твердого тіла. Проте питання, як швидко наростає і на якому етапі об'єднання атомів завершується формування тієї чи іншої властивості масивного кристала, досі невирішено. Не цілком зрозуміло також, якими є і як можуть бути розділені вклади поверхневих (пов'язаних з границями розділу) та об'ємних (пов'язаних з розміром частинок) ефектів у властивості наноматеріалів.

Науковий інтерес до нанокристалічного стану твердого тіла в дисперсному або компактному вигляді пов'язаний насамперед з очікуванням різних розмірних ефектів у властивостях наночастинок і нанокристалітів, розміри яких співмірні або менші, ніж характерний кореляційний масштаб того чи іншого фізичного явища або характерна довжина, що фігурують в теоретичному описі будь-якої властивості або процесу (наприклад, довжина вільного пробігу

електронів, довжина когерентності у надпровідниках, довжина хвилі пружних коливань, розмір ексітону у напівпровідниках, розмір магнітного домену у феромагнетиках тощо).

Прикладний інтерес до наноматеріалів обумовлений можливістю значної модифікації і навіть принципової зміни властивостей відомих матеріалів під час переходу в нанокристалічний стан, новими можливостями, які відкриває нанотехнологія у створенні матеріалів та виробів із структурних елементів нанометрового розміру.

Створення наноматеріалів безпосередньо пов'язане з розробкою та застосуванням нанотехнологій.

До нанотехнологій можна віднести технології, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати та модифікувати нанооб'єкти, в яких починають проявлятися квантоворозмірні ефекти та різко зростає вплив поверхні наночастинок, що становлять нанооб'єкт, на його властивості, а також здійснювати їх інтеграцію у повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу. До сфери нанотехнології відносяться нанокристали і наночастинки (в тому числі і квантові точки), нанотрубки, нановолокна, нановуси, двовимірні нанооб'єкти з характерними товщинами порядку розміру молекул.

Нанотехнологія є міждисциплінарною наукою, що перебуває на стику фізики, хімії, біології, математики, обчислювальної техніки, матеріалознавства та інших галузей знання.

Сутність нанотехнології полягає в можливості працювати на атомному і молекулярному рівні, в масштабі довжин 1 ... 100 нм для того, щоб створювати і використовувати матеріали та пристрої, що мають нові властивості та функції завдяки малій шкалі їх структури. Таким чином, термін «нанотехнологія» відноситься до розмірів саме структурних елементів.

Серед основних складових науки про наноматеріали та нанотехнології можна виділити такі:

1. фундаментальні дослідження властивостей матеріалів на наномасштабному рівні;

2. розвиток нанотехнологій як для цілеспрямованого створення наноматеріалів, так і для пошуку та використання природних об'єктів з наноструктурними елементами, створення готових виробів з використанням наноматеріалів та інтеграція наноматеріалів та нанотехнологій у різні галузі промисловості та науки;

3. розвиток засобів та методів дослідження структури та властивостей наноматеріалів, а також методів контролю та атестації виробів та напівфабрикатів для нанотехнологій.

Нанотехнології та наноматеріали – це напрям в науці і техніці, який покликаний внести революційні зміни в різні галузі промисловості, енергетики, медицини, будівництва та сільського господарства. Це стосується таких сфер виробництва, як отримання нових матеріалів з унікальними механічними та теплофізичними властивостями, елементів наноелектроніки з рекордною швидкістю та низькою споживаною потужністю, сенсорів з вибірковою чутливістю на рівні окремих атомів та молекул, лазерів на квантово-розмірних структурах з високою ефективністю випромінювання та фотоприймачів з характеристиками, що багатократно перевищують характеристики сучасних аналогів, тощо.

Сфера застосування наноматеріалів та нанотехнологій величезна – більш ефективні каталізатори, плівки для мікроелектроніки, нові магнітні матеріали, захисні покриття, що наносяться на метали, пластмасу та скло тощо. У найближчі роки наноструктурні об'єкти функціонуватимуть у біологічних об'єктах, знайдуть застосування у медицині. Найбільш яскраво успіхи нанотехнології можуть виявитися в електроніці та комп'ютерній техніці завдяки подальшій мініатюризації електронних пристроїв та створенню нанотранзисторів.

Аналіз зростання інвестицій, кількості публікацій з даної тематики та темпів впровадження фундаментальних та пошукових розробок дозволяє зробити висновок про те, що у найближчі роки використання нанотехнологій та наноматеріалів буде одним із визначальних факторів наукового, економічного та оборонного розвитку держав.

Такі перспективи вимагають оперативного впровадження в освітні програми дисциплін, необхідних для підготовки фахівців, здатних ефективно та на сучасному рівні вирішувати фундаментальні та прикладні завдання у галузі наноматеріалів та нанотехнологій.

Цей посібник має на меті ознайомити студентів і фахівців у галузі наук про матеріали та фізики конденсованого стану з основними уявленнями про наноматеріали, їх структуру та властивості, технології їх отримання та обробки та методи їх дослідження.

РОЗДІЛ 1. НАНОМАТЕРІАЛОЗНАВСТВО: СУТНІСТЬ, ОБ'ЄКТИ ТА ЗМІСТ

1.1. Загальні поняття про наноматеріали та нанотехнології

Матеріалознавство – це наука про природу, властивості і поведінку матеріалів, а також принципи створення нових матеріалів, розробку їх технологій і встановлення областей застосування.

Взагалі, поняття «матеріали» тісно пов'язане з поняттям «речовина».

Матеріали – це такі речовини, які використовуються або придатні до використання для вирішення практичних завдань. Речовини є одним з видів матерії (поряд з полями). Основні характеристики речовин – структура і властивості.

Структура речовин – це сукупність складових елементів, що їх утворюють, які володіють стійкими взаємозв'язками, що забезпечують їх цілісність і збереження їх властивостей.

Властивості речовин – це їх якісні або кількісні ознаки, які відображають індивідуальність кожної з них або, навпаки, спільність з іншими речовинами і які проявляються при порівнянні різних речовин.

Все різноманіття речовин обумовлено різними поєднаннями атомів між собою. Зв'язуючись один з одним, атоми одного або різних хімічних елементів утворюють більш складні частинки - молекули. Число атомів, що входять до складу молекул, коливається в дуже широких межах: від двох (наприклад, молекула водню) до декількох сотень і тисяч (наприклад, молекули полімерів).

Речовини можуть перебувати в різних агрегатних станах: плазмовому, газоподібному, рідкому і твердому.

За своїм походженням речовини бувають як природними, так і синтетичними. Вони можуть володіти різними фізичними, хімічними або біологічними властивостями, які залежать від їх структури.

Головна відмінність матеріалів від речовин полягає в тому, що матеріали характеризуються функціональними властивостями, які визначають області їх практичного застосування.

Матеріали служать для здійснення виробничої діяльності або іншої діяльності, наприклад, пов'язаної з вирішенням проблем охорони здоров'я або навколишнього середовища.

На практиці найбільшого поширення знаходять твердотільні матеріали, які зазвичай представляють собою спеціально виготовлені зразки, які володіють певними конструктивними ознаками, а саме: конфігураційними і розмірними параметрами.

Таким чином, сучасне матеріалознавство – це величезний масив знань, що вимагає розуміння нових розділів фундаментальних наук, а також процесів структуроутворення і руйнування матеріалів, проблем аналізу та діагностики матеріалів, методів комп'ютерного моделювання в матеріалознавстві тощо.

Одним з пріоритетних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є наноматеріали і нанотехнології, які становлять сутність наноматеріалознавства.

Наноматеріалознавство – це складова частина матеріалознавства, це сфера діяльності, що містить у своєму складі наноматеріали, нанотехнології і практичне застосування продуктів нанотехнологій.

Наноматеріалознавство – комплексна міждисциплінарна сфера діяльності, що об'єднує фундаментальну і прикладну науки, технологію і виробництво.

Наноматеріали – матеріали, що містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм, і які володіють якісно новими властивостями, функціональними та експлуатаційними характеристиками.

Наноструктурні матеріали, або наноматеріали – це різновид матеріалів, яким саме присутність специфічних нанорозмірних елементів структури (морфологічних одиниць) надає особливі властивості, які відсутні у аналогів без наноструктури.

Основними характеристиками наноматеріалів є дисперсність (розмір наночастинок) та морфологія (форма наночастинок), які залежать від таких параметрів як розмірність, форма, ступінь анізотропії, загальна питома поверхня.

Матеріали, в основі яких лежать різні нанорозмірні структури, володіють комплексом властивостей, що відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів того ж хімічного складу. Основною причиною зміни властивостей є виникнення численних міжфазних границь. Наприклад, якщо розмір зерен становить \approx 6 нм, то міжфазні границі завтовшки \sim 1 нм займають 50% об'єму матеріалу. Отже, для отримання матеріалу з новими властивостями необхідно наноструктурувати.

При цьому нанометровий масштаб розмірів може відноситися як до зразка матеріалу в цілому, так і до його структурних елементів. Відповідно, в першому випадку нанооб'єктами є безпосередньо зразки матеріалів, у другому – їхні структурні елементи.

Загальновідомо, що будь-яка речовина — це сукупність атомів або молекул, що являють собою найбільш розповсюджені в природі нанооб'єкти. Однак констатація цього факту не дає підстави для віднесення матеріалу до наноматеріалів.

До наноматеріалів доцільно відносити лише ті матеріали, які містять цілеспрямовано створені специфічні угруповання атомів (молекул) або структурні елементи нанометрових розмірів, завдяки яким і створюється якісно новий об'єкт, що істотно відрізняється за властивостями від об'єктів, які не мають таких структурних елементів (навіть якщо хімічний склад перших і других повністю тотожний).

Наноматеріали, також як і звичайні матеріали, можуть перебувати в різних агрегатних станах. На практиці найбільшого поширення знаходять твердотільні наноматеріали.

Нанометровий діапазон вимірювань розмірів 1...100 нм відкриває нові властивості і підходи до вивчення речовини. У цьому діапазоні змінюються багато фізичних та хімічних

властивостей і ніде так близько не сходяться фізика, хімія і біологія. На даний час в даній області накопичений такий значний теоретичний, експериментальний і методичний матеріал, що виникла необхідність розгляду наноматеріалознавства як певної міждисциплінарної галузі, яка має численні розгалуження і застосування.

Нанотехнологія – сукупність методів та прийомів, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати та модифікувати об'єкти, що містять компоненти з розмірами менше 100 нм, мають принципово нові якості та дозволяють здійснювати їх інтеграцію у повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу.

Нанотехнологію можна визначити як набір технологій або методів, що базуються на маніпуляціях з окремими атомами та молекулами, тобто методів, що дозволяють регулювати структуру та склад речовини в масштабах 1...100 нм.

Нанотехнологія має на увазі вміння працювати з такими об'єктами і створювати з них структурні утворення, що володіють принципово новою молекулярною (точніше надмолекулярною) організацією. Такі наноструктури, побудовані з використанням атомно-молекулярних елементів, являють собою найдрібніші об'єкти, які можуть бути створені штучним шляхом. Вони характеризуються новими фізичними, хімічними і біологічними властивостями та пов'язаними з ними явищами.

У зв'язку з цим виникли такі поняття, як наноінженерія, нанотехнології і наноінженерія. Наноінженерія займається фундаментальними дослідженнями властивостей наноматеріалів і явищ у нанометровому масштабі, нанотехнології – розробкою методів їх створення, наноінженерія – пошуком ефективних методів їх використання.

Серед основних складових науки про наноматеріали і нанотехнології можна виділити наступні:

1. фундаментальні дослідження властивостей матеріалів на наномасштабному рівні;

2. розвиток нанотехнологій як для цілеспрямованого створення наноматеріалів, так і для пошуку і використання природних об'єктів з наноструктурними елементами, створення готових виробів з використанням наноматеріалів та інтеграція наноматеріалів і нанотехнологій в різні галузі промисловості і науки;

3. розвиток засобів і методів дослідження структури і властивостей наноматеріалів, а також методів контролю та атестації виробів і напівфабрикатів для нанотехнологій.

Протягом багатьох століть принциповою основою матеріалознавства було наступне фундаментальне положення: властивості матеріалу визначають, головним чином, три фактори:

1. хімічний склад;

2. технологія отримання, що задає реальну структуру (з сучасної точки зору це перш за все далекий і близький порядок в розташуванні атомів - аморфна або кристалічна структура речовини, фазовий склад, зеренна структура, властивості міжзеренних границь, тип і рухливість атомарних дефектів, наявність і характер розподілу внутрішніх напружень тощо. Часто виділяють три ієрархічні рівня структури: атомарний, кристалографічний та мікроструктурний;

3. умови експлуатації, тобто температура, тиск та інші чинники навколишнього середовища – його хімічний склад, радіаційні, оптичні, електричні та магнітні поля.

В останній час до вищевказаних базових чинників додався **характерний розмір** елемента структури, при сильному зменшенні якого традиційним матеріалам можна надати поліпшені або зовсім нові властивості без зміни вимог до вихідної сировини. Це пояснює причини і мотивації появи окремої галузі матеріалознавства – наноматеріалознавства – і визначення її основних відмінних рис.

Інше важливе нововведення – цілеспрямоване використання самозборки об'єктів з окремих атомів і молекул у відповідних умовах. Воно надає революційні можливості для створення готових наномасштабних виробів без проміжних операцій обробки матеріалу.

Для роботи з наночастинками і наноструктурами необхідні нові діагностичні та експериментальні засоби (зокрема, електронні та скануючі зондові мікроскопи), пристрої створення чистих зон, спеціальної атмосфери або вакууму, більш глибокі фізичні підходи і моделі (в тому числі і квантово-механічні), суперкомп'ютери для моделювання будови і властивостей, висококваліфікований персонал та ін. У цьому полягає сутність і зміст наноматеріалознавства та його основні відмінні риси.

У наносвіті наноматеріалам відведено особливе місце. В області фізичного матеріалознавства від наноматеріалів очікують створення принципово нових матеріалів, здатних сформувати нові потреби і забезпечити їх задоволення.

Наноструктури поводять себе дещо суперечливо, а саме:

– якщо розглядати їх як молекули, то через свої порівняно малі розміри вони виявляють своєрідні квантові особливості поведінки;

– якщо розглядати їх як матеріали, то вони виявляють характеристики, які не спостерігаються у більш великих структурах (навіть близько 1 мкм) .

Нанооб'єкти характеризуються малими розмірами, складною внутрішньою організацією, здатністю до дуже щільної упаковки, сильними латеральними (бічними) взаємодіями, а також дуже високим відношенням площі поверхні до об'єму.

Вивчення наноструктур знаменує новий етап у розвитку фізики і біології, оскільки за своїм розміром вони займають проміжне положення між молекулами та мікроскопічними об'єктами (тобто об'єктами розміром близько 1 мкм). Вони містять кількість атомів, яка піддається рахунку, і, отже, підходять для вирішення технологічних задач на атомному рівні.

Завдання наноматеріалознавства можна сформулювати наступним чином:

– розвиток теоретичних основ, що дозволяє передбачати властивості матеріалів на основі фізичних моделей різного рівня (електронного, атомарного, кластерного, мікро і

мезоскопічного);

– дослідження мікроструктури на різних масштабно-часових рівнях з метою науково обґрунтованого вдосконалення матеріалів і прогнозування їх поведінки в різних умовах експлуатації;

– розробка нових і поліпшення характеристик традиційних матеріалів;

– вивчення усього спектра макровластивостей наноматеріалів (фізико-механічних, фізико-хімічних, теплових, електричних, магнітних, оптичних та ін.) в широкому діапазоні умов, включаючи екстремальні;

– розробка техніки комп'ютерного моделювання, аналізу і дизайну матеріалів з використанням апарату квантової механіки, методів молекулярної динаміки, кінцевих елементів, динаміки структурних наскрізних дефектів та ін;

– створення принципово нових і вдосконалення традиційних технологій виробництва, обробки та утилізації матеріалів в цілях поліпшення споживчих якостей продукції, зниження матеріало-, енерго- та трудомісткості матеріального виробництва і зменшення забруднення навколишнього середовища;

– пошук нових сфер і способів застосування наноматеріалів, оптимізація їх вибору при конструюванні виробів, розробка нових принципів конструювання і складання.

Практичні цілі наноматеріалознавства можна звести до двох типів завдань:

1. покращення характеристик традиційних матеріалів;
2. створення принципово нових матеріалів з властивостями і функціями, що не існували раніше, унікальними характеристиками з використанням нових технологій.

1.2. Основні поняття і визначення

Як і будь-яка галузь знань, нанонаука має свою специфічну систему термінів. Загальним, що об'єднує поняття і терміни у цій галузі, є те, що приставка «нано» є особливим узагальненим відображенням об'єктів дослідження, прогнозованих явищ, ефектів і способів їх опису, пов'язаних з характерною довжиною базового структурного елементу.

Приставка «нано» - десяткова приставка, що означає одну мільярдну частину будь-якої величини. Тобто один нанометр $1 \text{ нм} = 10^{-9}$ метра.

Наномасштаб передбачає порядок розмірів між 1 і 100 нанометрами.

У наномасштабі прийнято вимірювати розміри об'єктів, що містяться у діапазоні від атомів до вірусів (0,1...100 нм, рис. 1.1).

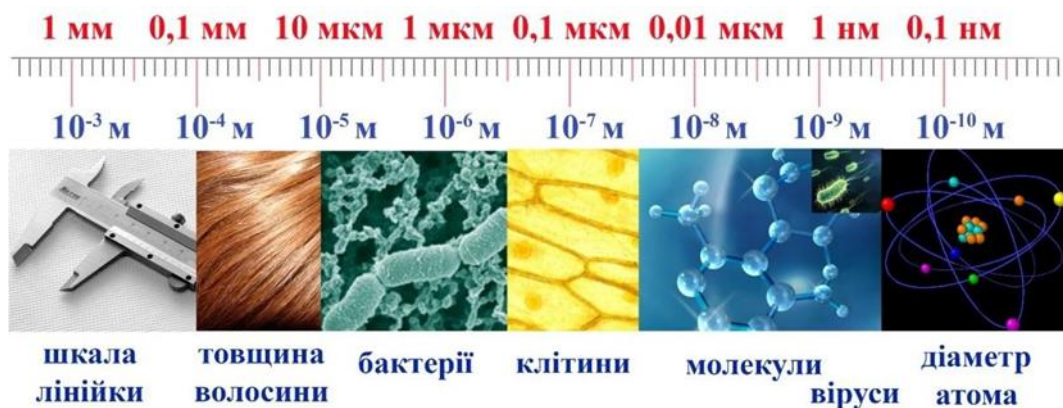


Рис. 1.1. Шкала розмірів об'єктів матеріального світу

Уявлення про нанометр дає таке порівняння. Для того, щоб зробити частинку розміром 1 нм видимою оком, необхідне збільшення в десятки тисяч разів, чого, в принципі, не може забезпечити оптичний мікроскоп, навіть найкращий. А для того, щоб не просто виявити наявність, а дослідити наноструктуру з роздільною здатністю 1 нм, потрібне збільшення вже близько 1 млн разів, що можливо тільки при застосуванні сучасних електронних і скануючих зондових мікроскопів.

У наноматеріалознавстві використовують наступні поняття та визначення.

Нанонаука – сукупність знань про структуру й особливості поведінки речовини в нанометровому масштабі розмірів.

Нанотехнологія і нанотехніка – це сукупність способів створення і використання об'єктів і структур з характерними розмірами в діапазоні від атомарних до приблизно 100 нм (хоча б в одному з трьох вимірів) для значного покращання існуючих або набуття нових властивостей.

Ключовим поняттям нанотехнології є **нанооб'єкт**.

Нанооб'єкти – це об'єкти, характерні розміри яких лежать в межах 1 ...100 нм.

При цьому, дані розміри можуть стосуватися як усього зразка і тоді нанооб'єктом виступає весь зразок, так і його структурних елементів і тоді нанооб'єктом виступає його структура.

Однак таке розмірне обмеження є досить умовним. Головна особливість нанооб'єктів полягає в тому, що в силу їх малості в них проявляються особливі властивості. У багатьох випадках ці особливі властивості можуть проявлятися і тоді, коли розміри нанооб'єктів перевищують умовно встановлену межу в 100 нм.

Верхня межа діапазону обумовлена тим, що істотні зміни властивостей матеріалів починаються при розмірах структурних елементів менше 100 нм.

Нижня межа діапазону обумовлена критичним розміром нанокристалічного матеріалу як структурного елемента, що має упорядковану будову, тобто кристалічну решітку (наприклад, для заліза ця межа становить 0,5 нм).

Отже, **нанооб'єкт** – фізичний об'єкт досліджень (і розробок), розміри якого прийнято вимірювати в нанометрах.

До наноматеріалів, зокрема, відносяться нанокристалічні метали і сплави, одношарові і багатшарові тонкоплівкові покриття, нанопориста кераміка і полімери, нанокомпозити, а також нанокластери, наночастинки, нанопорошки, нанопокриття, фулерени, нанотрубки тощо.

Перелік нанооб'єктів і наноструктур, з якими вже доводиться мати справу, досить великий (табл. 1.1)

Таблиця 1.1. Об'єкти нанонауки і нанотехніки та їх типові розміри

| Галузь знань | Об'єкти, процеси, характеристики | Діапазон розмірів, нм |
|----------------|--|-----------------------|
| Електроніка | Хвильова функція електронів | 10...100 |
| | Типова довжина вільного пробігу електронів | 1...100 |
| | Тунелювання | 1...10 |
| | Затвори польових транзисторів у ВІС* | 50...200 1...10 |
| | Товщина напилених шарів в ВІС | |
| Магнетизм | Доменна стінка | 10...100 |
| | Характерна довжина спінової релаксації | 1...100 |
| Оптика | Квантовий колодязь | 1...100 |
| | Ближня зона випромінювання у торця оптоволокна | 10...100 |
| | Глибина скін-шару в металі | 10...100 |
| | Довжина хвилі УФ-випромінювання | 10...100 0,01...10 |
| | Довжина хвилі рентгенівського випромінювання | |
| Надпровідність | Когерентна довжина куперівської пари | 0,1...100 |
| | Мейснерівська глибина проникнення магнітного поля в надпровідник | 1...100 |

| | | |
|------------------------|---|------------|
| Механіка і матеріали | Дислокаційна взаємодія | 1...100 |
| | Товщина кордонів зерен | 1...10 |
| | Радіус вершини крихкої тріщини | 0,1...100 |
| | Домішкові кластери, преципітати | 0,1...100 |
| | Зародки нової фази | 1...10 |
| | Критичний розмір дислокаційної петлі | 10...100 |
| | Краудіон | 100...1000 |
| | Субструктурні комірки | 10...100 |
| | Мікродвійники | 10...1000 |
| | Рейковий мартенсит | 1...1000 |
| | Зміцнені приповерхневі шари, плівки | 0,1...100 |
| | Шорсткість номінально гладких поверхонь | 1 |
| | Фулерени | 1...100 |
| Нанотрубки (діаметр) | | |
| Каталіз | Активні центри | 0,1...1 |
| | Нанопори, наночастинки | 1...100 |
| Супрамолекулярна хімія | Первинна структура макромолекул | 0,1...1 |
| | Вторинна структура макромолекул | 1...10 |
| | Третинна структура макромолекул | 10...1000 |
| | Третинна структура макромолекул | |
| Молекулярна біологія | Бактерії | 100...1000 |
| | Віруси | 20...300 |
| | Рибосома (діаметр) | 2 |
| | Білки | 2...100 |
| | ДНК (діаметр) | 2 |
| | Мембрани (товщина) | 1...100 |

* ВІС – велика інтегральна схема

З поняттям «наноматеріали» тісно пов'язане поняття «наносистеми».

Наносистема – це матеріальний об'єкт у вигляді впорядкованих або самовпорядкованих, пов'язаних між собою елементів з нанометровими розмірами, кооперація яких забезпечує виникнення у об'єкта якісно нових властивостей, пов'язаних з проявом наномасштабних факторів.

У найзагальнішому випадку під системами розуміються певним чином впорядковані елементи, які можуть бути як матеріальними об'єктами, так і нематеріальними, тобто абстрактними. Наприклад, Періодична система хімічних елементів являє собою сукупність символів хімічних елементів, розташованих в певному порядку, зазвичай, у формі таблиці, відповідно до їх атомних номерів.

У свою чергу, системи, утворені матеріальними об'єктами, можуть поділятися на різні види в залежності від ознак, що їх характеризують.

Так, предметом вивчення у фізиці, хімії та біології є системи, що представляють собою сукупність матеріальних об'єктів, які характеризуються відповідно фізичними, хімічними або біологічними властивостями, а також взаємозв'язками відповідно фізичної, хімічної або біологічної природи. Наприклад, у фізиці це – квантово-механічні системи, тобто нуклідо-електронні системи, дискретні значення енергії яких визначаються набором квантових чисел, в хімії - системи хімічних реагентів, в біології - системи біокомпонентів, що утворюють органи рослин і тварин і беруть участь в їх життєзабезпеченні.

У практичній діяльності особливо важливу роль відіграють функціональні системи, тобто такі системи матеріальних об'єктів, які використовуються або придатні до використання для вирішення практичних завдань і, відповідно, мають функціональні властивості, що визначають області їх практичного застосування.

Функціональні системи виготовляються на основі різних матеріалів, які поділяються на сировину (матеріали, які раніше не

піддавалися переробці), і напівфабрикати (матеріали, піддані попередній, частковій переробці).

Як зразки матеріалів, функціональні системи володіють конструктивними ознаками, відрізняючись при цьому більш високою конструктивною складністю. Зазвичай вони являють собою пристрої, конструкція яких визначається конфігурацією, розмірами, просторовим розташуванням і взаємозв'язками складових компонентів.

Функціональні наносистеми подібно до наноматеріалів характеризуються нанометровим масштабом розмірів хоча б в одному з трьох вимірів.

Властивості функціональних наносистем, як і властивості наноматеріалів, можуть проявлятися досить незвичайним чином в силу властивого їм нанометрового масштабу розмірів. На практиці найбільшого поширення знаходять твердотільні функціональні наносистеми. Наприклад, гібридні мікросистемні пристрої – мікро- і наноелектромеханічні системи – а також складні інтелектуальні комплекси, що мають у своєму складі нанорозмірні компоненти.

Найбільш характерними особливостями наноматеріалів є:

- поява нетрадиційних видів симетрії структури і особливих видів сполучення кордонів розділу фаз;
- провідна роль процесів самоорганізації в структуроутворенні, домінуючих над процесами штучного впорядкування;
- висока поверхня активність і каталітична вибіркковість поверхні наночастинок та їх ансамблів;
- особливий характер протікання процесів передачі енергії, заряду і конформаційних змін, що відрізняються низьким енергоспоживанням, високою швидкістю і наявністю синергетичних ознак.

До основних причин прояву вищевказаних особливостей наноматеріалів і наносистем відносяться:

– висока питома поверхня і пов'язана з нею висока енергетична активність наночастинок;

– підвищена роль розмірних ефектів, яка проявляється як в індивідуальних наночастинках, так і в їх ансамблях – через значну площі кордонів розділу.

Все це знаходить своє відображення в механізмах впорядкування наночастинок, властивостях наночастинок та їх ансамблів, в закономірностях протікання різних процесів.

Розвиток наноматеріалів відбувається в тісному взаємозв'язку з розвитком **нанотехнологій**.

Нанотехнології – сукупність методів і засобів, що дозволяють контрольованим чином створювати наноматеріали, а також оперувати ними, тобто застосовувати їх за певним призначенням.

Нанотехнології – це сукупність методів і прийомів маніпулювання речовиною на атомному або молекулярному рівні з метою створення наноструктурованих матеріалів та нанометрових об'єктів з наперед заданими властивостями, що становлять практичний інтерес для технологічних застосувань.

Нанотехнології в загальному випадку забезпечують вирішення наступних трьох взаємопов'язаних завдань:

1. отримання наноматеріалів із заданою структурою і властивостями;
2. застосування наноматеріалів за певним призначенням із урахуванням їх структури і властивостей;
3. контроль (дослідження) структури і властивостей наноматеріалів як у процесі їх отримання, так і в період їх застосування.

Основними галузями нанотехнологій є: наноматеріали, наноінструменти, нанoeлектроніка, мікроелектромеханічні системи і нанобіотехнології.

Науковим фундаментом для розвитку наноматеріалів та технологій їх отримання є нанонаука – систематизоване знання закономірностей та механізмів поведінки речовини у нанометровому масштабі розмірів.

Значного поширення в наноматеріалознавстві набули також такі терміни з приставкою «нано», як «наночастинки», «наноелектроніка», «нановиробництво», «нанохімія», «нанотехніка», «нанодіагностика», «нанометрологія» тощо.

Наночастинки – це є утворення, що складаються з атомів або молекул, з розмірами меншими за 100 нанометрів.

Наночастинки (нанопорошки) – це малорозмірні тверді речовини, геометричний розмір яких змінюється від десятих долей до 100 нм. Поняття «наночастинки» і «нанопорошки» багато в чому умовні та перекриваються. Але «наночастинки» – це ізольовані частинки, а «нанопорошки» – сукупність індивідуальних твердих частинок невеликих розмірів (від 10^{-3} до 10^3 мкм), що знаходяться в дотику. До наночастинок відносять і напівпровідникові квантові точки.

В хімії під наночастинками часто мають на увазі такі утворення, у яких відношення числа атомів (молекул), що лежать на поверхні, до числа частинок в об'ємі більше або дорівнює 1.

Між атомами речовини на відстанях, менших або рівних 1 нм, виникають сили тяжіння. В результаті дії цих сил можуть утворюватися атомні конфігурації з міцними зв'язками (ковалентними, іонними або металевими) і слабкими (Ван-дерваальсовими, водневими).

Атомні асоціати, що містять невелику кількість атомів, називають **молекулами** або **кластерами** (об'єднаннями). Чим менша частинка і нижче температура, тим сильніше виявляються її квантові властивості.

Вважається, що наночастинки зі зменшенням розміру переходять в кластери, що містять від 10 до декількох тисяч атомів (за різними даними приблизно до 2000 ... 10000).

Нанокластери, перебуваючи на молекулярному рівні будови речовини в діапазоні 1...100 нм, кардинально відрізняються за властивостями від атомів та мікрочастинок. Саме нанокластери є основними «елементами», з яких будуються різні нанооб'єкти.

Нанокластер подібний до молекули. Він складається з атомів на поверхні та атомів усередині кластера. У нанокластері розміром кілька нанометрів більшість атомів перебуває на його поверхні, для великих нанокластерів – понад 10%.

Вивчення нанокластерів і наноструктур є предметом фізичної хімії і включає способи одержання нанокластерів, їх властивості та застосування у вигляді наноматеріалів та технічних нанопристроїв, які потім використовують у різних нанотехнологіях.

Виробництво на нанорівні, або підготовка наноструктур, відоме як **нановиробництво**. Воно передбачає масштабні заходи надійного та економічно ефективного виробництва нанорозмірних матеріалів, конструкцій, пристроїв і систем.

Існує два основних підходи до нановиробництва: **зверху-вниз** та **знизу-вгору**.

Технологія зверху-вниз полягає у подрібненні матеріалу, що має великі розміри (масивний матеріал), до нанорозмірних частинок.

При підході знизу-вгору продукти нановиробництва створюються шляхом вирощування (створення) їх з атомного і молекулярного масштабів.

Нанотехніка – повністю або частково створені на базі наноматеріалів і нанотехнологій функціонально завершені системи та пристрої, характеристики яких кардинальним чином відрізняються від показників систем та пристроїв, створених за традиційними технологіями.

Нанодіагностика – сукупність методів дослідження структурних, фізико-хімічних, механічних, біологічних та інших характеристик наноматеріалів і наносистем, вимірювання метричних параметрів з наноточністю.

Нанометрологія – наука про вимірювання, методи і засоби забезпечення їх єдності та способи досягнення необхідної точності в нанометровому діапазоні.

1.3. Історія розвитку нанотехнологій

Розвиток нанотехнологій починається із 1931 року, коли німецькі фізики Макс Кнолл і Ернст Руска створили електронний просвічуючий мікроскоп, який уперше дозволив досліджувати нанооб'єкти.

У 1939 р. Компанія Siemens випустила перший промисловий електронний мікроскоп з роздільною здатністю ~ 10 нм.

У 1959 році американський фізик Річард Фейнман (Нобелівський лауреат із фізики, 1965 р.) у знаменитій лекції в Каліфорнійському технологічному інституті, відомій під назвою «Там, внизу, ще багато місця» («There's Plenty of Room at the Bottom»), висловив ідеї управління будовою речовини на атомарному рівні: «Навчившись регулювати і контролювати структури на атомному рівні, ми отримаємо матеріали з абсолютно несподіваними властивостями і виявимо абсолютно незвичайні ефекти ... Розвиток техніки маніпуляції на атомарному рівні дозволить вирішити багато проблем». Ця лекція стала в певному сенсі стартовою площадкою для нанодосліджень.

Багато ідей-передбачень, висловлених Р. Фейнманом, що здавалися фантастичними – про гравіювання ліній шириною в декілька атомів за допомогою електронного пучка, про маніпулювання окремими атомами для створення нових малих структур, про створення електричних ланцюгів нанометрових масштабів, про застосування наноструктур в біологічних системах – сьогодні вже реалізовані.

У 1966 р. американський фізик Р. Янг, який працював в Національному бюро стандартів, винайшов п'єзодвигун, застосований сьогодні в скануючих зондових мікроскопах для точного позиціонування наноінструмента.

У 1968 р. співробітники наукового підрозділу американської компанії Bell А. Чо і Д. Артур розробили теоретичні основи нанообробки поверхні.

В 1971 р. компаніями Bell і IBM отримані перші напівпровідникові плівки одноатомної товщини - квантові ями, що послужило початком епохи «практичних» нанотехнологій.

В 1974 році японський фізик Норіо Танігучи ввів термін «нанотехнологія» задовго до початку масштабних робіт в цій галузі. Цей термін був використаний для опису надтонкої обробки матеріалів з нанометровою точністю. Терміном «нанотехніка» було запропоновано називати механізми розміром менше одного мікрометра.

В 1981 р. німецькі фізики Герд Біннінг і Генріх Рорер, співробітники компанії IBM (International Business Machines Corporation), створили **скануючий тунельний мікроскоп СТМ** (Нобелівська премія 1986 р.) – перший прилад, що дозволяє не тільки отримувати тривимірне зображення структури із електропровідного матеріалу з роздільною здатністю порядку розмірів окремих атомів, а й здійснювати вплив на речовину на атомарному рівні, тобто маніпулювати атомами, а, отже, безпосередньо збирати з них будь-яку речовину.

В 1985 році колектив вчених в складі Харольда Крото (Англія), Роберта Керла, Річарда Смоллі (США) відкрив нову аллотропну форму існування вуглецю в природі – **фулерен** і дослідив його властивості (Нобелівська премія 1996 р.).

У 1986 р. створено скануючий атомно - силовий мікроскоп (автори - Г. Біннінг, К. Куатт, К. Гербер, співробітники IBM, Нобелівська премія 1992 р.), що дозволив, на відміну від скануючого тунельного мікроскопа, вивчати атомарну структуру не тільки провідних, але і будь-яких матеріалів, в тому числі органічних молекул, біологічних об'єктів і т.д.

У 1987 р. американськими фізиками Т. Футтоном і Г. Доланом створений перший одноелектронний транзистор.

У цьому ж році французький фізик Ж.М. Лен ввів у вжиток поняття «самоорганізація» і «самозбирання», що стали ключовими при конструюванні нанооб'єктів.

У 1988 році незалежно один від одного французький та німецький вчені Альберт Фер і Петер Грюнберг відкрили ефект гігантського магнітного опору (ГМО) – квантовомеханічного ефекту, спостережуваного в тонких плівках з феромагнітних і немагнітних шарів, що чергуються, який проявляється в істотному зменшенні електричного опору в присутності зовнішнього магнітного поля. Використання даного ефекту дозволяє здійснювати запис даних на жорстких дисках з атомарною щільністю інформації (Нобелівська премія 2007 р.)

Після цього відкриття наноплівки і нанодроти почали використовуватися для створення пристроїв магнітного запису. Відкриття ГМО стало основою для розвитку спінтроніки.

В 1989 р. продемонстровано перше практичне досягнення нанотехнології: за допомогою скануючого тунельного мікроскопа, виробленого фірмою ІВМ, американські дослідники Д. Ейглер, Е. Швейцер виклали три букви логотипу компанії («ІВМ») з 35 атомів ксенону шляхом їх послідовного переміщення на поверхні монокристала нікелю.

У 1990 р. колектив вчених на чолі з В. Кретчмером (Німеччина) і Д. Хаффманом (США) створив ефективну технологію синтезу фулеренів, що сприяло інтенсивному вивченню їх властивостей, визначення перспективних областей їх застосування.

У 1991 р. японським фізиком С. Ідзіма відкрита нова форма вуглецевих кластерів – вуглецеві нанотрубки, які виявляють цілий спектр унікальних властивостей і є основою для революційних перетворень в матеріалознавстві і електроніці.

В 1993 р. у США організована перша нанотехнологічна лабораторія.

У 1994 р. вперше продемонстрований лазер на основі самоорганізованих квантових точок (Д. Бімберг, Німеччина).

З 1997 року компанія ІВМ в промислових масштабах почала виготовляти спінтронні прилади - голівки для зчитування магнітної інформації на основі ГМО, розмірами 10...100 нм.

У 1998 р. голландський фізик С. Деккер створив перший нанотранзистор на основі нанотрубок. А в 2004 році він з'єднав вуглецеву нанотрубку із ДНК, вперше отримавши єдиний наномеханізм, відкривши дорогу розвитку біонанотехнологіям.

В 1999 р. американські вчені М. Рід і Д. Тур розробили єдині принципи маніпуляції як однією молекулою, так і їх ланцюжком.

Елементна база мікроелектроніки пододала рубіж 100 нм.

У 2000 р. у США приступили до реалізації широкомасштабної програми досліджень в області нанотехнологій, названої Національною нанотехнологічною ініціативою (NNI).

Німецький фізик Р. Магерле запропонував технологію нанотомографії – створення тривимірної картини внутрішньої будови речовини з роздільною здатністю 100 нм. Проект фінансувала компанія Volkswagen.

У 2002 р. співробітники дослідницького центру компанії Hewlett Packard (США) Ф. Кьюкес і С. Уільямс запатентували технологію створення мікросхем на основі нанодротів, що перетинаються, зі складною логікою, реалізованою на молекулярному рівні.

С. Деккер поєднав вуглецеву нанотрубку з ДНК, отримавши єдиний наномеханізм.

В 2004 р. у Манчестерському університеті (Великобританія) створено **графен** – матеріал зі структурою графіту товщиною в один атом, перспективний заміник кремнію в інтегральних мікросхемах (за створення графена вченим А. Гейму і К. Новосьолову в 2010 р присуджена Нобелівська премія з фізики).

Відомі фірми IBM, Samsung фінансують наукові проекти з метою розроблення нових електронних пристроїв, що змогли б замінити кремнієві технології.

В 2005 р. компанія Altar Nanotechnologies (США) оголосила про створення наноакумулятора.

В 2006 р. дослідники з Північно-Західного університету США розробили перший «друкарський верстат» для наноструктур - установку, що дозволяє виробляти в нанорозмірному діапазоні

одночасно більше, ніж 50 тисяч наноструктур з атомарною точністю і однаковим молекулярним шаблоном на поверхні, що є фундаментом для майбутнього масового виробництва наносистем.

Американським вченим з IBM вдалося вперше в світі створити повнофункціональну інтегральну мікросхему на основі вуглецевої нанотрубки.

Д. Тур з університету Райса (США) створив першу рухому наносистему - молекулярну машину розміром ~ 4 нм.

Група вчених з Портсмутського університету (Великобританія) розробила перший електронний біонанотехнологічний перемикач на основі ДНК, який є перспективною основою для зв'язку між «світом» живих організмів і «світом» комп'ютерів.

Вчені з Каліфорнійського технологічного інституту (США) розробили перший портативний біосенсор-аналізатор крові (портативну лабораторію, «lab-on-chip»).

В 2007 р. компанія Intel (США) почала випускати процесори, які містять найменший структурний елемент розміром ~ 45 нм.

Співробітниками Технологічного інституту (штат Джорджія, США) розроблено технологію скануючої літографії з роздільною здатністю 12 нм.

У 2012 році розпочато масове виробництво процесорів з мінімальним елементом ~ 22 нм (компанія Intel).

У 2015 році – виробництво 14 нм процесорів (компанія Intel).

В 2016 році здійснено систематизацію даних про властивості, методи і перспективи застосування наночастинок різних матеріалів; створена «бібліотека» наночастинок (США).

У цьому ж році здійснено розробку системи транспортування лікарських препаратів в організмі людини на основі золотих наночастинок (США).

Наведені та інші дослідження, відкриття, винаходи дали потужний поштовх застосування нанотехнологічних методів в промисловості. Почався бурхливий розвиток прикладної нанотехнології.

З'явилися перші комерційні наноматеріали – нанопорошки, нанопокриття, об'ємні наноматеріали, нанохімічні і нанобіологічні препарати; створені перші електронні пристрої, сенсори різного призначення на базі нанотехнологій; розроблені численні методи отримання наноматеріалів.

Сьогодні в нанодослідженнях задіяно понад 50-ти країн світу. У провідних університетах та інститутах світу (США, Німеччина, Японія, Росія, Англія, Франція, Італія, Швейцарія, Китай, Ізраїль і т.д.) створені лабораторії і відділи наноструктур, які очолили відомі вчені. За унікальні результати досліджень в цій області присуджено 9 Нобелівських премій.

Нанотехнології вже використовуються в найбільш значущих областях людської діяльності – радіоелектроніці, інформаційній сфері, енергетиці, транспорті, біотехнології, медицині, оборонній промисловості.

1.4. Специфіка наноматеріалів та нанотехнологій

Наноматеріали та нанотехнології складають сутність поняття «наносвіт». Цей світ містить широкий спектр процесів, об'єктів та їх властивостей. Але незважаючи на те, що наносвіт достатньо різноманітний, а поведінка наноб'єктів і наноструктур часто буває дуже специфічною і навіть важко передбачуваною, всі явища і процеси наносвіту підпорядковуються відомим положенням фізики, хімії, біології і жодної нової фундаментальної науки (наприклад, спеціальної термодинаміки, електродинаміки або механіки) для nanoшкали створювати немає необхідності. Однак практичні передбачення властивостей та поведінки речовини в nanoшкалі наштовхуються на серйозні труднощі. Причини цього полягають у наступному.

Перша і найважливіша особливість наносвіту полягає в тому, що він знаходиться в прикордонній області між неперервним класичним і дискретно-квантовим світами.

Якщо перший підхід та спосіб опису узгоджуються зі звичними уявленнями, то другий дуже незвичайний, і квантово-механічна поведінка систем часто суперечить інтуїтивному розумінню. Крім того, одні і ті ж наноструктури можуть демонструвати як квантові, так і класичні властивості в залежності від умов спостереження, застосовуваної апаратури, набору властивостей, що вивчаються.

Дискретність особливо яскраво проявляється у частках (нанокластерах), які містять певну кількість атомів (молекул). До цих систем вже не застосовні класичні підходи, що розвиваються наприклад, в теорії пружності або електродинаміки суцільних середовищ. Разом з тим малі відстані між атомами та взаємодія між ними значним чином спотворює їх електронні спектри та позбавляє можливості розгляду ситуації через добре відомі властивості ізольованих атомів.

Коллективні взаємодії призводять до залежності властивостей наночастинки від кількості атомів N у ній. Часто спостерігається «резонансна» зміна електричних, оптичних, хімічних характеристик при певних, так званих, «магічних» кількостях атомів (або валентних електронів) в наночастинці. Так, у металах з гранецентрованими кубічними кристалічними ґратками «магічні числа» N утворюють ряд 1, 13, 55, 147, 309, 561, ..., а в гексагональних щільноупакованих металах – 1, 13, 57, 153, 321, 581, Кожне число цих рядів відповідає утворенню частинки правильної форми з повністю заповненим поверхневим шаром. Такі частинки мають більшу стабільність і зустрічаються частіше, ніж частинки з проміжними значеннями N . Існують аналогічні електронні ряди «магічних чисел». В результаті іонізаційні потенціали, хімічна і каталітична активність наночастинок зазнають немонотонних змін із зростанням числа атомів у них.

Слід також враховувати, що в міру зменшення розмірів кристалічної наночастинки деякі елементи кристалографічної симетрії її будуть втрачатися, тобто атомна структура наночастинки може ставати менш симетричною. Нарешті, при певному критичному розмірі (для металів – близько 1 нм) атомну структуру

наночастинки не можна буде віднести до жодної традиційної кристалічної решітки, незважаючи на те, що при великих розмірах наночастинки вона у цієї речовини існує.

Методи квантової механіки добре розроблені та дають хороші результати для окремих атомів та малоатомних молекул. Сфероподібна наночастинка з поперечним перетином близько 1 нм містить приблизно тисячу атомів, а з розмірами в десятки нанометрів – вже мільйони атомів. За такої кількості взаємодіючих атомів у системі для розв'язання квантово-механічної задачі необхідно створювати нові розрахункові методи, а для обчислень конкретних наноструктур використовувати високопродуктивні суперкомп'ютери.

Методи суцільних середовищ, що добре працюють у макрошкالی, також не можна застосовувати до нанооб'єктів, оскільки в останніх вже починають відчуватися атомно-молекулярна дискретність і градієнт властивостей у напрямку до поверхні. При цьому властивості речовини відрізняються від макроскопічних, залежать від відстані до зовнішніх або внутрішніх кордонів, розмірів та форми об'єкта. Все це разом взяте вимагає нових підходів та методів інженерного конструювання та розрахунку наноструктур.

Зі зменшенням характерних розмірів R^* об'єкта дуже суттєвим у багатьох випадках є збільшення ролі поверхні та поверхневих сил. Цей фактор у наносвіті є визначальним, прояви його дуже різноманітні.

З об'ємними силами (гравітаційними, магнітними, інерційними) людина стикається безперервно та щомиті. Вони перші були і відкриті, і описані.

Сили, що діють на поверхні тіл (молекулярні, електростатичні, адгезійні, капілярні), були описані пізніше. Це пояснюється тим, що, об'ємні сили зростають пропорційно об'єму, в третій степені від характерних розмірів тіла R , тобто як $(R)^3$, а поверхневі – повільніше, пропорційно площі поверхні, тобто. як $(R)^2$. У зв'язку з цим для об'єктів з характерними розмірами близько 1 м об'ємні сили

домінують над поверхневими. Однак при $R < 1$ мкм ситуація змінюється на протилежну.

Механічне поведінка таких дрібних частинок стає дуже незвичайною: наприклад, вони не падають вниз подібно до каменю, а можуть знаходитися нескінченно довго у зваженому стані в повітрі або рідині (наприклад, туман, що складається з дрібних крапель води); ці частинки схильні до агломерації. Людина не може ходити по воді, оскільки «об'ємна» сила тяжіння занадто перевищує силу поверхневого натягу води, а, наприклад, комаха водомірка, будучи приблизно в 1000 разів менше за розмірами – легко.

Ще більшого значення набуває поверхня при формуванні фізико-хімічних властивостей частинки. Справа в тому, що атоми, що знаходяться на самій поверхні, а також у другому, третьому приповерхневих шарах, мають властивості, дуже відмінні від об'ємних. Це пов'язано з тим, що у об'ємі кожен атом симетрично оточений іншими атомами, а в приповерхневих шарах симетрія порушена. В результаті наночастинка, що містить одні й ті ж атоми, складається з двох областей: внутрішньої зі звичайними властивостями і приповерхневої зі значно зміненими властивостями. З цих причин у нанохімії критерієм, за яким об'єкт відноситься до наночастинок (а не, скажімо, до ультрадисперсних порошків), зазвичай вважають приблизну рівність кількості «поверхневих» і «об'ємних» атомів. Залежно від форми наночастинки даному критерію відповідають повне число атомів $N = 10^3 \dots 10^5$ та середні розміри частинки близько 10 нм (рис. 1.2).

У наноматеріалознавстві компактних наноструктурних (нанокристалічних) матеріалів можна запровадити аналогічний критерій – рівність (за порядком) кількості атомів у самій структурній одиниці (зерні, окремій фазі багатофазного матеріалу тощо) та у міжзеренних границях. При звичайній товщині міжзеренної границі $\delta = 1 \dots 2$ нм така рівність досягається при характерних розмірах зерна близько 5... 10 нм.

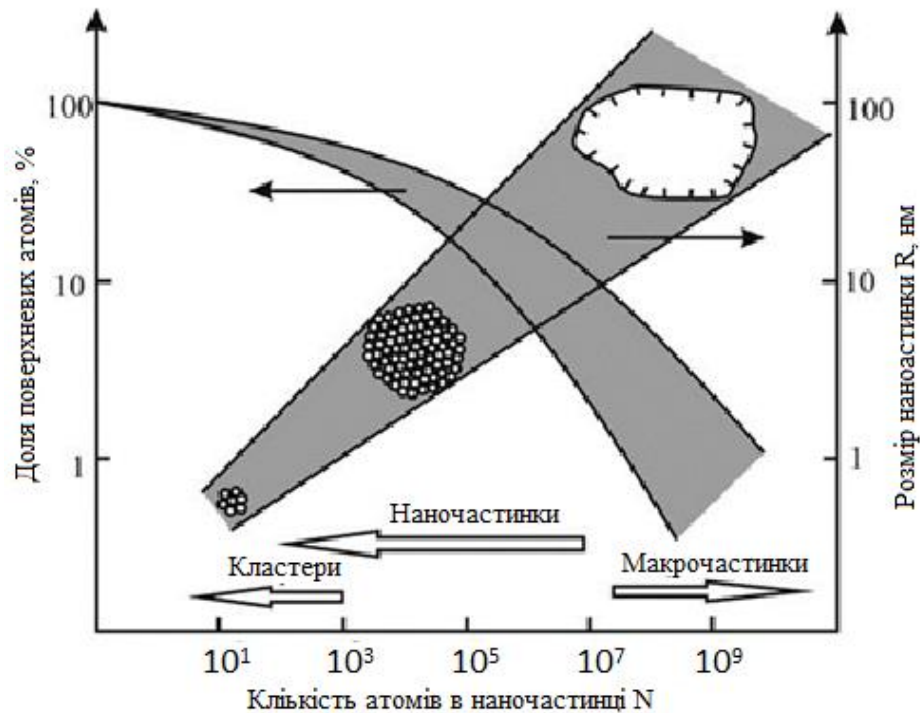


Рис. 1.2. Залежність середніх розмірів наночастинки та частки атомів у поверхневому шарі, від кількості атомів у ньому (розмитість залежностей обумовлена впливом форми частинки на обидві характеристики)

Ключову роль у нанотехнологіях відіграють сильні розмірні ефекти, які виявляються в наномасштабі практично в будь-яких властивостях матеріалів.

В макрообласті відсутня залежність будь-яких характеристик речовини від розмірів. Наприклад, електропровідність, теплопровідність, міцність, оптичні та магнітні характеристики практично не залежать від розмірів зразка R , якщо $R \geq 1$ мм.

В нанообласті, навпаки, спостерігаються сильні нелінійні розмірні залежності всіх властивостей. З одного боку, це ускладнює передбачення поведінки матеріалів при $R < 100$ нм, але, з іншого боку, дає додаткову можливість цілеспрямованого впливу на властивості та характеристики матеріалу без зміни його хімічного складу.

З традиційної точки зору наявність розмірного ефекту в матеріалі є незвичною, оскільки прийнято вважати, що при зміні

розмірів в широкому діапазоні властивості і характеристики матеріалів, які називаються інтенсивними, залишаються незмінними.

Таким чином, залежність властивостей матеріалів від характерного розміру структури R можна поділити на три області (рис. 1.3).

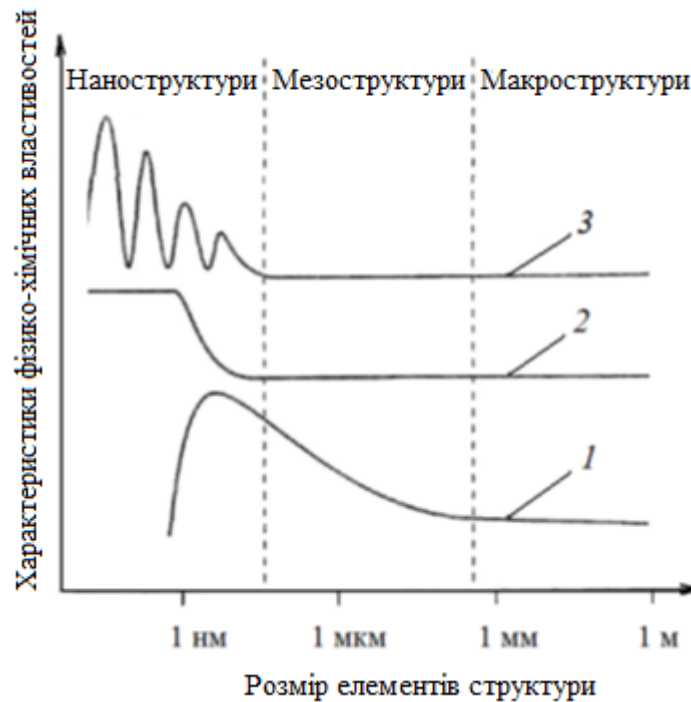


Рис. 1.3. Характер зміни фізико-хімічних характеристик матеріалу в залежності від розміру структури:

1 - крива з максимумом; 2 - крива з насиченням; 3 - осцилююча зміна властивостей

У першій – макроскопічній – властивості малочутливі до розмірів об'єкта дослідження. Хоча і в цій області для деяких характеристик, наприклад механічних, іноді доводиться вносити поправки на невеликі розмірні ефекти.

У другій – наноскопічній – високочутливій до розмірів, яка представляє інтерес для нанотехнологій, зміни характеристик речовини можуть бути дуже сильними і мати осцилюючий характер, мати екстремум або насичення на рівні, що значно відрізняється від макроскопічного.

Між цими двома областями знаходиться третя – проміжна, мікроскопічна (в деяких класифікаціях мезоскопічна) область структур і властивостей.

В області $R \leq 10$ нм розмірні ефекти стають настільки значними, що зумовлюють сильну залежність фізико-хімічних характеристик наночастинки від числа одних і тих самих атомів в ній.

Слід пам'ятати, що для різних матеріалів і властивостей (навіть в одній і тій же речовині) границя між розмірно-залежною і розмірно-незалежною областями може лежати в різних місцях масштабної лінійки – як правило, в районі одиниць – десятків, рідко сотень нанометрів.

Виникнення розмірних ефектів призводить до того, що інтенсивні характеристики речовини – густина, електро- і теплопровідність, оптичні та магнітні властивості, коефіцієнт дифузії та ін., що не залежать від розмірів або об'єму об'єкта в макрошкالی, переходять в розряд екстенсивних, тобто таких, що залежать від розміру системи, і перестають співпадати з макроскопічними.

Найважливішими причинами прояву цих особливостей є такі:

– висока частка «приповерхневих» атомів, які мають фізико-хімічні властивості, відмінні від об'ємних. Крім того, симетрія розташування атомів у поверхневих шарах може бути змінена в результаті процесів релаксації та реконструкції поверхні. На атомно-шорстких поверхнях з'являються тераси, злами та інші конфігурації атомів, що характеризуються низькими координаційними числами. В результаті приповерхневі шари атомів утворюють на поверхні наночастинки псевдофазу, яка може охопити весь її об'єм за досить малих розмірів;

– специфічні умови для зародження нових фаз і фазових переходів, утворення точкових дефектів, дислокаційних петель, двійників та ін.;

- дія поблизу поверхонь розділу сил дзеркального відображення, що сприяють очищенню об'єму від дефектів атомарного масштабу;

- прояв квантових закономірностей поведінки та атомно-молекулярної дискретності в нанорозмірних частинках, зокрема підбар'єрне просочування, або **тунелювання**, яке неможливе в класичній механіці;

- змінений електронний та фононний спектри в наночастинках та малоатомних кластерах, розмірне квантування;

- збільшені або зменшені кінетичні коефіцієнти (електропровідності, дифузії, теплопровідності) порівняно з об'ємними матеріалами, перехід процесу переносу в так званий **балістичний режим**, коли частинка пролітає через весь об'єкт без єдиного зіткнення з іншими частинками та без розсіювання енергії ;

- підвищена роль дифузії та атомних перебудов у наноструктурах та на поверхні твердих тіл;

- схильність ансамблів наночастинок до самоорганізації і самоскладання, що обумовлено їх високими рухливістю і міжмолекулярною взаємодією, причому роль останньої зростає в міру зменшення розмірів. На цьому ґрунтується ідея нової революційної технологічної парадигми «знизу вгору, або від малого до великого» замість домінуючої поки що традиційної, – «зверху вниз, або від великого до малого»;

- висока проникна здатність наночастинок, що дозволяє їм долати біомембрани та різні бар'єри, і що сприяє їхній високій біологічній активності.

1.5. Різновиди наноматеріалів та їх характеристика

Існують різні види наноматеріалів, кожен з яких характеризується властивою йому специфікою структури, і як наслідок, специфікою властивостей.

За складом наноматеріали поділяються на:

- неорганічні (кераміка, метали та сплави);
- органічні (полімерні та біологічні наноструктури);
- орґано-неорґанічні (металорґанічні та металполімерні).

За ступенем структурної складності наноматеріали поділяються на наночастинки і наноструктурні матеріали (рис. 1.4).

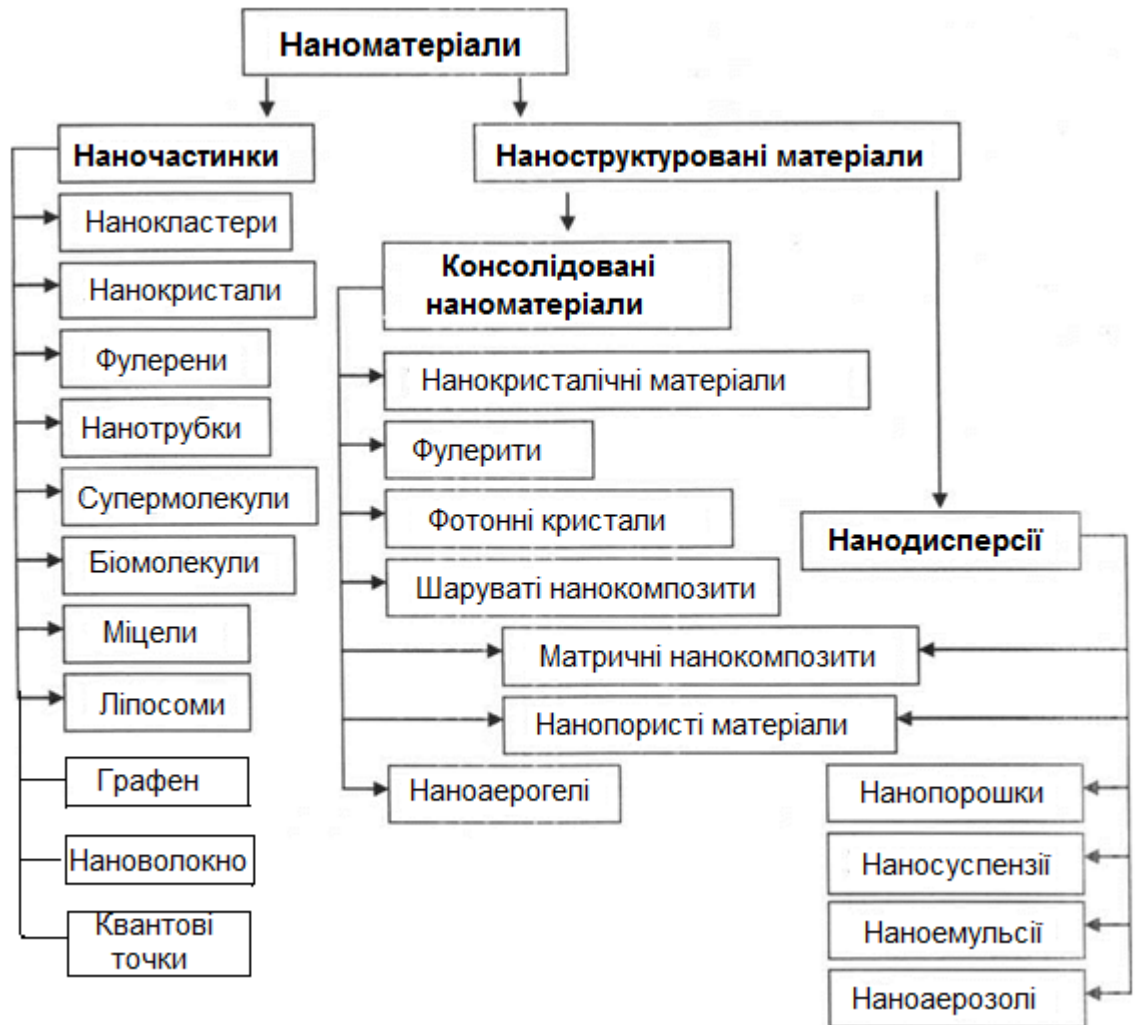


Рис. 1.4. Класифікація наноматеріалів за структурними ознаками

Наночастинки являють собою нанорозмірні комплекси певним чином взаємопов'язаних атомів або молекул.

Зазвичай розрізняють два типи наночастинок:

1. частинки впорядкованої будови розміром 1 ...5 нм, що містять до 10^4 атомів, і які називаються кластерами або нанокристаллами;

2. власне наночастинки з діаметром 5 ...100 нм, що містять до 10^3 ... 10^8 атомів.

До наночастинок відносять:

– нанокластери (атомні кластери) – низькорозмірні структури, що складаються з групи близько розташованих і тісно пов'язаних один з одним атомів (в кількості від 10 до 10^3), і мають характеристичні розміри менше 100 нм (1 ... 100 нм).

В хімії термін «кластер» використовується для позначення групи близько розташованих і тісно пов'язаних один з одним атомів, молекул, іонів, а іноді і ультрадисперсних частинок.

Розрізняють впорядковані нанокластери, що характеризуються наявністю певного порядку в розташуванні атомів або молекул, сильними хімічними зв'язками і правильною геометричною формою, і неупорядковані нанокластери, що характеризуються, відповідно, відсутністю порядку в розташуванні атомів або молекул і слабкими хімічними зв'язками.

– нанокристали (кристалічні наночастинки), що характеризуються впорядкованим розташуванням атомів або молекул і сильними хімічними зв'язками – подібно до масивних кристалів (макрокристалів);

– фулерени – особливий вид нанокластерних структур, що складаються з атомів вуглецю (або інших елементів) і утворюють структуру у вигляді сфероподібного каркаса, поверхня якого утворена правильними багатогранниками з атомів вуглецю;

– нанотрубки – ниткоподібні наночастинки, що складаються з атомів вуглецю (або інших елементів), діаметром не більше 100 нм, і які утворюють структуру у вигляді циліндричного каркаса, що містить протяжну внутрішню порожнину, закритого з торців каркасними куполами;

- супермолекули, що складаються з «молекули-господаря» з просторовою структурою, в порожнині якої міститься «молекула-гість».
- біомолекули, що представляють собою складні молекули біологічної природи, які характеризуються полімерною будовою (ДНК, білки);
- міцели, що складаються з молекул поверхнево-активних речовин, що утворюють сфероподібну структуру;
- ліпосоми, що складаються з молекул особливих органічних сполук – фосфоліпідів, що утворюють сфероподібну структуру.
- графен і графеноподібні матеріали, що представляють собою двовимірний шар з атомів вуглецю (або інших елементів);
- нановолокна – ниткоподібні частинки діаметром не більше 100 нм, що не мають внутрішньої порожнини.
- квантові точки, дроти, ями – штучно створені кластерні наноструктури з розмірним квантуванням руху носіїв заряду в трьох, двох і одному напрямках відповідно.

Наноструктуровані матеріали являють собою ансамблі наночастинок. У таких матеріалах наночастинок відіграють роль структурних елементів.

Наноструктуровані матеріали поділяються за характером взаємозв'язку наночастинок на консолідовані наноматеріали і нанодисперсії.

Консолідовані наноматеріали – це компактні твердофазні матеріали, що складаються з наночастинок, які мають фіксоване просторове положення в об'ємі матеріалу і жорстко пов'язані безпосередньо одна з одною.

До консолідованих наноматеріалів належать:

- нанокристалічні матеріали – матеріали, у яких кристалічні зерна розділені аморфними прошарками чи дефектами решітки (дислокаціями).

Вони складаються з нанокристалів, які зазвичай називають нанозернами, або нанокристалітами. Розмір окремих кристалітів або фаз, що складають структурну основу, не перевищує 100 нм хоча б в одному вимірі.

За фазовим станом нанокристалічні матеріали поділяються на:

- однофазні: нанокристаліти, розділені міжкристалальними межами, кристали з нанорозмірними дефектами (порами, острівцеві плівки);
- двофазні однокомпонентні системи: аморфно-кристалічні, мікродоменні сополімерні структури);
- фулерити, що складаються з фулеренів;
- фотонні кристали, що складаються з просторово впорядкованих елементів, які співмірні за розміром в одному, двох або трьох напрямках з довжиною світлової хвилі;
- шаруваті нанокомпозити (надгратки), що складаються з шарів різних матеріалів нанорозмірної товщини.
- матричні нанокомпозити, що складаються з твердофазної основи - матриці, в об'ємі якої розподілені наночастинки (або нанодропи);
- нанопористі матеріали, що характеризуються наявністю нанопор;
- наноаерогелі, що містять прошарки нанорозмірної товщини, які розділяють пори.

Нанодисперсії являють собою дисперсні системи з нанорозмірною дисперсною фазою.

До нанодисперсій відносяться зазначені вище матричні нанокомпозити і нанопористі матеріали, а також:

- нанопорошки (ультрадисперсні порошки) – порошки, що складаються з дотичних одна до одної наночастинок;
- наносуспензії, що складаються з наночастинок, вільно розподілених в об'ємі рідини;
- наноемульсії, що складаються з нанокрапель рідини, вільно розподілених в об'ємі іншої рідини;

– наноаерозолі, що складаються з наночастинок або нанокрапель, вільно розподілених в об'ємі газоподібного середовища.

Досить часто зразки різних наноструктурних матеріалів є об'ємними (масивними), тобто характеризуються мікро- або макророзмірами, тоді як складові їх структурні елементи є нанорозмірними. У різних наноматеріалах можуть мати місце ті чи інші особливості прояву ефектів, пов'язаних з малими розмірами складових їх структур.

Виділяють також наступні наноструктурні матеріали.

Супрамолекулярні структури – це наноструктури, одержувані в результаті так званого нековалентного синтезу з утворенням слабких (ван-дер-ваальсових, водневих та ін.) зв'язків між молекулами та їх ансамблями.

Наноструктурні покриття (нанопокриття) – покриття нанометрової товщини (наношарові покриття); покриття з нанометровим розміром кристалітів (нанокристалічні покриття).

Каталізатори – один із прикладів давно досліджуваних і широко застосовуваних нанооб'єктів.

Таким чином, різні наноматеріали і наноструктури дуже різняться як за технологією виготовлення, так і за функціональними ознаками. Їх об'єднує лише характерний малий розмір елементів (частинок, зерен, трубок, пор), який визначає структуру і властивості. Мінімальний розмір структурних елементів становить 0,1-1,0 нм, тобто по суті відповідає розмірам окремих атомів і молекул, максимальний розмір - 100 нм - встановлений умовно.

однією з важливих особливостей наноструктур є велика кількість поверхонь розділу: міжзеренних границь і потрійних стиків – ліній зустрічі 3-х зерен).

Окрему нішу з точки зору застосування в наноелектроніці і нанофотоніці займають такі матеріали, як нанокомпозити, нанокераміка, нанопористі матеріали, надпровідні матеріали, а також наноелектромеханічні системи (НЕМС / NEMS).

Більшість наноструктурованих матеріалів включає два або більше компонентів, і називаються нанокомпозитами.

Нанокомпозити складаються з суцільної твердої матриці (металевої, вуглецевої, полімерної, керамічної), наповненої твердими наночастинками з різним складом, розмірами та формою.

Нанокомпозити класифікуються за фазовою структурою як:

-двофазні бікомпонентні системи (наприклад, метал-оксид Fe/Fe₂O₃ і напівпровідник- оксид Si/SiO₂);

-багатофазні системи (багат шарові нанотовщинні плівки; сплави, отримані холодним зварюванням).

Нанокомпозити характеризуються наявністю чіткої границі розділів елементів, об'ємним поєднанням компонентів, а також тим, що властивості композиції ширше, ніж властивості сукупності компонентів.

За характером зв'язності структурних елементів композити поділяються на матричні (один компонент – матриця, інші – включення), каркасні (компоненти – взаємопроникаючі жорсткі моноліти) і однокомпонентні полікристали (структурні елементи - одна речовина з різною орієнтацією головних осей анізотропії).

За формою структурних елементів нанокомпозити поділяються на волокнисті, зернисті і шаруваті.

Нанокераміка – полікристалічні матеріали, отримані спіканням неметалевих порошків з розміром частинок менше 100 нм.

Нанокераміку зазвичай поділяють на конструкційну (для створення механічно міцних конструкцій) і функціональну (зі специфічними електричними, магнітними, оптичними та термічними функціями).

Нанопористі матеріали – матеріали з розміром пор, менше 100 нм – представляють інтерес як проміжні структури в технологічному процесі виготовлення нанoeлектронних виробів, наприклад, як мультикаталізатори; як джерела енергії та сенсори.

Надпровідники (високотемпературні) представляють особливий інтерес, так як роблять можливим створення дешевих

електронних приладів на основі ефектів Джозефсона і Мейснера, які можливі тільки в надпровідниках. При цьому найкращі характеристики досягаються при розмірах активної зони менше 10 нм, що пов'язано з малою довжиною кореляції носіїв у високотемпературних надпровідниках (0,1-1,5 нм). З появою методів формування нанорозмірних структур стало можливим створення дуже економічних і швидкодіючих елементів цифрової електроніки, чутливих датчиків магнітного поля і аналогових елементів.

Наноелектромеханічні системи (НЕМС) – це сукупність електронних і механічних елементів, виконаних в нанорозмірному виконанні на основі групових методів.

1.6. Класифікація наноматеріалів

На даний час існує декілька підходів до класифікації наноматеріалів:

- за складом: неорганічні – кераміка, метали, сплави, і неорганічні – металорганічні та металополімерні;
- за агрегатним станом: аерозолі, аерогелі, емульсії, золі, гелі, кластери, нанокристаліти, нанокомпозити та ін;
- за розміром (геометричними параметрами структури) – наночастинки, кластери, нанокристаліти та ін;
- за мірністю.

Одним з найбільш поширених є **геометричний принцип (мірність)**. Він також пов'язаний з тим, що геометричні параметри наноматеріалів істотно впливають на їх властивості.

За геометричним принципом нанооб'єкти класифікують за кількістю вимірів, в яких об'єкт має макроскопічні розміри, тобто за розмірністю D : нуль-, одно-, дво-, тримірний – 0D, 1D, 2D, 3D (табл. 1.2).

Таблиця 1.2. Класифікація наноматеріалів за геометричним принципом

| Характеристики об'єкта | Мірність D матеріалу з точки зору кількості макроскопічних вимірювань | Приклади матеріалів |
|-------------------------------|---|---|
| Всі три розміри менше 100 нм | 0 – мірний | Атоми, атомні кластери, наночастинки, фулерени, нанопорошки, квантові точки та нанокристаліти; |
| Два розміри менше 100 нм | 1 - мірний | Нанотрубки, нановолокна, нанонитки квантові дроти |
| Один розмір менше 100 нм | 2 - мірний | Наношарові покриття, нанорозмірні плівки, квантові ями |
| Всі три розміри більше 100 нм | 3 - мірний | Нанокристалічні покриття, об'ємні матеріали з розміром зерна нанометрового діапазону, нанокомпозити |

Нанооб'єкти нульмірні (0D) (квантові точки) – це наночастинки (кластери, колоїди, нанокристали і фулерени), що містять від декількох десятків до декількох тисяч атомів,

згрупованих в зв'язки або ансамблі у формі клітини. У цьому випадку частинка має нанометрові розміри в усіх трьох напрямках.

Наночастинка – це нульмірний наноб'єкт, у якого всі характерні лінійні розміри не перевищують 100 нм. Як правило, наночастинки мають сферичну форму і, якщо вони мають яскраво виражене упорядковане розташування атомів (чи іонів), то їх називають нанокристалітами.

Слід зазначити, якщо наночастинка має складну форму і будову, то в якості характерного параметра виступає не її лінійний розмір, а розмір структурного елемента. В такому випадку частинки називають наноструктурами, а їхні лінійні розміри можуть значно перевищувати 100 нм.

Наночастинки з вираженою дискретністю енергетичних рівнів часто називають «квантовими точками» або «штучними атомами», найчастіше вони мають склад типових напівпровідникових матеріалів.

Наноб'єкти одномірні (1D) (квантові нитки) – вуглецеві нанотрубки і нановолокна, нанострижні, нанодроти, тобто циліндричні об'єкти з одним виміром в декілька мікрон і двома нанометровими. У даному випадку один характерний розмір об'єкта, принаймні на порядок перевищує два інші.

Прикладом одномірних наноб'єктів є нанонитки, або нанодроти – так називають протяжні наноструктури з діаметром менше 10 нм. При такому порядку величин об'єкт починає проявляти особливі, квантові властивості. Розміри звичайного дроту в багато разів більше відстаней між атомами, тому електрони вільно переміщуються в усіх напрямках. У нанопроволоці електрони здатні вільно рухатися лише в одному напрямку – вздовж дроту, але не поперек, тому що її діаметр всього лише в кілька разів перевищує відстань між атомами.

Наноб'єкти двомірні (2D) (квантові площини) – покриття або плівки товщиною декілька нанометрів на поверхні масивного матеріалу (підкладці). У цьому випадку лише один вимір – товщина має нанометрові розміри, два інших є макроскопічними.

Прикладом двомірних наноб'єктів є наноплівки. Завдяки дуже малій товщині (всього в одну або дві молекули) вони пропускають світло і непомітні для ока. Полімерні нанопокриття із полістиролу та інших полімерів надійно захищають багато предметів, що використовуються в побуті, – екрани комп'ютерів, віконця стільникових телефонів, лінзи окулярів.

Тримірні наноб'єкти (3D) – об'єкти мікро - і макросвіту, що складаються з нанорозмірних частинок (аерогелі, ксерогелі), або нанопористі структури, нанокристалічні структури і сплави.

Системи, що мають $D < 3$, називають низькорозмірними. Їх фізико-хімічні властивості можуть кардинально відрізнитися від об'ємних (3D). Крім того, існують об'єкти з дробовою (нецілочисельною) розмірністю ($1 < D < 2$ на площині і $2 < D < 3$ в об'ємі). Вони називаються фрактальними і також мають ряд характерних особливостей.

1.7. Міждисциплінарний характер нанотехнологій

Нанотехнологія як міждисциплінарний напрямок в науці і техніці сформувався протягом останніх 20-25 років і вивчає об'єкти, розміри яких складають приблизно 1,0...100 нм, або так звані малорозмірні об'єкти.

Міждисциплінарність – це характеристика галузі знань чи наукової проблеми, де успішний результат може бути досягнутий лише при об'єднанні зусиль окремих наук. Інтеграція знань окремих наукових галузей приводить до синергії – отримання якісно нових знань

Наноіндустрія є міждисциплінарною областю, яка вимагає застосування різноманітних підходів і методик, об'єднання зусиль і кооперації вчених, що працюють в різних сферах діяльності – в галузі фізики, хімії, біології, механіки, інформаційних технологій, матеріалознавства, електроніки тощо, їх взаєморозуміння, в тому числі формування єдиної термінології.

Фундаментальним базисом нанотехнологій є фізика, хімія і

молекулярна біологія. Велику роль відіграють також прикладна математика та комп'ютерне моделювання наноструктур на основі квантово-механічних закономірностей поведінки об'єктів, що складаються з рахункового числа атомів або молекул. При більш широкому розгляді сюди слід включити механізми інвестування і управління науково-технічним комплексом, освітню систему, аналіз економічних і соціально-культурних аспектів.

Міждисциплінарність нанотехнологій проявляється також у тому, що завдяки своїм унікальним властивостям наноструктурні матеріали (наноматеріали) займають провідне становище в матеріалознавстві при активному розширенні області застосування в різних галузях промисловості, медицині, біології та інших напрямках (рис. 1.5).

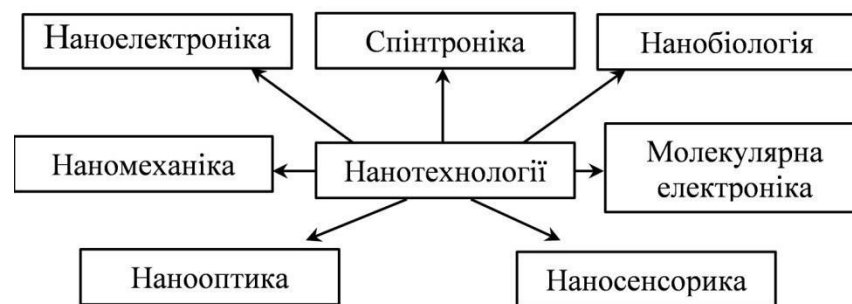


Рис. 1.5. Галузі науки, пов'язані з нанотехнологіями

Наноелектроніка – область електроніки, що займається розробкою фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем із характерними топологічними розмірами елементів менших за 100 нм. Вона базується на використанні квантових ефектів, що проявляються в наноструктурах.

Спінтроніка – напрям наноелектроніки, що базується на використанні спінових ефектів (голівки зчитування, пристрої пам'яті на явищі ГМО і тунельному МО).

Нанобіологія присвячена вивченню структурних, біологічних, біофізичних процесів в природних біологічних структурах чи їх нанобіологічних аналогах. Пізнання законів, яким підпорядковані біологічні системи, створення на цій основі діючих наномоделей

біологічних структур сьогодні складають основу нанобіології. Досягнення науки нанобіології складає основу розвитку таких напрямків нанонауки, як біоорганічна нанохімія, нанофармація, наносенсорика, наномедицина тощо.

Молекулярна електроніка досліджує електронні наносистеми, що містять як складові частини поодинокі молекули або молекулярні комплекси, а також технології виготовлення таких наносистем, що базуються на використанні процесів самоскладання, включаючи процеси маніпулювання як поодинокими молекулами, так і молекулярними комплексами.

Наносенсорика – галузь науки про сенсорні наносистеми, дія яких ґрунтується на селективному сприйнятті сигналів різної природи: біологічних, хімічних, температурних і т. п., та їх перетворенні в електричні (біонаносенсори, які можуть не лише відстежувати стан організму, але й автоматично виконувати деякі необхідні дії).

Нанооптика – галузь науки, присвячена оптичним наносистемам, що виконують функції інформаційного керування, здійснюючи обробку, зберігання і передачу інформації у вигляді оптичних сигналів. Перспективним розділом нанооптики є нанофотоніка, її елементну базу складають фотонні кристали, що ефективно використовуються в пристроях обробки, зберігання і передачі інформації.

Наномеханіка - наука про кінетику наноб'єктів, в якій розв'язуються завдання переміщення і транспортування атомів і молекул; управління атомами, молекулами та їх системами; створення нових молекул, наноструктур, нанопристроїв; бездефектних матеріалів і матеріалів з принципово новим рівнем фізико-механічних, хімічних і біологічних властивостей.

Наноробототехніка – галузь науки, що займається створенням нанороботів, здатних виконувати певні медичні операції в тілі пацієнта (нанокатетери, що дозволяють ефективно здійснювати діагностику і терапію в кровоносних судинах і кишковому тракті, а також дозуючі і розподільні нанопристрої, що забезпечують

доставку ліків, потрібних пацієнтам). Крім того, малі розміри мікрокомпонентів роблять їх ідеальними для маніпулювання біологічними зразками на мікроскопічному рівні.

Таким чином, під терміном «нанотехнології» мається на увазі величезна сукупність фундаментальних знань, конкретних прикладних розробок та інноваційних технологій, що мають спільну ідеологічну платформу, яка ґрунтується на розумінні специфіки (а часто і унікальності) властивостей речовини в нанометричній області розмірів.

1.8. Перспективи та пріоритетні напрямки розвитку нанотехнології

Останнім часом ідеї нанотехнології і самий зміст поняття «наноматеріали» отримали значний розвиток.

Це пов'язано з тим, що сучасне виробництво техногенної продукції є вкрай неефективним як з точки зору частки корисної маси з первинної сировини, так і витрат енергії.

Зараз в кінцевий споживчий продукт перетворюється близько 1,5% маси сировини, що видобувається. Це катастрофічним чином позначається на навколишньому середовищі.

Щодо споживання енергії, то, якщо брати до уваги мінімально необхідну енергію для хімічних, структурних перетворень, зміни форми об'єкта технології, з одного боку, і енергію, що реально витрачається на видобуток, переробку сировини, металургійну, хімічну, машинну обробку – з іншого, то витрати енергії ще менш раціональні.

Наноіндустрія має велике майбутнє. Деякі наслідки її розвитку очевидні сьогодні, інші ж будуть відкриватися з часом.

З техніко-економічного погляду основні обставини, що зумовлюють розвиток нанотехнологій, полягають у тому, що за їх допомогою можливо:

– радикально змінювати властивості традиційних матеріалів, не змінюючи їхнього хімічного складу. Методи нанотехнології

дозволяють отримати принципово нові пристрої та матеріали з характеристиками, що значно перевищують їх сучасний рівень. Це першочергово важливо для створення нової елементної бази для випуску нанопристроїв майбутнього, незалежно від фізичних принципів їх функціонування;

- створювати принципово нові класи матеріалів та продуктів;
- застосовувати квантові розмірні ефекти;
- зменшувати розміри виробів аж до атомарних із збереженням заданих функцій або домагатися надання їм абсолютно нових;
- ефективно використовувати як синтетичні, так і природні або модифіковані наноструктури (переважно біологічні);
- ставити і вирішувати принципово нові завдання, неможливі в рамках традиційних технологій;
- знижувати матеріаломісткість, енергоємність, трудомісткість та собівартість одиниці продукції, одночасно різко зменшуючи забруднення навколишнього середовища відходами виробництва, і таким чином створювати продукцію, в якій інтелектуальна складова буде наближатися до 100%.

Всі перераховані фактори сприяють концентрації особливої уваги науково-інженерного співтовариства на розвитку нанотехнологій, які можуть створити принципово нову технічну і технологічну базу цивілізації.

Із загальних міркувань і простих оцінок випливає, що із зменшенням розмірів механічна та електрична інерційності будь-якого пристрою також зменшуються (оскільки знижуються його маса, електрична ємність та індуктивність), тоді як його швидкодія зростає. В результаті характерний час перемикання (переходу наноструктури з одного стану в інший) може займати набагато менше 1 нс (10^{-9} с), що особливо важливо для інформаційно-обчислювальних та телекомунікаційних систем і є однією з численних переваг нанотехніки.

Інтегровані наносистеми (наприклад, мікро- і нанороботи) можна буде вводити в організм людини через судини кровоносної та лімфатичної систем і доставляти практично в будь-яку точку з діагностичними, терапевтичними та хірургічними цілями.

З мінімальними витратами їх можна запустити в космос, використовувати в безпілотній авіації, розвідувальних та оборонних завданнях.

Нанореволюція прискорить перехід до постіндустріального етапу розвитку нашого суспільства та зробить економіку переважно інноваційною, тобто заснованій на знаннях і високих технологіях, а не на експлуатації природних ресурсів або великотоннажних виробництв, що завдають великої шкоди навколишньому середовищу, як це відбувається в індустріальному суспільстві.

Цікаво відзначити, що всі найбільші науково-технічні революції були пов'язані з освоєнням нового розмірного діапазону при виготовленні кінцевих продуктів та засобів їх виробництва.

Так, у процесі промислової революції XVIII ст. були розроблені та налагоджені масові виробництва виробів міліметрових розмірів (деталі механічних годинників, металообробних та ткацьких верстатів, книгодрукарських машин тощо) з точністю відтворення у долі міліметра.

Інформаційно-комп'ютерна революція другої половини XX ст. обумовлена винаходом і розвитком планарних (тонкоплівкових) технологій, що дозволили створювати окремі компоненти інтегральних схем з розмірами близько 1 мкм.

Нарешті, нанотехнології початку XXI ст. виводять індустрію на нанометрові рубежі.

Можна виділити такі стратегічні напрямки розвитку нанотехнології, що дозволяють розробляти нові перспективні методи, матеріали і пристрої:

- молекулярний дизайн матеріалів і речовин із заданими властивостями, значно переважаючими властивості їх сучасних аналогів;

- нанопроцесори з низьким рівнем енергоспоживання та істотно більш високою продуктивністю;
- невеликі за розміром запам'ятовуючі пристрої, з величезним (мультитерабітним) обсягом пам'яті;
- нові лікарські препарати і методи їх введення в організм (проблеми надмалих доз та їх адресної доставки);
- нові методи моніторингу довкілля та організму людини з використанням наносенсорів.

Постійне вдосконалення виробів різного призначення посилює вимоги до матеріалів і підсилює взаємозв'язок матеріалознавчих і конструкторських розробок. Все частіше наноструктуровані матеріали створюються під конкретні конструкції, будучи одночасно і готовими елементами. Границя між конструкторськими і матеріалознавчими розробками розмивається подібно розмиттю межі між речовиною і нанопристроєм на атомарно-молекулярному рівні.

Важливим і невід'ємним завданням є розробка наноструктурних матеріалів: нанокристалічних, нанокомпозитних, нанофазних, нановолокнистих тощо.

Об'єкти нанотехнологій в трьох, двох або одному вимірі мають протяжність наномасштабу. Відповідно в цих напрямках квантуються значення енергії електронів. Звідси виникли поняття квантових шарів, дротів, точок, які утворюються в результаті самоскладання. Нанесені на кристалічну поверхню кремнію атоми іншої речовини збираються в острівкові кристалічні структури (квантові точки), що представляють тривимірні пастки для електронів. Використовуючи тунельний ефект і кулонівське відштовхування, квантові точки дозволяють керувати рухом одиночних електронів, створювати якісно нові прилади — малоелектронні транзистори, квантові комп'ютери.

Одна з основних переваг нанотехнологій – практично необмежені можливості мініатюризації розроблених об'єктів і управління їх властивостями на атомарно-молекулярному рівні. Це

дозволяє значно підвищити щільність запису і обсяг інформації, що переробляється, швидкодію електронно-інформаційних систем.

Виникнувши з потреб електронно-інформаційних систем, нанотехнології швидко просунулися в усі сфери науково-виробничої діяльності.

У матеріалознавстві значний прогрес пов'язаний з ефективним впливом нанорозмірності структури і геометрії на властивості неорганічних матеріалів.

Основні структурні елементи наноматеріалів (кристаліти, волокна, шари, пори) не перевищують за розміром 100 нм. У завдання матеріалознавчих досліджень входить встановлення різноманітних зв'язків між властивостями і структурою матеріалів з виявленням оптимальних наноструктур, що здійснюється в тісному зв'язку з технологією виготовлення і наступною експлуатацією наноструктурних матеріалів, тобто з нанотехнологією.

РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРА НАНОМАТЕРІАЛІВ

2.1. Роль поверхні і приповерхневих явищ в наноматеріалах

Найбільш загальною особливістю дисперсних систем є зростання питомої поверхні у міру зменшення характерних розмірів R структури. При цьому під поверхнею розуміється приповерхневий шар речовини товщиною δ в 3...5 атомних шарів (тобто $\delta \sim 1$ нм), властивості якого сильно відрізняються від об'ємних. Аналіз атомної та електронної структур цих тонких приповерхневих шарів, а також їх специфічних властивостей є завданням фізики поверхні.

Частка атомів α , що знаходяться в тонкому приповерхневому шарі (завтовшки близько 1 нм), зростає із зменшенням розміру частинки речовини R (рис. 2.1).

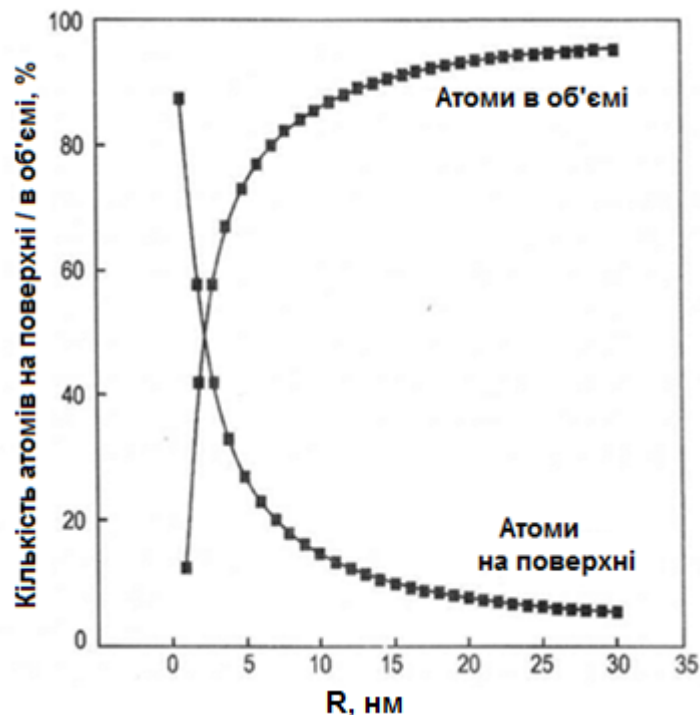


Рис. 2.1. Частка атомів в об'ємі і на поверхні сферичних наночастинок в залежності від їх розміру

Можна показати, що для частинки рівноосної форми (сферичної, кубічної або багатогранної) відношення площі поверхні

до об'єму V зростає зворотно пропорційно R . Тобто, чим менше R , тим більше відношення S/V .

Дійсно, частка приповерхневих атомів α пропорційна відношенню площі поверхні частинки S до її об'єму V : $\alpha \sim S/V$. Якщо позначити характерний розмір частинки (кристалітів) через R і прийняти, що частинки мають сферичну форму, то $S \sim R^2$, а $V \sim R^3$.

Звідси отримуємо

$$\alpha \sim S/V \sim R^2/R^3 \sim 1/R$$

Через збільшення ролі шорсткості на атомно негладких поверхнях S/V зростатиме навіть швидше, ніж $1/R$, при зменшенні R до одиниць нанометрів.

Отже, із зменшенням розміру частинок все більша частка атомів виявляється на вільних поверхнях (табл. 2.1).

Таблиця 2.1. Співвідношення між діаметром зерна (частинки) і об'ємною часткою поверхневого шару

| | | | | | | | |
|--------------------------------------|-----|----|----|----|----|-----|-----|
| діаметр зерна (частинки), нм | 100 | 50 | 25 | 20 | 10 | 6 | 4 |
| об'ємна доля поверхневого шару, % | 6 | 12 | 24 | 30 | 60 | 100 | 150 |

Таким чином, в нанокристалічних матеріалах, починаючи з діаметра зерна ~ 10 нм, об'єм поверхневого шару стає більше об'ємної частки кристалів. В цьому випадку поняття поверхні і об'єму мають вже умовний характер.

Якщо прийняти, що товщина δ поверхневого шару $\delta \sim 1$ нм (3...5 міжатомних відстаней), то $\alpha = 0,5$ при $R \approx 5$ нм. При такому значенні α всі термодинамічні властивості наночастинки істотно відрізнятимуться від макроскопічних. По суті, справа виглядає так, начебто частинка має двофазну будову: властивості ядра – одні, а

властивості оболонки – інші. При цьому як ті, так і інші можуть відрізнитися від макроскопічних.

Для частинок складної форми вираз не такий простий, але все одно при зменшенні розмірів частки площа її поверхні буде зменшуватися повільніше, ніж об'єм, а їх відношення – зростати.

З точки зору класичної фізики із зменшенням розміру частинок в системі відбувається зростання питомої поверхні, тобто зростання відношення кількості поверхневих атомів до загальної кількості атомів в частинці, що призводить до зростання вкладу надлишкової поверхневої енергії.

Загальновідомо, що атоми на поверхні, мають властивості, які відрізняються від властивостей «об'ємних» атомів, оскільки вони пов'язані з оточуючими їх атомами інакше, ніж в об'ємі: змінюється координаційне число, симетрія локального оточення, з'являються граничні ефекти тощо.

Число сусідів, що оточують будь-який атом на поверхні, грубо кажучи, у 2 рази менше, ніж в об'ємі. Це означає, що приповерхневі атоми пов'язані значно слабше, ніж об'ємні, а їх стани в шкалі енергії знаходяться вище. Тобто, кожній одиниці поверхні конденсованого тіла відповідає деяка додаткова енергія, яка називається поверхневою. При цьому відбувається поверхнева сегрегація – різка зміна атомної структури (зменшення числа сусідніх атомів) на поверхні порівняно з об'ємом. Разом з тим, у поверхневих атомів залишається прагнення до досягнення мінімуму вільної енергії. Тому явище поверхневої сегрегації охоплює і ряд інших явищ: поверхневі реконструкції, релаксації, поверхневі фази.

Ці міркування справедливі і для внутрішніх границь. Все це призводить до виникнення явища, яке називається поверхневим або лінійним натягом.

В результаті дії сил лінійного натягу поверхня прагне зменшитися, що обумовлює прагнення дрібних частинок ізотропної рідини набувати сферичної форми (яка має, як відомо, найменшу площу при заданому об'ємі або масі краплі).

Більшість наноструктурованих матеріалів можна представити як систему, що складається з упорядкованих областей – зерен, та міжзеренних границь. Типова товщина міжзеренних границь у наночастинках теж становить 0,5...2 нм, і при розмірі зерна $D \approx 10$ нм приблизно половина атомів цього матеріалу буде знаходитися в міжзеренних границях, що мають структуру, яка сильно відрізняється від структури самих зерен.

Зменшення R разом із зростанням величини S/V призводить до збільшення ролі приповерхневих сил по відношенню до об'ємних.

До перших можна віднести кулонівські, ван-дер-ваальсові, капілярні, фрикційні та ін., а до других – магнітні, гравітаційні, інерційні. В результаті при малих R динаміка наночастинки визначатиметься переважно приповерхневими силами, а роль об'ємних зменшується. Залежно від конкретної ситуації та природи діючих сил це відбувається при $R < 1000...10$ нм. Тобто можна сказати, що наноструктури в переважній кількості випадків існують і функціонують у світі поверхневих сил, у якому роль об'ємних сил нехтуючи мала.

2.2. Особливості структури наноматеріалів

Істотні зміни властивостей наноматеріалів в порівнянні з традиційними аналогами пов'язані, в першу чергу, з особливостями їх структурного стану, які полягають у наступному.

1. При переході від макрооб'єктів до нанооб'єктів відбувається зміна співвідношення поверхневих і об'ємних атомів матеріалу.

Із зменшенням розміру частинок значно зростає роль поверхні матеріалу. До певного розміру частинок частка поверхневих атомів мала, їх внеском можна нехтувати. У наночастинок властивості поверхневих атомів стають визначальними (рис. 2.2).

2. Ненасиченість хімічних зв'язків атомів на поверхні може призводити до релаксації (зміна міжплощинних відстаней) і атомної реконструкції (зміна міжатомних відстаней, періодів кристалічної ґратки), внаслідок чого з'являється інший порядок розташування

атомів. тобто відбувається спотворення кристалічної решітки і навіть зміна її типу.

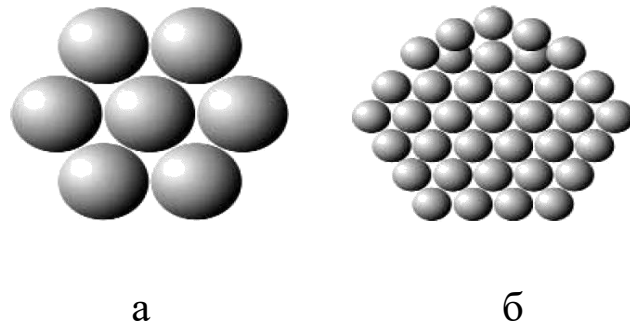


Рис. 2.2. Схема розташування атомів в об'ємному матеріалі (а) і в наночастинках (б)

На відміну від макроскопічних кристалів, що характеризуються незалежністю параметрів кристалічної решітки від розмірів зразка, при зменшенні розмірів частинки до нанорозмірної області параметри кристалічної решітки, а отже, і всі пов'язані з нею властивості кристала починають плавно змінюватися (рис. 2.3).

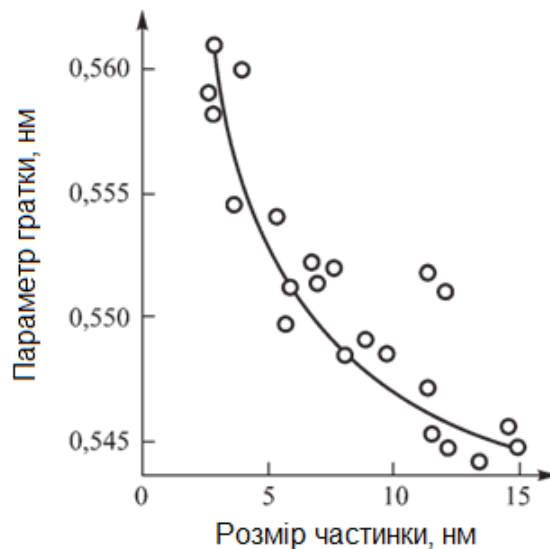


Рис. 2.3. Залежність параметра елементарної ґратки від розміру частинок CeO_{2-x}

У наночастинках металів, що характеризуються великим лінійним натягом, спостерігається стискання кристалічної ґратки і зменшення міжатомної відстані, пропорційне $1/R$.

Експеримент показує, що при $R \leq 10$ нм середній по об'єму параметр решітки в Au, Cu, Pt та інших металах зменшується як $1/R$, причому неоднорідно: у приповерхневих шарах сильніше, у центрі наночастинки менше.

Додаткові особливості виникають у атомів, що розташовані на краях моноатомних терас, уступів і западин, тобто там, де координаційні числа значно нижчі, ніж в об'ємі та на гладкій поверхні. Це може різко збільшити хімічну та каталітичну активність, сорбційну ємність та інші параметри поверхневих шарів.

Взаємодія електронів з вільною поверхнею призводить до появи у них особливих специфічних поверхневих станів (рівні І. Тамма), що відбивається на електронних властивостях тонких поверхневих шарів.

3. Міжфазні границі всередині твердого тіла, на поверхні контакту рідких і твердих тіл або двох рідин також володіють поверхневою енергією. У разі контакту рідини з твердим тілом, це викликає різні капілярні явища.

Слід пам'ятати, що властивості наноструктур визначають як зовнішні (вільні або майже вільні) поверхні (рис. 2.4, а і б), так і внутрішні поверхні розділу між різним чином орієнтованими кристалітами одного і того ж хімічного складу та атомної будови (міжзеренні границі), а також міжфазні границі (рис. 2.4, в і г).

Зазвичай, «вільна» поверхня ніколи не буває абсолютно чистою (навіть у надвисокому вакуумі). На ній завжди присутні адсорбовані атоми та молекули, заряджені частинки тощо. Ще складніше влаштовані внутрішні границі. На них сегрегуються атоми домішок, накопичуються дислокації і точкові дефекти, виникають подвійні шари і внутрішні механічні напруження, що спотворюють кристалічну решітку.

Приповерхневі атоми знаходяться в умовах, що сильно відрізняються від об'ємних, і відповідно володіють дуже специфічними властивостями.

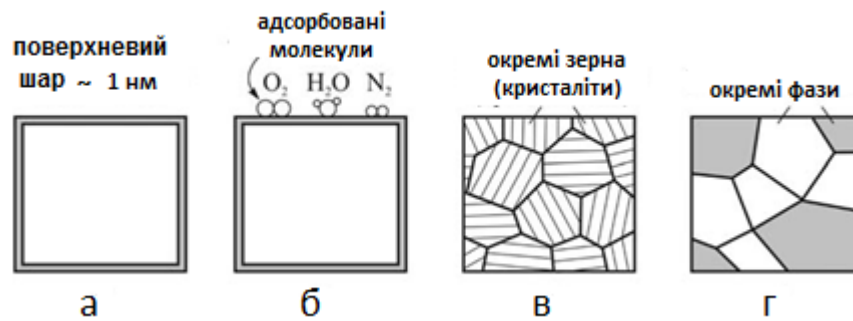


Рис. 2.4. Приклади вільних та внутрішніх поверхонь твердого тіла:
 а - вільна поверхня у вакуумі; б-вільна поверхня в газовому оточенні; в - внутрішні поверхні (міжзеренні границі в полікристалі); г - внутрішні поверхні (міжфазні границі у багатофазному матеріалі)

У загальному випадку поверхневі атоми знаходяться на ближчих відстанях один від одного, ніж атоми в об'ємі кристалічної решітки, і мають підвищений запас енергії. Розмірна залежність поверхневої енергії нанокристалів зумовлює відповідну залежність температури плавлення, яка для нанокристалів стає меншою, ніж для макрокристалів. В результаті всі термодинамічні і фізичні властивості, особливо електронно-оптичні і магнітні, суттєво змінюються.

4. Структурною особливістю наноматеріалів є і той факт, що вільна поверхня є стоком нескінченної ємності для точкових і лінійних кристалічних дефектів, в першу чергу, вакансій і дислокацій. При малих розмірах частинок цей ефект помітно зростає, що може призводити до виходу більшості структурних дефектів на поверхню і очищення матеріалу наночастинки від дефектів структури і хімічних домішок.

Встановлено, що процеси деформації і руйнування протікають в тонкому приповерхневому шарі з випередженням у порівнянні з внутрішніми об'ємами матеріалу, що багато в чому визначає виникнення ряду фізичних ефектів, зокрема міцності та пластичності.

Якщо кількість речовини на поверхні і в об'ємі стає співмірною, то роль поверхні як більш активної складової суттєво зростає.

Для наноматеріалів весь матеріал буде працювати як приповерхневий шар, товщина якого оцінюється в діапазоні 0,5 ... 20 мкм.

5. Ще однією особливістю структури наноматеріалів є збільшення об'ємної частки границь розділу зі зменшенням розміру зерен або кристалітів в наноматеріалах. В цілому для структури наноматеріалів характерна велика кількість поверхонь розділу: міжзеренних границь і потрійних стиків – ліній зустрічі трьох зерен.

Оскільки властивості нанорозмірних частинок багато в чому визначаються поверхневими ефектами, то для масивного об'єкта, що складається з конгломерата наночастинок, його властивості будуть визначатися ефектами, виникаючими на границях наночастинок.

При цьому можна виділити об'ємну частку наступних складових: границь розділу $\Delta V_{ГР}$, границь зерен $\Delta V_{ГЗ}$ і потрійних стиків $\Delta V_{ПС}$ (рис 2.5).

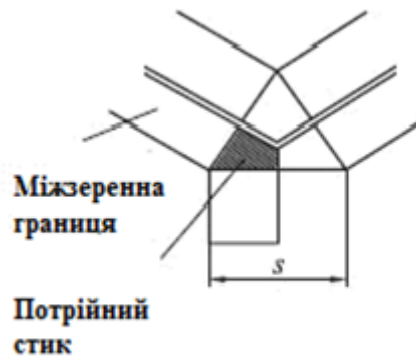


Рис. 2.5. Схема потрійного стику

Об'ємну частку границь розділу $\Delta V_{ГР}$ можна оцінити за формулою:

$$\Delta V_{ГР} = 1 - [(D - s) / D]^3 \approx 3s/D$$

де s - ширина границі розділу (близько 1 нм),
 D - характерний розмір зерна або кристаліта.

Об'ємну частку границь зерен $\Delta V_{ГЗ}$ можна визначити за формулою:

$$\Delta V_{ГЗ} = \frac{3s(D - s)^2}{D^3}$$

а об'ємну частку потрійних стиків $\Delta V_{ПС}$ як різницю:

$$\Delta V_{ПС} = \Delta V_{ГР} - \Delta V_{ГЗ}$$

На рис. 2.6 представлені розраховані за цими формулами залежності зазначених об'ємних часток від розміру зерна.

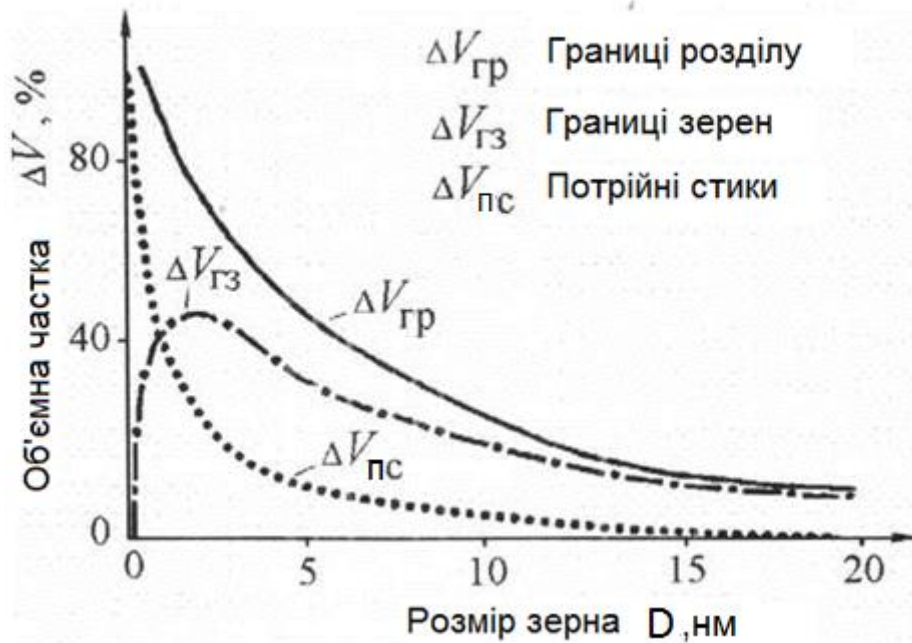


Рис. 2.6. Залежність об'ємних часток границь розділу, границь зерен і потрійних стиків від розміру зерна

З рис. 2.6 випливає, що зі зменшенням розміру зерна D спостерігається значне зростання об'ємної частки поверхонь розділу $\Delta V_{ГР}$ і міжзеренних границь $\Delta V_{ГЗ}$. При розмірі зерна близько 5 нм об'ємні частки міжзеренної $\Delta V_{ГР}$ і зеренної $\Delta V_{ГЗ}$ компонент досягають однакового значення (~50%). При зменшенні розміру зерна нижче 10 нм починає сильно зростати частка потрійних стиків $\Delta V_{ПС}$. З цим ефектом пов'язують аномальний спад твердості в цьому інтервалі розмірів зерна.

Таким чином, якщо тверде тіло складається з кристалітів розміром декілька нанометрів (<10 нм), то частка поверхонь розділу або частка областей з розупорядкованою структурою достатньо велика.

Аномалії властивостей наноматеріалів, перш за все, об'ємних (компактних), обумовлені також тим, що при зменшенні розміру зерна збільшується протяжність поверхонь розділу та їх внесок в механізми міцності і пластичності матеріалу.

В структурі наноматеріалів виділяють відносно слабо спотворені центральні частини зерен («внутрішньозеренну фазу») і сильно спотворені зони вздовж границь зерен шириною близько декількох нанометрів («зернограничну фазу») (рис. 2.7). Кількісне співвідношення даних зон стає істотним при нанометровому масштабі зерен (менше 100 нм).

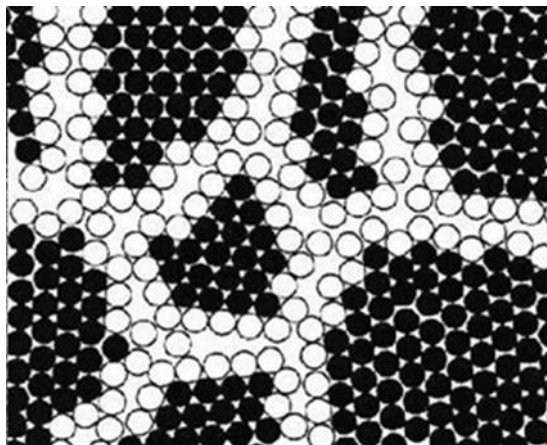


Рис. 2.7. Модель будови нанокристалічного матеріалу

Зростання долі поверхонь розділу зі зменшенням розміру зерен – один із факторів, який визначає нерівноважний стан наноматеріалів за рахунок збільшення надлишкової вільної поверхневої енергії.

Ця нерівноважність характеризується надлишковою енергією границь зерен і наявністю далекодіючих пружних напружень. Границі зерен мають кристалографічно впорядковану будову, а джерелами пружних полей виступають зернограничні дислокації та їх комплекси.

Нерівноважність границь зерен викликає виникнення високих напружень і спотворення кристалічної решітки, зміну міжатомних відстаней і появу значних зсувів атомів, аж до втрати далекого порядку. Результатом є значне підвищення мікротвердості.

Слід зазначити, що значення міжфазної і граничної поверхневої енергії наноматеріалів можуть відрізнятися від значень для звичайних крупнокристалічних матеріалів.

Важливим чинником, що діє в наноматеріалах є також схильність до появи кластерів. Полегшення міграції атомів (груп атомів) уздовж поверхні і по границях розділу, і наявність сил тяжіння між ними, які для наноматеріалів є більшими в порівнянні з традиційними матеріалами часто призводять до процесів самоорганізації острівкових, стовпчастих та інших кластерних структур на підкладці. Цей ефект вже використовують для створення упорядкованих наноструктур, що використовуються у нанофотоніці та наноелектроніці.

Особливості структури та властивостей індивідуальних наночасток накладають певний відбиток на структуру та властивості утворених на їх основі консолідованих наноматеріалів та нанодисперсій. Типовим прикладом є нанокристалічні матеріали, які характеризуються зниженою часткою зерен і, відповідно, підвищеною часткою міжзеренних границь в об'ємі матеріалу. Одночасно в них відбувається зміна структурних характеристик як зерен, так і міжзеренних границь. В результаті в нанокристалічних матеріалах істотно змінюються механічні властивості. За певних умов ці матеріали можуть мати надтвердість або надпластичність.

2.3. Перебудова ґратки поблизу поверхні

Поверхневий шар атомів у конденсованому середовищі, що межує з вакуумом, знаходиться в особливому положенні: з одного боку від нього розташовуються атомні шари речовини, що взаємодіють із ним, з іншого – вакуум. Це призводить до зміни рівноважного положення атомів та атомної структури поверхні і, як

н аслідок, до зміни всіх фундаментальних властивостей та констант, що характеризують кілька приповерхневих атомних шарів

Розрізняють два види таких перебудов: релаксацію та реконструкцію.

Релаксація – це відносно невеликі зсуви атомних шарів з монотонним або осцилюючим згасанням зміни міжатомних відстаней у міру віддалення від поверхні (рис. 2.8). Якщо ці зсуви відбуваються в напрямку, перпендикулярному до поверхні, це нормальна релаксація; якщо в паралельному до поверхні – латеральна релаксація.

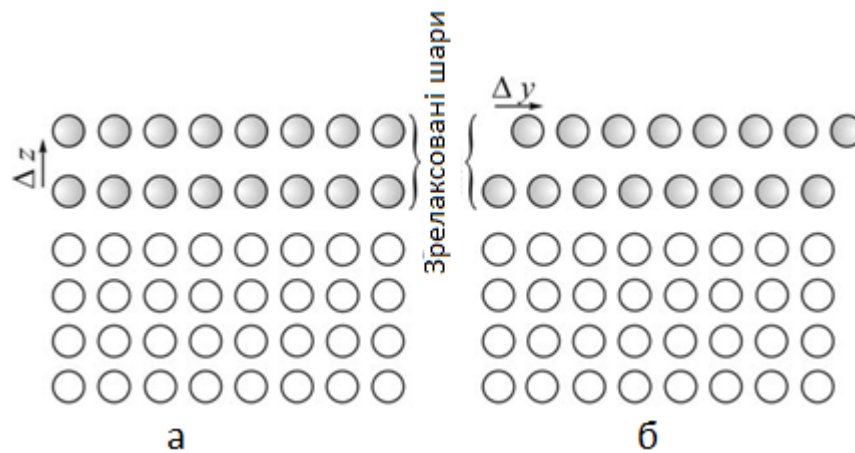


Рис. 2.8. Релаксаційні перебудови решітки поблизу поверхні:
а - нормальна релаксація; б - латеральна релаксація

Реконструкція поверхні може бути ще більш різноманітною. Залежно від того, чи зберігається поверхнева концентрація атомів у приповерхневому шарі рівною їх концентрації в еквівалентній об'ємній площини чи ні, реконструкцію поділяють на консервативну та неконсервативну відповідно.

Прикладом першої може слугувати спарювання поверхневих атомів з утворенням димерів (рис. 2.9 а), а другої – утворення в декількох приповерхневих шарах нової фази з іншим типом симетрії кристалічної решітки, ніж у об'ємі (рис. 2.9, б).

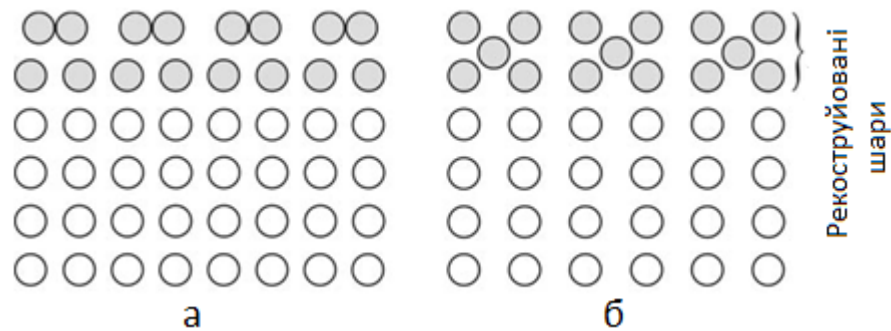


Рис. 2.9. Схематичне зображення двох різновидів реконструкції ґратки поблизу поверхні:
а - консервативна; б - неконсервативна

2.4. Класифікація наноструктур

Зазвичай розрізняють два типи наночастинок:

1. частинки упорядкованої будови розміром 1...5 нм, що містять до 10^4 атомів і звані кластерами або нанокристаллами, і
2. власне наночастинки з діаметром 5... 100 нм, що складаються з 10^3 ... 10^8 атомів.

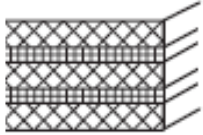
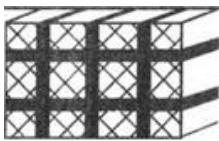

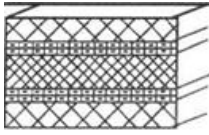
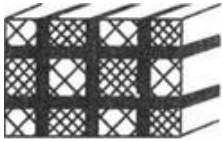
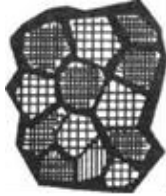
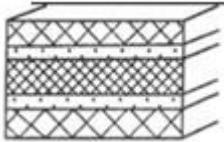
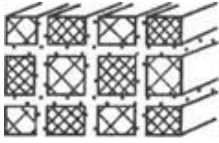
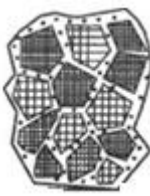
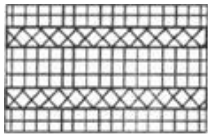

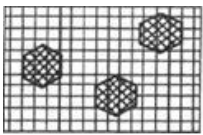
Останнє визначення справедливе лише для ізотропних (сферичних) наночастинок.

Ниткоподібні і пластинчасті частинки можуть містити набагато більше атомів і мати один або два лінійні розміри, що перевищують граничне значення, проте їх властивості залишаються характерними для нанокристалічного стану.

Властивості наноматеріалів в значній мірі визначаються характером розподілу, формою і хімічним складом кристалітів (нанорозмірних елементів), з яких вони складаються. У зв'язку з цим доцільно класифікувати структури наноматеріалів за цими ознаками.

Класифікація основних типів структур наноматеріалів, запропонована Г. Глейтером, наведена в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Класифікація наноматеріалів за складом, розподілом та формою структурних елементів

| Характер розподілу | статистичний | | | матричний |
|---|---|---|--|---|
| Хімічний склад | склад кристалітів і границь розділу однаковий (однофазні матеріали) | склад кристалітів різний при однаковому складі границь розділу (ідентичні границі) | склад кристалітів і границь розділу різний (неідентичні границі) | кристаліти розподілені в матриці іншого складу |
| Форма кристалітів : Шарувата Волокниста Рівноважна |    |    |    |    |

За хімічним складом кристалітів та розподілом фаз виділяють чотири типи структури наноматеріалів:

1. матеріали, у яких хімічний склад кристалітів і границь розділу однакові. Їх називають також однофазними. Прикладами

таких матеріалів є чисті метали з нанокристалічною рівноважною структурою і шаруваті полікристалічні полімери.

2. матеріали, у яких склад кристалітів різниться, але границі є ідентичними за своїм хімічним складом. Їх називають також багатофазними з ідентичними границями. Це, зокрема, багатошарові структури.

3. матеріали, у яких як кристаліти, так і границі мають різний хімічний склад. Їх називають також багатофазними з неідентичними границями.

4. наноматеріали, в яких нанорозмірні елементи (частинки, волокна, шари, рівноважні кристаліти) розподілені (дисперговані) в матриці, що має інший хімічний склад. Їх називають також матричними багатофазними. До цієї групи належать зокрема дисперсно-зміцнені матеріали.

За формою кристалітів наноматеріали поділяють на три типи структур:

1. шаруваті (пластинчасті);
2. волокнисті (стовпчасті);
3. структури, що містять рівноважні включення.

Товщина шару, діаметр волокна і розмір зерна при цьому приймають значення порядку 100 нм і менше.

Ця класифікація враховує можливість зміни складу, структури і властивостей поверхневих шарів атомів на міжкристалічних границях (ідентичні та неідентичні поверхні розділу).

Однак реальне різноманіття структурних типів може бути і більш широким за рахунок змішаних варіантів, наявності пористості, трубчатих і луковичних структур, полімерних складових тощо.

Найбільш розповсюдженими є одно- і багатофазні матричні, стовпчасті та багатошарові структури. Останні є характерними у більшості випадків для плівок.

Відмінності наночастинок за формою роблять доцільним підрозділяти їх на одно-, дво- і тримірні (відповідно 1D-, 2D- і 3D- наночастинок).

Останнім часом вважають більш коректним розрізняти геометричну і фізичну (згідно з її електронною структурою і властивостями) розмірності наночастинок.

Слід зазначити, якщо наночастинка має складну форму і будову, то в якості характеристичної ознаки виступає не її лінійний розмір, а розмір структурного елемента. У такому випадку частинки називають наноструктурами, а їх лінійні розміри можуть значно перевищувати 100 нм.

Залежно від характеру анізотропії структурних елементів наноструктур, їх також поділяють на нуль-, одно-, дво- та тривимірні.

2.5. Матеріали одновимірних наноструктур

Одновимірними прийнято називати наноструктури, розмір яких у одному напрямі значно перевищує розміри двох інших, причому останні перебувають у нанодіапазоні (тобто менше 100 нм).

Залежно від співвідношення геометричних розмірів у різних напрямках можна виділити такі типи одновимірних наночастинок:

1. $L_c \gg L_a \approx L_b$: розмір в одному з напрямків значно перевищує (більш ніж на порядок) розмір у двох інших, а частинку можна умовно вважати циліндричною з висотою, що значно перевершує її діаметр.

Такі частинки називають ниткоподібними наночастинками чи нанонитями. До ниткоподібних наноструктур нерідко відносять і віскери – ниткоподібні кристали товщиною від 30 нм і із співвідношенням довжини до товщини понад 1000;

2. $L_c > L_a \approx L_b$: довжина наночастинки перевищує діаметр не більше, ніж на один порядок, частинки схожі з циліндрами, незначно витягнутими вздовж осі c . В літературі такі об'єкти називають нанострижнями;

3. $L_c \gg L_a > L_b$: у разі коли різницею в довжинах вздовж осей, перпендикулярних до осі c , знехтувати не можна, вводять термін наноленти.

Окрім вищенаведених типів одномірних наноструктур існує цілий клас тубулярних наносистем (або нанотрубок), які є порожнистими циліндричними утвореннями з вкрай малою (до одного атомного шару) товщиною стінок. Зважаючи на істотну відмінність структури, властивостей і способів отримання нанотрубок від об'ємних одномірних наноструктур, останні будуть розглянуті нижче.

Коло речовин, здатних утворювати одномірні наноструктури, дуже широке. Нанониті здатні формувати прості речовини (C, Si, Ge, Sb, Se, Au, Ag, Fe, Ni, Cu та ін.), бінарні сполуки, наприклад оксиди (MgO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO та ін.), нітриди (BN, AlN, InN, GaN, Si_3N_4), карбіди (SiC, TiC, карбіди алюмінію та бору), халькогеніди (ZnS, ZnSe, PbS, CdTe) і більш складні сполуки.

Оскільки для більшості кристалічних речовин форма нанониті не є термодинамічно стабільною, для росту наночастинок тільки в одному (або переважно в одному) напрямку потрібно дотримуватися низки умов, що дозволяють або підібрати параметри експерименту, за яких формування 1D-наночастинок стає термодинамічно вигідним, або просторово обмежити зростання частинки, або забезпечити високу локальність подачі прекурсора. При цьому, щоб уникнути неконтрольованого фазоутворення, будь-який з цих підходів повинен включати жорсткий контроль умов кристалізації в процесі формування структури.

2.6. Дефекти в наноструктурованих матеріалах

Реальні тверді тіла відрізняються від ідеальних з абсолютно впорядкованою ґраткою наявністю в них дефектів структури та збуджень.

Перші зумовлені передісторією зразка: хімічною чистотою сировини, особливостями методів синтезу, попередніми термообробками тощо.

Другі носять динамічний характер та визначаються термічними флуктуаціями при заданій температурі, дією опромінення

(фотонами, електронами, іонами тощо), електричних та магнітних полів.

Розрізняють структурні власні дефекти, які мають місце в хімічно чистому кристалі, і домішкові дефекти, які також завжди присутні в чистих реальних кристалах.

Як і у випадку масивних (крупнозернистих) матеріалів, в наноструктурованих матеріалах розрізняють:

0-мірні дефекти – точкові дефекти: вакансії та міжвузельні атоми;

1-мірні дефекти – лінійні дефекти: дислокації;

2-мірні дефекти – площинні (планарні) дефекти: границі розділу;

3-мірні дефекти – об'ємні дефекти: порожнини і пори.

Крім цих дефектів завжди присутні рівноважні термічні коливання (граткові збудження – фонони).

Під дією зовнішніх електричних, магнітних, оптичних полів, опромінення різними частинками в речовині можуть виникнути збудження в електронній підсистемі: екситони, магнони, плазмони, F – центри тощо.

В результаті абсолютна більшість фізичних властивостей твердих тіл визначається не тільки хімічним складом і типом кристалічної решітки, але й значною мірою спектром різних структурних дефектів у ній. Такі властивості називають структурочутливими. Насамперед до них відносяться електронно-оптичні та механічні властивості, меншою мірою – теплові та магнітні.

Нульмірні дефекти (0D).

Наявність 0-мірних дефектів в наночастинках малоімовірна, зважаючи на малий розмір частинок при тій самій рівноважній концентрації дефектів, що і в об'ємному матеріалі. Так, для більшості металів об'єм, що припадає на одну вакансію, перевищує 10 нм^3 , тобто при менших розмірах частинка не може містити навіть однієї вакансії.

Наявність атомів у міжвузлях є ще менш ймовірною через значну енергію утворення дефекту.

Однак, окрім ймовірнісних чинників, на поведінку точкових дефектів суттєво впливає локальна зміна решітки поблизу дефекту. Вакансія або міжвузельний атом в кристалічній решітці створюють напруження, що зменшується пропорційно $1/r^3$, де r – відстань від дефекту.

У великих частинках, дефект не взаємодіє з поверхнею, оскільки поле напружень сильно спадає при збільшенні відстані між дефектом і поверхнею.

У випадку наночастинок відстань між окремими дефектами і поверхнею частинки незначна, тому реалізується взаємодія точкових дефектів з поверхнею розділу. При цьому при відсутності зовнішніх напружень точкові дефекти витісняються на поверхню, а за наявності непружної матриці – зміщуються в центр.

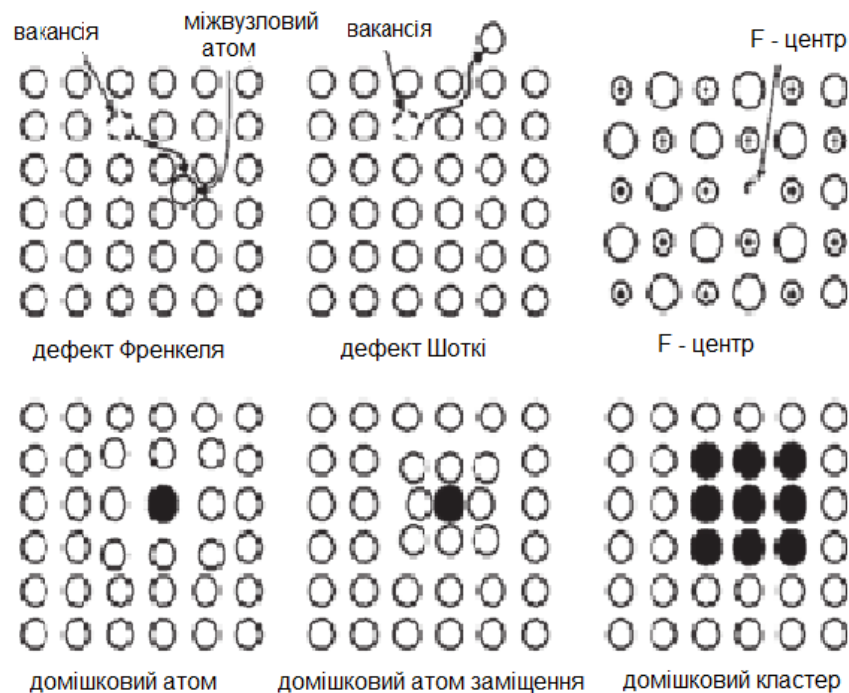


Рис. 2.10. Точкові нуль-мірні (0D) дефекти

На рис. 2.10 наведено приклади деяких точкових дефектів, що найчастіше зустрічаються. Слід пам'ятати, що деякі з власних дефектів решітки є термодинамічно рівноважними і, отже, непереборними.

Наприклад, при температурах, близьких до температури плавлення, рівноважна концентрація вакансій досягає $10^{-4} \dots 10^{-3}$ від концентрації атомів у решітці. Однак у переважній кількості випадків нерівноважних дефектів у кристалі набагато більше, ніж рівноважних.

Одномірні дефекти (1D).

Інший, майже завжди присутній у кристалах вид структурних дефектів – дислокації, що є одномірним (1D) порушенням структури.

Зсув дислокацій є домінуючим механізмом пластичної деформації в кристалах. Крім того, при переміщенні дислокацій можливе їхнє розмноження. При певних розмірах частинок можливе витіснення дислокацій на границю наночастинки.

Таким чином, в об'ємі наночастинок таких дефектів може і не бути. Оскільки дислокації є нерівноважними дефектами, їх наявність визначається двома факторами – силами, що виникають у деформованому твердому тілі, які витісняють дислокації, та пружними силами, що перешкоджають їхньому руху. При зменшенні розмірів частинок сила, що перешкоджає руху дислокацій, зменшується, внаслідок чого при певному розмірі частинок дислокації витісняються на поверхню. Таким чином, при розмірі зерна, менше деякого критичного значення, наявність дислокації в частинці малоімовірна. Так максимальний розмір, при якому крайові дислокації в частинці не є стабільними, варіюється від 25 нм (Cu) до 2 нм (α - Fe).

Двомірні дефекти (2D).

Вільна поверхня твердого тіла вже є плоским дефектом структури, оскільки порушує трансляційну симетрію кристала.

До двомірних дефектів у наночастинках можна віднести двійники, дефекти упаковки, границі зерен і субзерен у полікристалах, границі фаз у багатофазних матеріалах, границі доменів у поляризованих та намагнічених матеріалах, також інші елементи мікроструктури (рис. 2.11).

Більшість планарних дефектів утворюється при зростанні зерен і сильно залежить від умов отримання матеріалу.

Внутрішні та зовнішні границі можуть створювати та поглинати точкові дефекти та дислокації, тобто брати участь у численних реакціях між структурними дефектами, константи швидкостей та рівноваги яких залежать від температури, прикладених механічних напружень, електричних та магнітних полів.

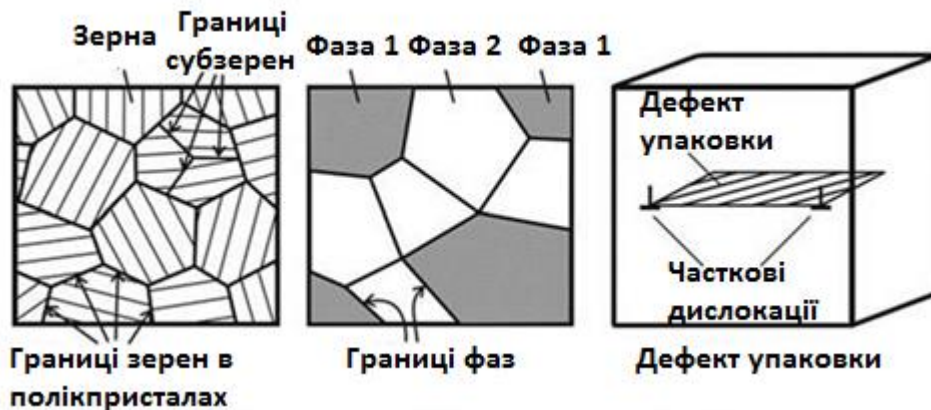


Рис. 2.11. Двомірні (2D) дефекти кристалічної ґратки

Границі зерен, фаз, доменів зазвичай мають товщину δ кілька атомних діаметрів (тобто $\delta \sim 1$ нм). Ці шари різко відрізняються від матричних своєю структурою, тобто, по суті, вони є новою фазою (рис. 2.12). Її відносний об'єм та внесок у властивості зростають із зменшенням розмірів зерна D . При $\delta \approx 1$ нм відносна частка цієї псевдофази досягає 50% від об'єму всього матеріалу при $D \approx 6$ нм. Але і при $D \approx 20 \dots 30$ нм наявність таких границь у кристалі може кардинально змінити його властивості (міцність, пластичність, сорбційну ємність, коефіцієнти дифузії та самодифузії та ін.), оскільки їх транспортні властивості сильно відрізняються від об'ємних решіткових, а внесок в інтегральний відгук може бути неадитивним, як і у випадку з дислокаціями. Це проявляється в залежності температури плавлення, швидкості дифузії та пластичної деформації, електропровідності, характеристик руйнування тощо від розмірів зерен.

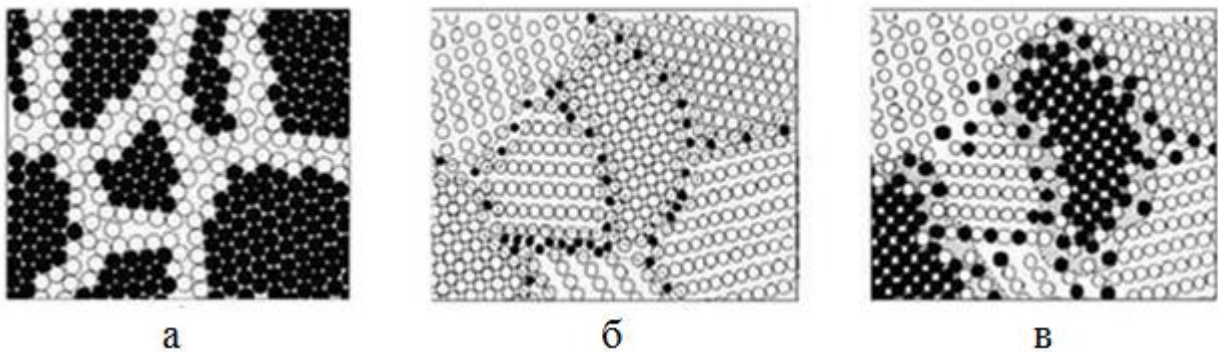


Рис. 2.12. Атомні структури границь нанокристалічних матеріалів, відновлені з даних рентгенівської дифракції та месабауерівської спектроскопії:

- а – нанокристалічний метал (всі атоми хімічно однакові, світлі кружки позначають атоми, що знаходяться в міжзеренних границях, темні – в нанокристалітах);
- б – сплав, що складається з атомів двох сортів, наприклад Cu і V (темні кружки – атоми V, сегреговані в границях зерен, світлі кружки – атоми Cu, що знаходяться, в основному, в кристалах);
- в – двофазний сплав, наприклад Fe – Ag, з атомів, що не змішуються ні в рідкому, ні в твердому стані, однак у розпушених міжфазних границях (заштриховані) вони можуть утворювати тверді розчини

Тримірні дефекти (3D).

Вимірювання густини наноструктурованих матеріалів показують наявність вільного об'єму, що можна пояснити утворенням порожнин на поверхні розділу, особливо в областях потрійних стиків, а також більш низькою густиною міжзеренних границь.

2.7. Нанокластери

Нанокластери та нанокристали є нанорозмірними комплексами атомів або молекул. Основна відмінність між ними полягає в

характері розташування атомів або молекул, що їх утворюють, а також хімічних зв'язків між ними.

У хімії термін «кластер» використовують для позначення групи близько розташованих і тісно пов'язаних один з одним атомів, молекул, іонів, а іноді і ультрадисперсних частинок. Вперше це поняття було введено в 1964 р., коли професор Ф. Коттон запропонував називати кластерами хімічні сполуки, в яких атоми металу утворюють між собою хімічний зв'язок. Як правило, у таких сполуках атоми металів (М) пов'язані з лігандами (L), які здійснюють стабілізуючу дію та оточують металеве ядро кластера на кшталт оболонки. Такі кластери зазвичай називають молекулярними кластерами металів, причому ядро може налічувати від одиниць до кількох тисяч атомів. Кластерні сполуки металів із загальною формулою $M_n L_n$ класифікують на малі ($m/n < 1$), середні ($m/n \sim 1$), великі ($m/n > 1$) та гігантські ($m \gg n$) кластери. Малі кластери містять зазвичай до 12 атомів металу, середні і великі – до 150, а гігантські (їхній діаметр досягає 2...10 нм) – понад 150 атомів.

З розвитком нанотехнології та вдосконаленням методів синтезу наноматеріалів, стали використовувати термін «нанокластер», який по суті є синонімом терміна «кластер» і поєднує в одну групу молекулярні кластери, газові безлігандні кластери, колоїдні кластери, твердотільні нанокластери і матричні кластери.

Нанокластери за ступенем упорядкованості структури поділяються на впорядковані, так звані магічні, та невпорядковані.

У магічних нанокластерах атоми або молекули розташовані у певному порядку і досить сильно пов'язані між собою. Завдяки цьому забезпечується порівняно висока стійкість магічних нанокластерів, їхня несприйнятливість до зовнішніх впливів.

Магічні нанокластери за своєю стійкістю подібні до нанокристалів. Водночас у магічних нанокластерах атоми або молекули у своєму розташуванні не утворюють кристалічну решітку, типову для нанокристалів.

Невпорядковані нанокластери характеризуються відсутністю порядку в розташуванні атомів чи молекул і слабкими хімічними

зв'язками. Цим вони суттєво відрізняються як від магічних нанокластерів, так і від нанокристалів. Водночас невпорядковані нанокластери відіграють особливу роль у процесах утворення нанокристалів.

2.7.1. Упорядковані нанокластери

Особливість упорядкованих, або магічних, нанокластерів полягає в тому, що для них характерні не довільні, а строго визначені, енергетично найвигідніші – так звані магічні числа атомів або молекул. Як наслідок, їм характерна немонотонна залежність їх властивостей від розмірів, тобто. від числа атомів або молекул, що їх утворюють.

Підвищена стабільність, властива магічним кластерам, обумовлена жорсткістю їхньої атомної або молекулярної конфігурації, яка задовольняє вимогам щільної упаковки та відповідає завершеним геометричним формам певних типів.

Розрахунки показують, що в принципі можливе існування різних конфігурацій із щільно упакованих атомів, причому всі ці конфігурації являють собою різні поєднання угруповань з трьох атомів, в яких атоми розташовані на рівних відстанях один від одного і утворюють рівносторонній трикутник (рис. 2.13).

Найпростішою з таких конфігурацій, що відповідає найменшому нанокластеру, який складається з чотирьох атомів, є тетраедр (рис. 2.13, а), що входить як складова частина в інші, більш складні конфігурації.

Як видно з рис. 2.13 нанокластери можуть мати кристалографічну симетрію, для якої характерні осі симетрії 5-го порядку. Це принципова їх відмінність від кристалів, структура яких характеризується наявністю кристалічної решітки і може мати лише осі симетрії 1-го, 2-го, 3-го, 4-го і 6-го порядків. Зокрема, найменший стійкий нанокластер з однією віссю симетрії 5-го порядку містить сім атомів та має форму пентагональної біпіраміди (рис. 2.13, е),

наступна стійка конфігурація із шістьма осями симетрії 5-го порядку – нанокластер у вигляді ікосаедра з 13 атомів (рис. 2.13, з).

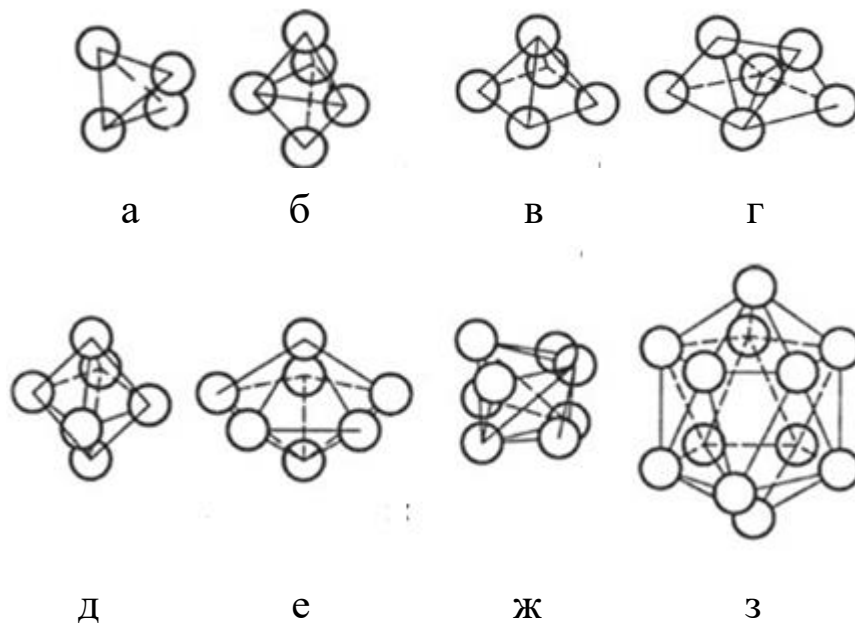


Рис. 2.13. Конфігурації нанокластерів з N щільноупакованих атомів
 а – тетраедр ($N = 4$); б – тригональна біпіраміда ($N = 5$) як
 поєднання двох тетраедрів; в – квадратна піраміда ($N = 5$); г –
 трипіраміда ($N = 6$), утворена трьома тетраедрами; д - октаедр ($N =$
 6); е – пентагональна біпіраміда ($N = 7$); ж – зіркоподібний тетраедр
 ($N = 8$) утворений п'ятьма тетраедрами – до кожної з 4 граней
 центрального тетраедра приєднано ще один тетраедр; з – ікосаедр
 ($N = 13$) містить центральний атом, оточений 12 атомами,
 об'єднаними в 20 рівносторонніх трикутників, і має шість осей
 симетрії 5-го порядку

Стійкість безлігандних металевих нанокластерів у загальному випадку зумовлена двома рядами магічних чисел, один з яких пов'язаний з геометричним чинником, тобто. щільною упаковкою атомів (як у лігандних нанокластерів), а інший – з особливою електронною структурою нанокластерів, що складається з двох підсистем: об'єднаних в ядро позитивно заряджених іонів та навколишніх електронів, які утворюють електронні оболонки, подібно до електронних оболонок в атомі.

Найбільш стійкі електронні конфігурації нанокластерів утворюються за умови повного заповнення електронних оболонок, що відповідає певним числам електронів - так званим «електронним магічним» числам.

Стійкість вуглецевих нанокластерів обумовлена магічними числами атомів вуглецю.

Розрізняють малі вуглецеві нанокластери (з $N < 24$) та великі (з $N \geq 24$). Малі нанокластери виявляють стійкість при непарних магічних числах ($N = 3, 7, 11, 19, 23$), серед них найбільш стабільними є нанокластери з $N = 7, 11, 19, 23$.

У свою чергу, великі нанокластери виявляють стійкість за парних магічних чисел ($N = 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, \dots$), серед них найбільш стабільними є нанокластери з $N = 60$ та 70 .

Вуглецеві нанокластери з $N \geq 24$ інакше називають фулеренами, які прийнято позначати символом C_N . Таким чином, найбільш стабільними є фулерени C_{60} та C_{70} .

Слід зазначити, що фулерени також розглядаються як поліморфні модифікації вуглецю (поряд із графітом та алмазом). Це означає, що вони є особливими за структурою нанокристаллами.

Отже, можна сказати, що на сьогоднішній день є подвійний підхід до визначення фулеренів - як нанокластерів, з одного боку, і як нанокристалів, з іншого.

Більше того, досить часто фулерени розглядають як гігантські молекули вуглецю, що може бути обумовлено наявністю аналогії у структурі фулеренів та складних молекул низки органічних сполук, що характеризуються просторовою конфігурацією, а також у характері прояву хімічних властивостей тих та інших.

2.7.2. Невпорядковані нанокластери та нижня межа нанокристалічності

Невпорядковані нанокластери являють собою нестійкі формування, аналогічні за структурою так званим ван-дер-ваальсовим молекулам - скупченням невеликого числа молекул

(атомів), що виникають за рахунок слабкої взаємодії, обумовленої ван-дер-ваальсовими силами. Вони поведуться подібно до рідин і схильні до мимовільного розпаду.

Невпорядковані нанокластери відіграють ключову роль в процесах утворення нанокристалів, фактично будучи прообразами нанокристалів, інакше званих кристалічними наночастинками, які характеризуються впорядкованим розташуванням атомів чи молекул і сильними хімічними зв'язками – подібно до масивних кристалів (макрокристалів).

Нанокристали можуть мати розміри до 10 нм і більше і, відповідно, містити досить велику кількість атомів або молекул (від кількох тисяч до кількох сотень тисяч і вище).

Отже, обов'язковою умовою утворення кристалічної фази є виникнення критичних зародків, тобто. невпорядкованих нанокластерів певного розміру, при якому вони стають потенційними центрами кристалізації. Звідси випливає, що розмір критичних зародків можна розглядати, з одного боку, як нижню межу нанокристалічного стану, тобто, як мінімально можливий розмір нанокристалів, здатних сформуватися внаслідок кристалізації, і, з іншого, – як верхню межу нанокластерного стану, тобто. як максимально можливий розмір невпорядкованих нанокластерів, при досягненні якого вони переходять у стійкий стан і перетворюються на нанокристали.

Згідно з оцінками критичні зародки мають розміри близько 1 нм. Необхідно зауважити, що для будь-якої речовини немає суворо фіксованого розміру критичних зародків, оскільки цей розмір залежить від властивостей середовища, що кристалізується, зокрема, від ступеня його відхилення від стану термодинамічної рівноваги (у разі розчинів – від ступеня їх пересичення).

В ідеальному випадку нанокристали, що формуються в процесі кристалізації, мають досконалу монокристалічну структуру, що можливо при їх утворенні в результаті розростання кластерів шляхом послідовного приєднання до них окремих атомів або молекул речовини, що кристалізується.

Насправді ж структура нанокристалів може характеризуватися різними дефектами: вакансіями, дислокаціями та ін. Слід, однак, зауважити, що ймовірність виникнення цих дефектів вкрай мала та істотно знижується із зменшенням розмірів наночастинок. Зокрема оцінки показують, що наночастинки з розміром менше 10 нм практично не містять вакансій. Висока досконалість структури кристалів малих розмірів є давно відомим фактом: характерний приклад – ниткоподібні кристали (так звані “вуса”), що мають вигляд стрижнів діаметром близько 1 мкм і менше і практично не містять дефектів.

Існує й інший підхід до оцінки мінімально можливого розміру нанокристалів, що базується на аналізі особливостей їхньої кристалічної будови. У нанокристалах, так само як і в макрокристалах, атоми у своєму просторовому розташуванні утворюють кристалічну решітку. Одним з найважливіших показників кристалічної решітки є координаційне число, тобто. число найближчих до цього атома сусідніх атомів.

Сукупність найближчих сусідніх атомів утворює так звану першу координаційну сферу. Аналогічно можна говорити про 2-ю, 3-ю, 4-ю і т. д. координаційні сфери. У міру зменшення розміру нанокристалу може скластися така ситуація, що елементи симетрії, властиві цьому типу кристалів, будуть зникати, тобто, далекий порядок у розташуванні атомів порушуватиметься і, відповідно, кількість координаційних сфер скорочуватиметься. Умовно прийнято вважати, що нижня межа нанокристалічного стану настає у тому випадку, коли розмір нанокристалів стає порівняним з трьома координаційними сферами (наприклад, для Ni це відповідає 0,6 нм). З подальшим зменшенням розмірів нанокристали переходять у нанокластери, найважливішою відмінністю яких у порівнянні з нанокристалами є втрата симетрії, властивої кристалічній структурі.

2.8. Нанокристали

Нанокристали (нанокристалічні матеріали) – це матеріали, що в своїй структурі мають кристалічні складові, геометричні розміри яких принаймні в одній площині не перевищують десятків нанометрів. За умовно визначеною класифікацією структури розмірами до 100 нм називають нанокристалічними, від 100 до 1 мкм – субмікрористалічними (ультрадисперсними), від 1 мкм до 100 мкм – мікрористалічними, від 100 мкм до 1 мм – дрібнокристалічними.

Об'єктивним показником переходу матеріалу із субмікро- в нанокристалічний стан є кардинальні зміни властивостей (фізико-механічних, магнітних, оптичних, електричних тощо), що спричинено різким збільшенням кількості потрійних стиків зерен кристалів. При цьому кількість міжкристалічних атомів, зосереджених на границях зерен, займає суттєву площу відносно самих кристалітів. Особливо суттєві зміни властивостей матеріалу починають відбуватися при дисперсності ≤ 10 нм.

Розрізняють неорганічні та органічні нанокристали.

2.8.1. Неорганічні нанокристали

Нанокристали неорганічного складу мають дуже широке поширення як в природі, так і у техніці. Існуючі методи дозволяють отримувати неорганічні нанокристали найрізноманітнішого складу:

- металів та сплавів (найчастіше на основі Fe);
- кераміки на основі простих оксидів (Al_2O_3 , Cr_2O_3 та ін.), подвійних оксидів (шпинелі $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ та ін.), потрійних оксидів (кордієрит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), нітридів (AlN , TiN та ін.), оксинітридів (Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN та ін), карбідів (TiC , ZrC та ін);
- вуглецю (алмазу, графіту);
- напівпровідників (CdS , CdSe , InP та ін.).

Розміри нанокристалів можуть змінюватися в досить широких

межах: від 1 до 100 нм і більше – залежно від виду нанокристалів і методів їх отримання. У більшості випадків вони не перевищують 100 нм для металів та кераміки, 50 нм для алмазу та графіту та 10 нм для напівпровідників.

Найчастіше неорганічні нанокристали одержують у вигляді нанопорошків.

Індивідуальні кристалічні наночастинки можуть бути утворені в результаті приготування наносуперзій, де вони відіграють роль дисперсної фази. Крім того, вони можуть входити до складу матриці нанокompозитів. Такі нанокристали називають матричними.

Кристалічні наночастинки неорганічних речовин досить поширені у природі. Найчастіше вони розподіляються в атмосфері, утворюючи наноаерозолі.

У значних кількостях наночастинки містяться в гідротермальних розчинах, які зазвичай мають температуру близько 400°C. Однак при охолодженні розчинів (в результаті з'єднання з холодною водою) наночастинки укрупнюються і стають візуальними. Також вони існують у гірських породах та магмі.

У гірських породах наночастинки утворюються внаслідок процесів хімічного вивітрювання кремнезему, алюмосилікатів, магнетитів та інших видів мінералів.

Магма, що виливається на поверхню Землі, перебуваючи в її глибині, брала участь у високотемпературних геологічних процесах і проходила стадію утворення наночастинок, які потім ставали зародком для зростання великих кристалів корисних копалин і просто силікатів, що формують земну кору.

Окрім того, кристалічні наночастинки існують у космосі, де вони утворюються при фізичних процесах, що включають ударний (вибуховий) механізм, а також електричні розряди та реакції конденсації, що відбуваються у сонячній туманності.

Нанокристали мають ряд незвичайних властивостей, найважливіша особливість яких полягає у прояві розмірних ефектів. Нанокристали мають значну питому поверхню, яка помітно збільшує їхню реакційну здатність.

Для сферичної наночастинки з діаметром D та товщиною поверхневого шару δ частка поверхневого шару у загальному її обсязі V визначається виразом

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 6 \frac{\delta}{D}$$

При $D = 10 \dots 20$ нм та $\delta = 0,5 \dots 1,5$ нм (що відповідає 3...4 атомним моношарам) на поверхневий шар припадає до 50% усієї речовини наночастинки. Вважається, що традиційні уявлення про поверхневу енергію макрочастинок виявляються цілком прийнятними для наночастинок розміром понад 10 нм. При розмірі менше 1 нм практично вся наночастинка може набувати властивостей поверхневого шару, тобто переходити в особливий стан, відмінний від стану макрочастинок. Характер стану наночастинок у проміжній області розмірів 1...10 нм може виявлятися по-різному для наночастинок різних видів.

В енергетичному відношенні нанокристалом вигідно приймати такі стани, за яких їх поверхнева енергія зменшується. Поверхнева енергія є мінімальною для кристалічних структур, що характеризуються щільними упаковками, тому для нанокристалів найкращі гранецентрована кубічна і гексагональна щільноупакована (рис.4.4).

У щільних упаковках (рис. 2.14) кожна куля (атом) оточена дванадцятьма кулями (атомами). Отже, ці упаковки мають координаційне число 12.

Перехід від масивних кристалів до нанокристалів супроводжується зміною міжатомних відстаней та періодів кристалічної ґратки. Наприклад, методом електроннографії встановлено, що зменшення розміру нанокристалів Al від 20 до 6 нм призводить до зменшення періоду ґратки на 1,5%. Аналогічне зменшення періоду ґратки на 0,1% спостерігалось при зменшенні розміру частинок Ag та Au від 40 до 10 нм. Розмірний ефект періоду ґратки відзначений не тільки для металів, але також і для сполук, зокрема, нітридів титану, цирконію та ніобію.

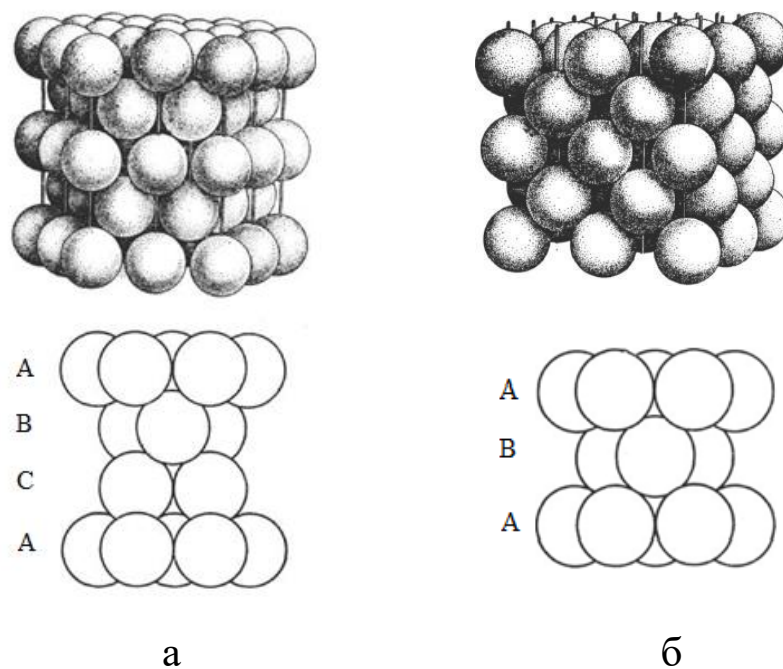


Рис. 2.14. Кристалічні структури із щільними упаковками атомів:

а – тришарова гранецентрована кубічна
упаковка, ...ABCABCABC...,

б – двошарова гексагональна щільна упаковка, ...ABABAB...

При аналізі зміни періоду ґратки нанокристалів слід приймати до уваги можливість переходу від менш щільних структур до більш щільних при зменшенні розміру наночастинок. Наприклад, згідно з електрографічними даними при зменшенні діаметра d наночастинок Gd, Tb, Dy, Er, Eu та Yb від 8 до 5 нм зберігалися гранецентрована щільно упакована структура та параметри ґратки, характерні для масивних металів, а при подальшому зменшенні розміру наночастинок спостерігалось помітне зменшення параметрів решітки. Однак одночасно з цим змінювався вид електронограм, що свідчило про структурне перетворення - перехід від гранецентрованої щільної упаковки до більш щільної гранецентрованої кубічної структури, а не про зменшення параметрів ґратки гранецентрованої щільної структури. Таким чином, для достовірного виявлення впливу розмірного ефекту на період ґратки нанокристалів необхідно враховувати також можливість структурних перетворень.

2.8.2. Органічні нанокристали

Органічні нанокристали набагато менше поширені, ніж неорганічні. Серед них найбільш відомі полімерні нанокристали. Вони являють собою нанокристали матричного типу, які утворюються в результаті часткової кристалізації полімерів з розплавів або розчинів. При цьому формується структура полімерів, яка складається з аморфної матриці та розподілених у її об'ємі кристалічних нановкрапель. Об'ємною часткою кристалічної фази визначається ступінь кристалічності полімерів, яка може коливатися в досить широких межах – залежно від виду полімеру та умов затвердіння. Наприклад, у поліаміду ступінь кристалічності може змінюватися від 0 до 50%.

Полімерні нанокристали за своєю будовою представляють ламелі, які утворюють гнучкі макромолекули, що складаються на зразок гармошки (рис. 2.15). Товщина ламелей H становить 10...20 нм, тоді як довжина може доходити до кількох сотень нанометрів.

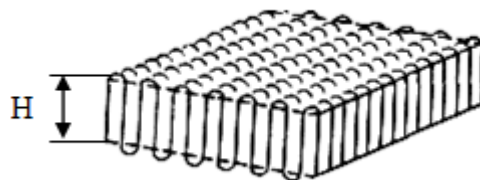


Рис. 2.15. Складчаста модель полімерного нанокристалу; $H \approx 10$ нм

Залежно від механізму кристалізації форма нанокристалів може бути ромбоподібна (поліетилен), гексагональна (поліформальдегід), тетрагональна (поліетиленоксид), у вигляді паралелограма (поліакрилонітрил) та ін.

На практиці під час переробки полімерних матеріалів кристалізація зазвичай відбувається під дією напружень. Це призводить до того, що ламелі орієнтуються вздовж деяких певних напрямків.

2.9. Вуглецеві наноматеріали. Алотропні модифікації вуглецю

Карбон (С) або вуглець – це хімічний елемент 4-ої групи головної підгрупи 2-го періоду періодичної системи Менделєєва, порядковий номер 6, атомна маса 12 а.о.м. Вуглець є одним з найбільш поширених елементів земної кори, складаючи близько 0,1 % її маси. Сполуки вуглецю є основою всіх живих організмів. Вуглець має найбільшу кількість алотропних модифікацій

Алотропія – це існування одного і того ж хімічного елемента у вигляді двох і більше простих речовин, різних за будовою і властивостями – так званих алотропічних модифікацій.

Явище алотропії обумовлено або різним складом молекул простої речовини (алотропія складу) або способом розміщення атомів чи молекул у кристалічній ґратці (алотропія форми).

Наприклад, кисень O_2 та озон O_3 , які є алотропними за складом, графіт і алмаз є алотропними за формою. Відмінності у властивостях алмазу та графіту пов'язані з особливостями їх кристалічної будови.

Довгі роки вважалося, що вуглець може мати лише дві поліморфні модифікації – алмаз та графіт, які суттєво різняться своїми властивостями.

На даний час, крім аморфного вуглецю, відомі наступні його алотропічні модифікації:

- графіт – чорний, непрозорий, один з м'яких мінералів, хороший провідник електрики;
- алмаз – прозорий, найтвердіший з усіх природних кристалів, діелектрик чи напівпровідник. Графіт та алмаз є речовинами, алотропними за формою.
- карбін – синтезований на початку 60-х років ХХ століття у СРСР;
- лонсдейліт – виявлений у 1967 році у метеоритних залишках у США;
- фулерени – відкриті 1985 року в США;

- вуглецеві нанотрубки – відкриті 1991 року у Японії;
- графен – отриманий у 2004 році у Великій Британії.

Особливий інтерес становлять три останні модифікації вуглецю, зокрема, фулерени, вуглецеві нанотрубки і графен. Використання унікальних властивості цих матеріалів є одним з найбільш пріоритетних напрямків нанотехнологій. Інші модифікації (графіт, алмаз, карбін і лонсдейліт) відомі давно.

Графіт. Графіт – це гексагональна модифікація вуглецю. Графіт складається з атомів вуглецю в стані sp^2 -гібридизації та має багат шарову кристалічну структуру (рис. 2.16). Кожен шар складається з гексагональних комірок – правильних шестикутників, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю. Відстань між шарами 0,34 нм, між атомами у шарі – 0,14 нм.

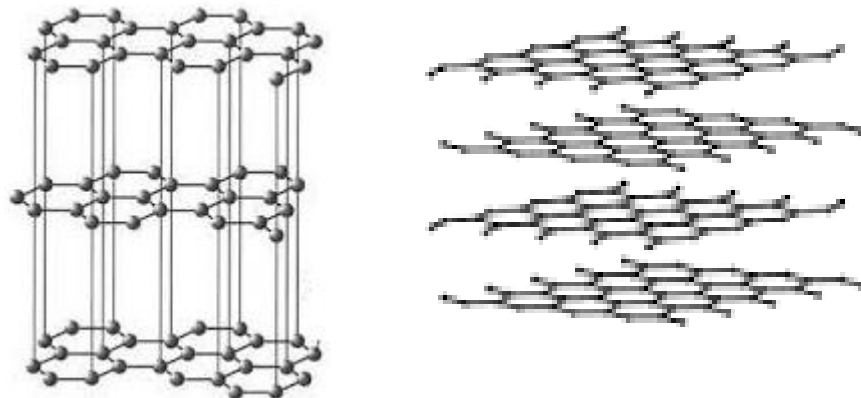


Рис.2.16. Кристалічна структура графіту

Шари орієнтовані один відносно одного таким чином, що три вершини шестикутника одного шару розташовані над центрами шестикутника наступного шару. Сили зв'язку між атомами всередині шару набагато вище сил зв'язку між шарами, завдяки чому у графіті яскраво виражена анізотропія властивостей

Графіт існує у вигляді лусочок з лінійними розмірами близько 20 нм. Внаслідок шаруватості структури графіт легко деформується шляхом зміщення вздовж площин розташування шарів. Графітові лусочки, що зісковзують уздовж цих площин, залишають слід на папері, коли пишуть графітовим олівцем.

Шари з атомів вуглецю у графіті пов'язані між собою відносно слабкими силами Ван-дер-Ваальса. У кожному шарі атоми вуглецю вибудовані у правильні шестикутники і утворюють гексагональну плоску решітку.

Кожен атом вуглецю з'єднується σ -зв'язками з трьома найближчими сусідами, розташованими на відстані 0,1415 нм. При цьому π -електрони є загальними для всього шару і додатково значно зміцнюють його. Вони визначають і високу електропровідність графіту.

Алмаз. Алмаз – це кубічна модифікація вуглецю. Структура алмазу складається з двох взаємопроникних гранецентрованих кубічних решіток, зміщених вздовж просторової діагоналі кубічної ґратки на чверть довжини цієї діагоналі (рис. 2.17).

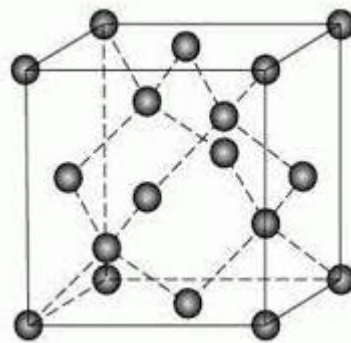


Рис. 2.17. Кристалічна структура алмазу

Елементарна комірка просторової кристалічної ґратки алмазу містить 18 атомів вуглецю, з них 8 розташовані у вершинах куба, 6 – у центрах граней куба і 4 – у центрах октантів, тобто. у центрах чотирьох із восьми кубів, утворених поділом елементарної кубічної комірки трьома взаємно перпендикулярними площинами. Постійна кристалічної решітки алмазу (довжина ребра куба елементарної комірки) дорівнює 0,357 нм.

Атоми вуглецю в алмазі перебувають у стані sp^3 -гібридизації. Кожен атом вуглецю в структурі алмазу розташований у центрі тетраедра, вершинами якого є чотири найближчі атоми (рис. 2.17). Кожен атом з'єднується з чотирма найближчими сусідами sp^3 -

орбіталями (відстань – 0,154 нм). Весь кристал являє собою тривімірний каркас, з чим пов'язана висока твердість алмазу, найвища серед природних речовин.

Кристал є настільки міцним, що алмаз вважається в матеріалознавстві еталоном твердості та міцності. За нормальних умов є метастабільним, тобто може існувати дуже довго.

Третьою поліморфною модифікацією вуглецю є **карбін**, який являє собою лінійну структуру у вигляді зшитих ланцюжків з атомів вуглецю. Карбін становить основу вуглецевих волокон, що використовуються як надміцний конструкційний матеріал.

Карбін (білий порошок) є алотропною формою вуглецю на основі sp-гібридації вуглецевих атомів. Карбін може бути лінійним або утворювати циклічні структури. У молекулі карбіну атоми вуглецю з'єднані в ланцюжки послідовно або потрійними і одинарними зв'язками – $C\equiv C-C\equiv C-$, або лише подвійними зв'язками $=C=C=C=C=$.

Карбін має напівпровідникові властивості, причому під впливом світла його провідність сильно збільшується.

Лонсдейліт – природний мінерал, алотропна гексагональна модифікація вуглецю. Колір чорний. Утворюється при високих тисках і відносно низьких температурах (близько 1299 К) з високоорієнтованого графіту.

Виявлений у 1967 році у метеоритних залишках у кратері Баррінджера (США). Алмаз та лонсдейліт мають однакові валентні кути (приблизно 109°), довжини зв'язків у них дорівнюють 0,1545 нм, координаційне число – 4. Лонсдейліт є одним з найтвердіших із відомих речовин, його твердість на 58% перевищує твердість алмазу (рис.2.18).

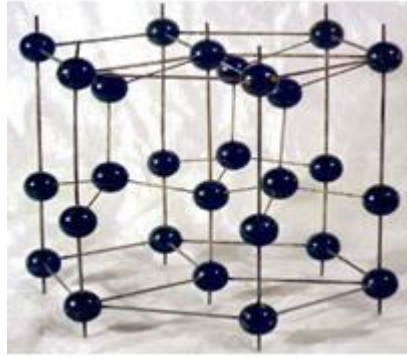


Рис. 2.18. Кристалічна структура лонсдейліта

Імовірно, лонсдейліт формується в момент зіткнення метеориту з поверхнею Землі з графіту, що є у складі метеориту. Під дією величезних температур та тисків відбувається перетворення графіту на алмаз, але при цьому зберігається структура гексагональної кристалічної решітки графіту.

2.10. Фулерени і нанотрубки

Фулерени і нанотрубки є порівняно новими та незвичайними формами існування вуглецю. Історія відкриття фулеренів починається з 1960-х років, коли дослідники звернули увагу на те, що вуглець може утворювати атомарні конфігурації типу опуклих поверхонь.

Фулерени вперше були синтезовані в 1985 році, вуглецеві нанотрубки – в 1991 році.

Прийнято вважати фулерени та нанотрубки поліморфними модифікаціями вуглецю. Слід, однак, зазначити, що поліморфізм – це властивість кристалічних тіл, у той час як ні фулерени, ні нанотрубки не можна віднести до звичайних кристалів, структура яких характеризуються кристалічною решіткою.

Фактично фулерени є різновидом магічних нанокластерів, що мають вигляд каркасів сферичної (або близької до сферичної) форми, що складаються з п'яти- і шестикутників, у вершинах яких знаходяться атоми вуглецю.

Нанотрубки відносяться до фулереноподібних матеріалів, оскільки вони за своєю структурою близькі до фулеренів. Найбільшого поширення набули вуглецеві нанотрубки, які, як і фулерени, являють собою каркаси, що складаються з п'яти- і шестикутників, проте їх форма не сферична, а циліндрична.

При взаємодії з іншими речовинами і фулерени, і нанотрубки здатні утворювати різні похідні. Структури, подібні до фулеренів і нанотрубок, можуть бути утворені не тільки з атомів вуглецю, але також з атомів інших речовин.

2.10.1. Фулерени

У вересні 1985 року трьома хіміками Р. Керлом, Г. Крото та Р. Смоллі було відкрито новий різновид вуглецю C_{60} , який отримав назву фулерен. В 1996 році за це відкриття вони отримали Нобелівську премію.

Свою назву фулерени отримали на честь американського архітектора Б. Фуллера, який 1954 року запатентував метод будівництва перекриттів великих приміщень у вигляді ажурних куполоподібних конструкцій шляхом поєднання п'яти- і шестикутників, а 1967 року сконструював відповідний купол павільйону США на виставці в Монреалі.

Найвищою симетрією і, як наслідок, найбільшою стабільністю володіє фулерен C_{60} , який складається з 60 атомів вуглецю і нагадує за формою футбольний м'яч, тому його іноді називають футболеном (рис. 2.19).

Всі атоми вуглецю еквівалентні між собою та пов'язані з трьома сусідніми атомами однією короткою (0,139 нм) та двома довгими (0,143 нм) зв'язками. Кожний шестикутник межує з трьома шестикутниками та трьома п'ятикутниками, а кожен п'ятикутник межує лише з шестикутниками. Кожен атом вуглецю в молекулі C_{60} знаходиться у вершинах двох шестикутників і одного п'ятикутника і принципово не відрізняється від інших атомів вуглецю. Атоми вуглецю, що утворюють сферу, пов'язані між собою сильним

ковалентним зв'язком. Товщина сферичної оболонки 0,1 нм, радіус молекули C_{60} дорівнює 0,357 нм. Довжина зв'язку $C - C$ у п'ятикутнику дорівнює 0,143 нм, у шестикутнику – 0,139 нм.

В результаті молекула фулерену C_{60} має еквівалентний діаметр 0,7 нм і нагадує за формою покришку футбольного м'яча, що складається з шести та п'ятигранних фасеток.

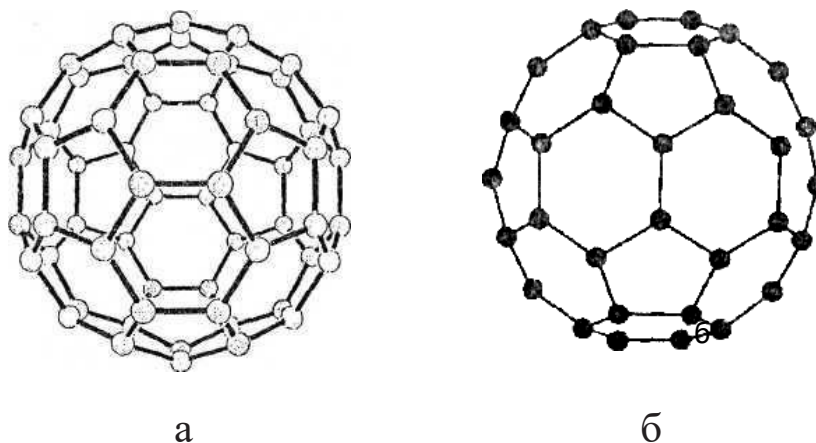


Рис. 2.19. Структура фулерену C_{60} (а) і розташування атомів на його поверхні (б)

Молекула найбільш вивченого фулерену C_{60} складається з 20 правильних шестикутників і 12 правильних п'ятикутників, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю (рис. 2.19).

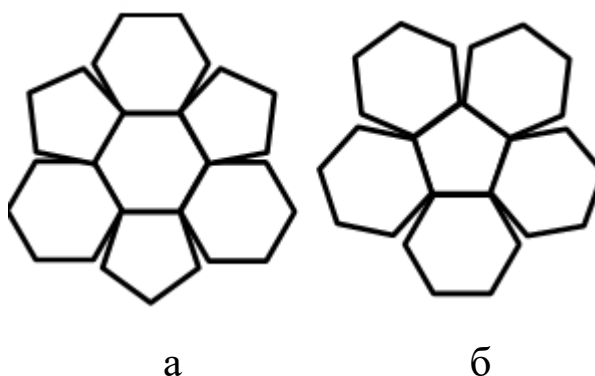


Рис. 2.20. Розгортка поверхні фулерену C_{60} навколо шестикутника (а) та п'ятикутника (б)

Кожен шестикутник межує із трьома шестикутниками та трьома п'ятикутниками, а кожен п'ятикутник, у свою чергу, межує із

п'ятьма шестикутниками (рис. 2.20). Таким чином, кожен атом вуглецю знаходиться у вершинах двох шестикутників і одного п'ятикутника. Діаметр фулерену C_{60} дорівнює 0,71 нм.

Високосиметрична конфігурація фулерену C_{60} має шість осей симетрії 5-го порядку, що проходять через дванадцять протилежно лежачих попарно п'ятикутників, десять осей симетрії 3-го порядку, що проходять через двадцять протилежно лежачих шестикутників, 30 осей симетрії 2-го порядку, що проходять через протилежно лежачі шістдесят ребер шестикутник-шестикутник, і 30 осей симетрії 2-го порядку, що проходять через усі протилежні шістдесят вершин фігури. Окрім того, ця конфігурація має кілька типів площин симетрії 5-го, 3-го та 2-го порядків.

Структура інших фулеренів отримується шляхом додавання або виключення шестикутників у структуру C_{60} . Наприклад, фулерен C_{70} отримується із C_{60} шляхом додавання поясу з десяти шестикутників. За формою фулерен C_{70} , на відміну від фулерену C_{60} , нагадує не футбольний, а регбійний м'яч (рис. 2.21). Висота фулерену C_{70} (відстань між п'ятикутними гранями, розташованими у двох взаємно протилежних полярних областях) становить 0,78 нм.

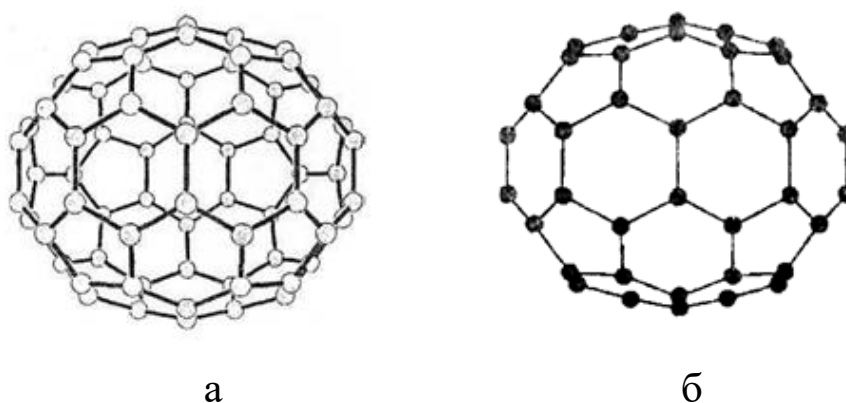


Рис. 2.21. Структура фулерену C_{70} (а) і розташування атомів на його поверхні (б)

Структура найнижчого фулерену C_{20} утворюється шляхом виключення всіх двадцяти шестикутників із структури C_{60} . Фулерен C_{20} є правильним додекаедром, що складається з дванадцяти п'ятикутників. Відомі різні види фулеренів, у тому числі що містять

до 100 атомів вуглецю (рис. 2.22). Однак серед них найбільш стабільні C_{60} та C_{70} .

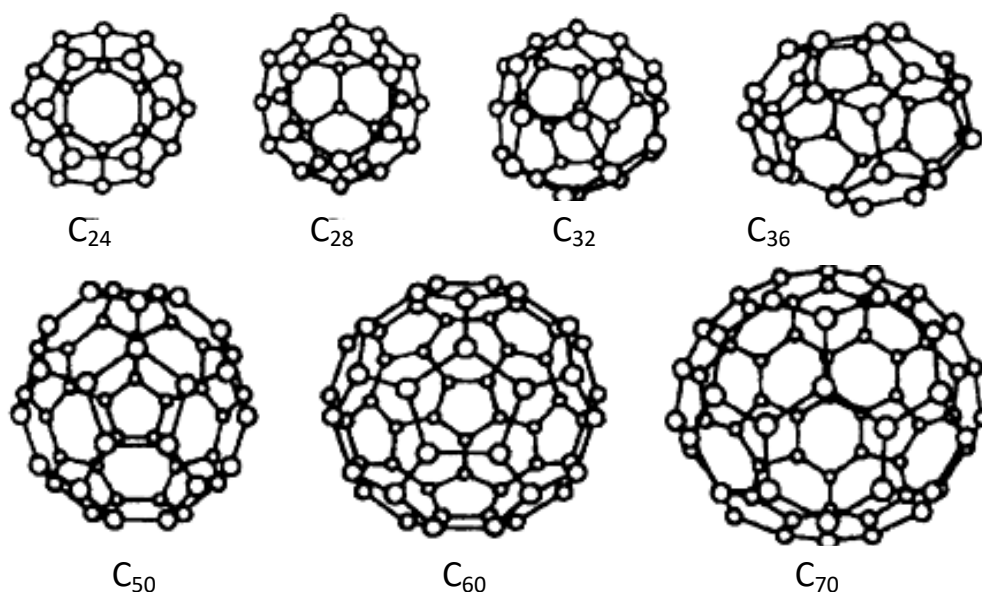


Рис. 2.22 Різновиди фулеренів

З порівняння структури графіту та структури фулеренів можна помітити, що в обох випадках вони складаються з одних і тих же структурних елементів – шестиланкових кілець вуглецю. Ця спільна для обох речовин особливість визначає підхід до розробки методів отримання фулеренів, в основі якого лежить механізм, що включає дві наступні стадії:

1. розкладання вихідного графіту на окремі фрагменти, що містять шестикутники, та
2. складання фрагментів у конфігурацію, що відповідає структурі фулерену.

Слід зважати на те, що у загальному випадку графіт може розпадатися не тільки на фрагменти, що містять шестикутники, але і на дрібніші елементи структури – навіть до атомарних ланок і навіть окремих атомів. При цьому формування фулерену починається з утворення та зростання ланцюжків атомів, які потім згортаються, з'єднуються між собою і створюють єдиний замкнутий каркас (рис. 2.23).

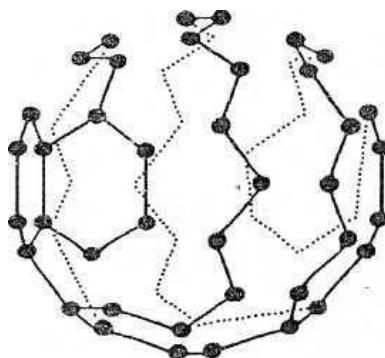


Рис. 2.23. Схема формування фулерена з атомних ланцюжків

Фулерени мають незвичайні властивості, які найбільш яскраво проявляються у фулеренах C_{60} .

Фулерени C_{60} характеризуються високою ударною міцністю. Так, якщо розігнати позитивний іон C_{60}^+ до швидкості $2 \cdot 10^4$ км/год, що відповідає енергії ~ 80 еВ, то при зіткненні з твердою інертною поверхнею, що виключає хімічну взаємодію, наприклад, з підкладкою кремнію або вуглецю, він практично не піддається фрагментації, тобто. не руйнується, "відскакуючи" від поверхні як гумовий м'яч

Висока міцність фулеренів обумовлена високою міцністю хімічних зв'язків між атомами вуглецю – С-С зв'язків: навіть для найпростішої фрагментації фулерену C_{60} – відщеплення від нього групи C_2 потребує досить значної енергії ~ 20 еВ. Істотне руйнування фулерену має супроводжуватися розривом більшої кількості С-С зв'язків, що, відповідно, потребує більшої енергії. Важливо відзначити, що при зіткненні фулерену з твердою поверхнею, енергія деформації зв'язків не зосереджується в локальній області, яка включає дуже обмежену кількість зв'язків, а поширюється по всьому об'єму кластера. Завдяки цьому фулерени C_{60} здатні акумулювати велику кількість енергії, зберігаючи при цьому цілісність, тобто, не розпадаючись на фрагменти.

Фулерени C_{60} володіють високою термічною стабільністю. Вони без розкладання сублимуються при 700К, а також зберігають стабільність в інертній атмосфері до 1700К. Однак у присутності кисню окислюються вже при $T = 500$ К. Крім того, фулерени C_{60}

чутливі до впливу ультрафіолетового випромінювання, тому їх зразки зазвичай зберігають у темряві під вакуумом або в середовищі азоту.

На відміну від графіту та алмазу фулерени мають здатність розчинятися в різних органічних розчинниках – бензол, гексан, декан, ксилон, толуол та ін. Температурна залежність розчинності фулеренів має немонотонний характер. Наприклад, розчинність C_{60} з підвищенням температури спочатку підвищується, досягаючи максимуму при $T = 280K$, а потім знижується. Розчини фулеренів мають нелінійні оптичні властивості: їхня прозорість різко зменшується при перевищенні деякого критичного значення інтенсивності оптичного випромінювання.

Великі перспективи практичного застосування фулеренів пов'язані з дослідженням нових властивостей, яких вони набувають при взаємодії з іншими речовинами, утворюючи різні похідні.

Основними видами похідних фулеренів є:

1. заповнені (ендоедральні) фулерени, що утворюються в результаті внесення атомів інших речовин у порожнину фулеренів.

Можливість отримання заповнених фулеренів обумовлена тим, що розмір внутрішньої порожнини фулеренів (близько 0,7 нм) значно перевищує характерний ефективний діаметр атомів та найпростіших молекул (0,1-0,4 нм). Ендоедральні фулерени можуть містити у своїй клітині один чи декілька атомів чи молекул.

Структура заповнених фулеренів визначається, по-перше, структурними характеристиками фулеренової клітини, що містить один або декілька атомів будь-якого елемента, і, по-друге, особливостями положення атомів всередині фулерену, які можуть розташовуватися в центрі або в іншому місці вуглецевої сфери, зокрема перебувати біля поверхні її внутрішньої стінки.

Для дослідження структури заповнених фулеренів використовують методи електронного парамагнітного резонансу та ядерного магнітного резонансу, а також методи спектроскопії.

Особливістю заповнених фулеренів є те, що атоми, укладені в фулеренову оболонку, з одного боку, практично втрачають свої

індивідуальні хімічні властивості, а, з іншого боку, виявляються блокованими фулереновою оболонкою, що можна ефективно використовувати для утилізації радіоактивних відходів – шляхом впровадження радіоактивних атомів у клітини фулеренів.

2. фулеренові адукти (екзодральні фулерени), що утворюються внаслідок приєднання до фулеренів атомів інших речовин.

Фулерени завдяки наявності 6-членних кілець вуглецю можуть приєднувати до шести вільних електронів, що робить їх сильними окислювачами, здатними утворювати безліч нових хімічних сполук.

Особливості участі фулеренів в реакціях приєднання визначаються двома властивими їм типами С-С зв'язків. Зокрема, фулерен C_{60} має короткі (0,139 нм) зв'язки (подвійні зв'язки), що пролягають по загальних ребрах суміжних шестикутників і довгі (0,143 нм) зв'язки (одинарні зв'язки), що пролягають по загальних ребрах суміжних п'ятикутника та шестикутника (рис. 2.24)

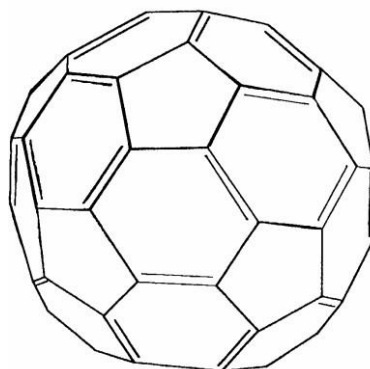


Рис. 2.24. Хімічні зв'язки фулерену C_{60}

Фулерени в результаті реакцій приєднання можуть утворювати як неорганічні, так і органічні адукти. Серед них найбільшого поширення набули похідні на основі фулерену C_{60} , хоча відомі похідні і на основі інших видів фулеренів, наприклад, C_{70} . Типовими представниками неорганічних адуктів на основі фулерену C_{60} є галогеніди (фториди $C_{60}F_n$, хлориди $C_{60}Cl_n$, броміди $C_{60}Br_n$), гідриди $C_{60}H_n$ та оксиди $C_{60}O$, які утворюються відповідно в результаті реакцій галогенування (фторування, хлорування, бромуювання),

гідрування та окиснення киснем (у наведених формулах n набуває парних значень – у загальному випадку аж до 60). Можливе утворення і складніших адуктів, наприклад, оксифторидів $C_{60}F_nO$.

Особливо великою різноманітністю відрізняються органічні адукти на основі фулеренів. Вони утворюються в результаті приєднання:

1. нуклеофілів – аніонів або фрагментів молекул, збагачених електронами та схильних давати їх (реакції нуклеофільного приєднання);

2. радикалів – фрагментів молекул, найчастіше вуглеводнів, які розглядаються як побічна складова частина молекули – залишок на противагу основної частини молекули – функціональної групи, що визначає найбільш характерні хімічні властивості речовини (реакції радикального приєднання);

3. циклічних сполук (реакції циклоприєднання)

3. гетерофулерени (леговані фулерени), що утворюються в результаті заміщення вуглецевих атомів фулеренів атомами інших речовин.

Гетерофулерени утворюються в результаті заміни одного або групи вуглецевих атомів фулеренів на атоми інших речовин (гетероатоми). Утворені таким чином леговані фулерени можуть значно відрізнитися за властивостями від батьківських фулеренів. Наприклад, фулерени, леговані атомами лужних металів, здатні переходити в надпровідний стан за досить низьких температур.

Вперше надпровідність фулеренів була виявлена в 1991 році групою вчених із Bell Laboratory (США). Зокрема, було встановлено, що фулерени C_{60} , леговані калієм – K_3C_{60} є надпровідником з температурою переходу в надпровідний стан близько 18К. Надпровідністю володіють також фулерени C_{60} , леговані іншими лужними металами, наприклад, рубідієм – Rb_3C_{60} . Іншою цікавою властивістю легованих фулеренів C_{60} , також виявленою у 1991 році, є феромагнетизм. Наприклад, фулерени, леговані йодом і бромом, є феромагнетиками з точкою Кюрі $T_C = 30K$.

2.10.2. Вуглецеві цибулини

Термін "вуглецеві цибулини" був запроваджений у 1992 році бразильським ученим Д. Угарте, який вперше здійснив синтез структур, що складаються з набору концентричних каркасних вуглецевих оболонок з формою, близькою до сферичній. Такі структури можуть формуватися з різних типів вуглецевих наночастинок під впливом електронного опромінення.

На рис. 2.25 як приклад показана група вуглецевих цибулин, отриманих при інтенсивному електронному опроміненні "фулеренової сажі" – вуглецю, що містить фулерен, який конденсується на стінках судини при дуговому випаровуванні.

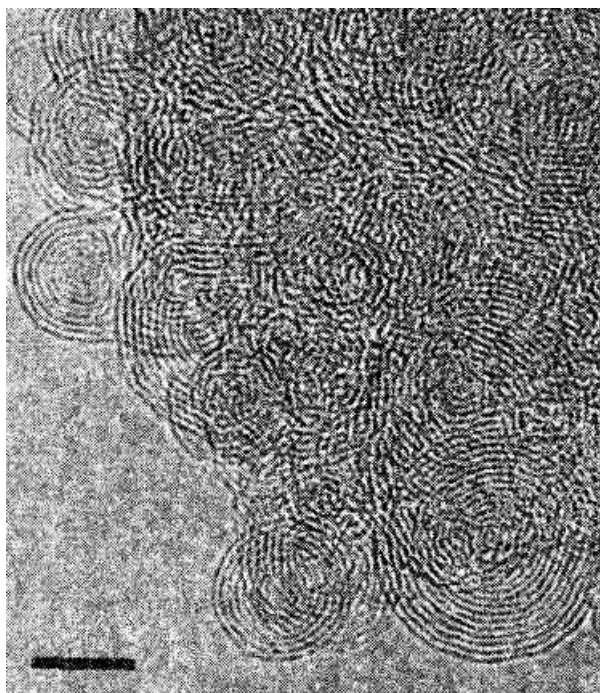


Рис. 2.25. Вуглецеві цибулини. Масштабна шкала 5 нм

Вуглецеві цибулини володіють досить досконалою структурою і мають центральну оболонку з діаметром 0,7-1 нм, що близько до діаметра фулерену C_{60} . Передбачається, що цибулини складаються з фулеренів, вкладених один в інший. Зокрема, пропонується модель, згідно якої цибулини складаються з фулеренів, що містять магічне число атомів вуглецю $N = 60n^2$, де $n = 1, 2, 3, \dots$. Таким чином,

цибулинна структура являє собою послідовність оболонки – фулеренів C_{60} , C_{240} , C_{540} , C_{960} , C_{1500} і т. д.

У цибулинах, що складаються з таких фулеренів, відстань між сусідніми оболонками становить близько 0,34 нм, що відповідає міжшаровій відстані у графіті. Слід відзначити, що великі фулерени, починаючи з C_{60} , мають яскраво виражену форму багатогранників. Тому згідно з цією моделлю цибулини, що містять великі фулерени, також повинні мати форму багатогранників, що у ряді випадків підтверджується експериментально (рис. 2.26).

Є різні припущення щодо механізмів утворення вуглецевих цибулин. Зокрема, передбачається, що наночастинки перетворюються на цибулини внаслідок переміщення атомів вуглецю з їх вихідних позицій в результаті зіткнень з електронами, що призводить до усадки атомного каркаса і, як наслідок, перетворення його вихідної конфігурації у сферичну.

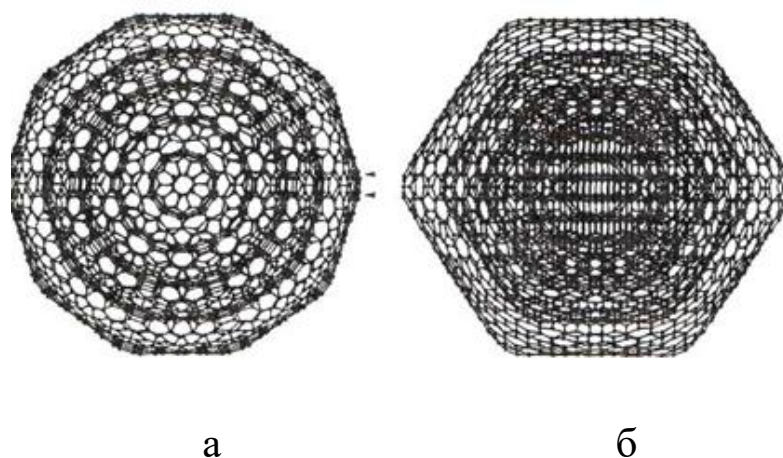
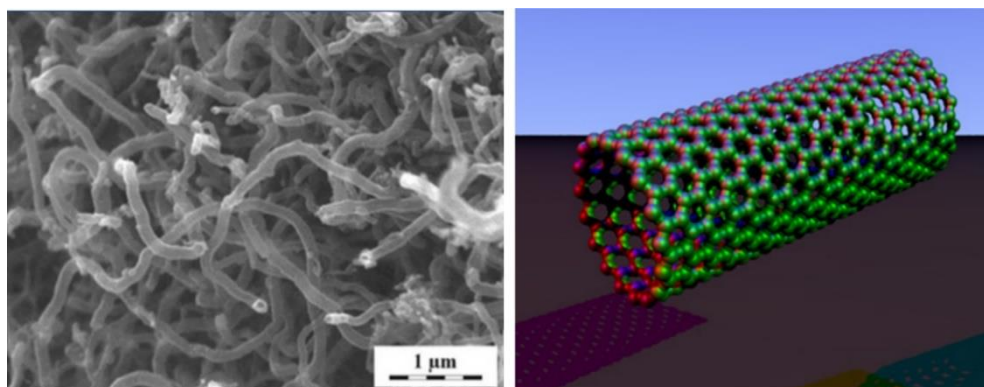


Рис. 2.26. Проекції вуглецевої цибулини з п'ятьма оболонками з концентричних фулеренів уздовж осей симетрії C_5 (а) та C_2 (б)

2.10.3. Нанотрубки. Вуглецеві нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки – це протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів та довжиною до декількох сантиметрів (рис. 2.27).

Їх можна уявити як згорнуті в трубку одну або кілька площин з графіту, що зазвичай закінчуються напівсферичною головкою, яка має форму «половинки» різних фулеренів. Нанотрубки, залежно від довжини, містять від тисячі до мільйонів атомів вуглецю.



а

б

Рис. 2.27. Збільшене зображення вуглецевих нанотрубок (а) та модельне уявлення одношарової нанотрубки (б)

Вуглецеві нанотрубки можуть бути одношаровими (одностінними) та багатошаровими (багатостінними), тобто складатися з декількох коаксіальних циліндрів, вставлених один в один (рис. 2.28).

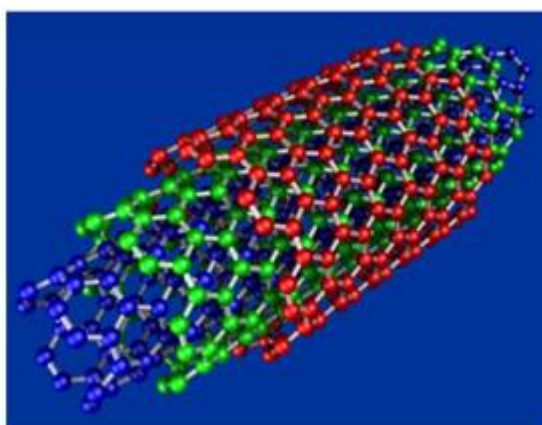


Рис. 2.28. Модельне представлення багатошарової вуглецевої нанотрубки

Деякі з них схожі на графітовий шар, згорнутий у сувій. Але більшість складається із вставлених одна в одну одношарових

трубок, пов'язаних між собою силами Ван-дер-Ваальса. Якщо одношарові вуглецеві нанотрубки практично завжди закриті кришками, багатошарові вуглецеві нанотрубки бувають і частково відкритими.

Вуглецеві нанотрубки виростають не лише прямолінійними, а й криволінійними, зігнутими з утворенням «коліна» (рис. 2.29), і навіть повністю згорнутими у вигляді подоби тора. Нерідко кілька вуглецевих нанотрубок міцно з'єднані між собою та утворюють «джгути».

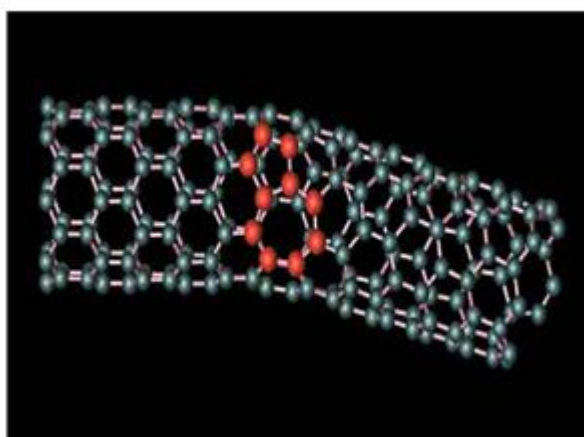


Рис. 2.29. Модельне представлення одношарової вигнутої вуглецевої нанотрубки

У багатошарових вуглецевих нанотрубках внутрішні нанотрубки, пов'язані між собою лише слабкими силами Ван-дер-Ваальса, можуть легко прокручуватися одна відносно одної або зміщуватися вздовж осі. Коефіцієнт тертя між трубками набагато менше, ніж у макроскопічних конструкціях з ефективним мастилом.

Формування одношарових нанотрубок можна уявити як процес згортання смуг плоскої атомної сітки графіту в безшовні циліндри, торці яких зазвичай закриваються напівсферичними ковпачками. Одношарові нанотрубки складаються з шестикутних комірок на бічній поверхні циліндра та п'яти- та шестикутних комірок на торцевих напівсферах. Напівсферичні ковпачки є як би частинами («половинки») фулеренів C_{60} . Наявність комбінації з п'яти- та

шестикутників на кінцях нанотрубок дозволяє розглядати їх як граничний випадок фулеренів C_{60} , довжина поздовжньої осі яких значно перевищує діаметр. Зазвичай діаметр одношарових нанотрубок становить від 0,8 до 5,0 нм, а довжина – від 1 до 500 мкм. Довжина нанотрубок може досягати декількох мікрометрів і більше. Торці нанотрубок можуть бути закриті не тільки напівсферичними, але й конічними ковпачками.

Внутрішні порожнини нанотрубок можуть бути заповнені різними речовинами, що значно розширює можливості реалізації різноманітних властивостей в системах типу «гість – господар».

Згортати шар графіту можна лише в тих напрямках, за яких досягається суміщення гексагональної решітки самої із собою при замиканні циліндричної поверхні. Тому вуглецеві нанотрубки мають лише певний набір діаметрів та класифікуються за векторами, що вказують напрямок згортання гексагональної решітки.

Існують три різновиди нанотрубок, що відрізняються характером розташування шестикутників бічної поверхні щодо поздовжньої осі нанотрубок (рис. 2.30):

- ахіральні нанотрубки типу «крісло», у яких дві протилежні сторони кожного шестикутника розташовані під кутом 90° до осі c (орієнтовані перпендикулярно до осі нанотрубки);
- ахіральні нанотрубки типу «зігзаг», у яких дві протилежні сторони кожного шестикутника розташовані під кутом 0° до осі c (орієнтовані паралельно осі нанотрубки);
- хіральні, або спіральні нанотрубки, у яких кожна пара протилежних сторін шестикутників розташована до осі c під кутом, відмінним від 0 і 90° .

Отже, структура поверхні вуглецевої нанотрубки, яка є вуглецевими шестикутниками, у загальному випадку може бути симетричною щодо осі трубки, а може бути і несиметричною. В останньому випадку кажуть, що трубка має хіральність. Термін «хіральність» прийшов із хімії і означає властивість молекули не суміщатися у просторі із своїм дзеркальним відображенням.

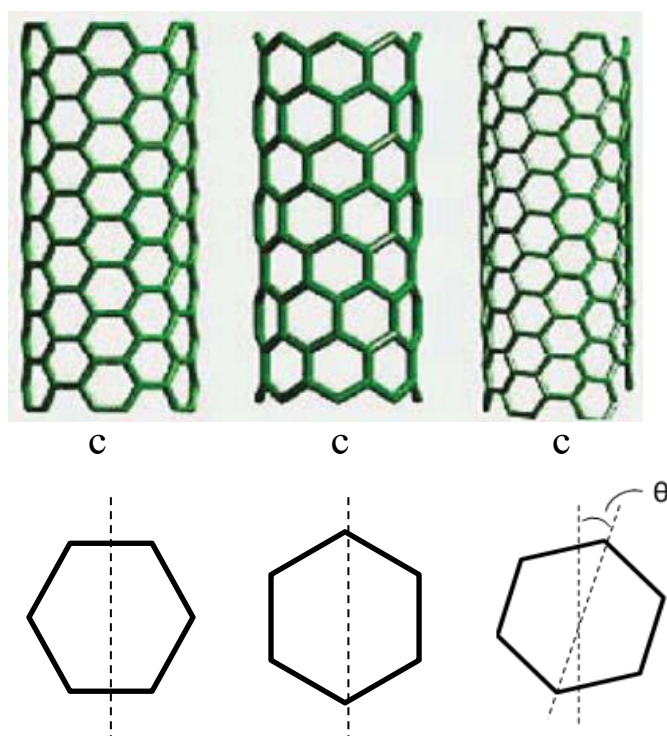


Рис. 2.30. Різні розташування шестикутників бічної поверхні нанотрубок щодо поздовжньої осі c
 а – структура типу «крісло» ; б – структура типу «зігзаг»
 в - хіральна структура

Багатошарові нанотрубки порівнянно з одношаровими мають складнішу будову.

За формою розрізняють багатошарові нанотрубки типу «російська матрьошка» і типу сувоя (рис. 2.31).

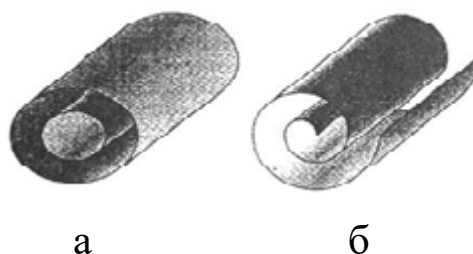


Рис. 2.31. Моделі багатошарових нанотрубок:
 а – «російська матрьошка»; б - сувій

У багатошарових нанотрубках число шарів зазвичай не перевищує кількох десятків, а відстані між сусідніми шарами близькі

до міжшарової відстані у графіті (0,34 нм), тому мінімальний діаметр нанотрубок становить близько 0,7 нм.

Діаметр другого та наступних концентричних атомних шарів визначається діаметром першого внутрішнього шару.

Структура нанотрубок може характеризуватися різними дефектами, які, зокрема, виявляються у впровадженні в циліндричну поверхню нанотрубок, що складається з правильних шестикутників, деякої кількості п'яти-або семикутників. Наявність таких дефектів викликає порушення циліндричної форми нанотрубок.

Вуглецеві нанотрубки володіють високою міцністю, яка проявляється у їх здатності чинити опір деформуванню та руйнуванню під дією зовнішніх навантажень. Особливо висока їхня міцність на розтяг, значення якої характеризується модулем Юнга E . Чим більший модуль Юнга, тим менш податливим є матеріал до дії прикладеного до нього навантаження. Так, для сталі модуль Юнга $E = 0,21$ ТПа, що приблизно в $3 \cdot 10^4$ разів більше, ніж для гуми (1 ТПа = 10^{12} Па). Натомість, для вуглецевих нанотрубок $E = 1,28 \dots 1,8$ ТПа, тобто. майже вдесятеро більше, ніж для сталі.

Межа міцності на розтяг, тобто напруження, що відповідає максимальному значенню навантаження в момент розриву зразка, для одношарових вуглецевих нанотрубок становить 45 ГПа (1 ГПа = 10^9 Па), в той час як сталеві зразки руйнуються при 2 ГПа. Таким чином, одношарові нанотрубки приблизно в 20 разів міцніше за сталь.

Багатошарові нанотрубки також мають характеристики міцності, вищі, ніж у сталі, проте за міцністю вони поступаються одношаровим нанотрубкам. Наприклад, межа міцності на розрив багатошарових нанотрубок діаметром 200 нм становить 7 ГПа.

Здавалося б, що вуглецеві нанотрубки, володіючи настільки великою міцністю, повинні бути дуже жорсткими і важко згинатися, однак насправді це не зовсім так через те, що вони є дуже тонкими. Вуглецеві нанотрубки виявляють високу пружність при згинанні: під дією навантаження вони здатні гнутися як соломинки, не

ламаючись, і розпрямлятися без пошкоджень після зняття навантаження. Про це свідчать їх випробування на вигин, під час яких до них прикладається навантаження у напрямку, нормальному до поздовжньої осі, а також випробування на стиснення, які можна розглядати як зворотні випробуванням на розтяг.

Існує дві основні причини того, що нанотрубки не ламаються при згині.

Перша причина пов'язана з високою досконалістю структури нанотрубок, відсутністю або малим вмістом структурних дефектів, які могли б спричинити руйнування нанотрубок.

Друга причина пов'язана з тим, що шестиланкові вуглецеві кільця стінок нанотрубок при згині можуть деформуватися, змінюючи свою конфігурацію у місцях вигину. При цьому нанотрубки у місці згину розплющуються, тобто. поведуться подібно до макроскопічних гумових трубок. Такі вигини спостерігаються як для одношарових, так і для багатшарових нанотрубок.

Нанотрубки можна багаторазово згинати без руйнування, що свідчить про їхню високу еластичність. Особливо велику гнучкість мають одношарові нанотрубки: їх можна зав'язувати у вузол і знову випрямляти, не завдаючи їм шкоди. Більш жорсткими є багатшарові нанотрубки. Наприклад, випробування багатшарових нанотрубок на вигин, при яких один з кінців нанотрубки жорстко фіксується, а до іншого прикладається згинальне навантаження, показують, що відновлення первісної форми нанотрубок можливо при кутах вигину менше 10^0 . При більш високих значеннях кута вигину деформації стають незворотними, а відхилення осі нанотрубок на 26^0 приводить до їх руйнування.

Завдяки своїм унікальним механічним властивостям вуглецеві нанотрубки ефективно використовуються в наномеханіці.

Вуглецеві нанотрубки на відміну від фулеренів не розчиняються ні в одному розчиннику.

Великі перспективи практичного застосування вуглецевих нанотрубок (за аналогією з фулеренами) пов'язані з дослідженням нових властивостей, яких вони набувають при взаємодії з іншими речовинами, утворюючи різні похідні.

Основними видами похідних вуглецевих нанотрубок є:

- ендоедральні (заповнені) нанотрубки, що утворюються в результаті внесення атомів інших речовин у порожнину нанотрубок;
- екзоєдральні нанотрубки (нанотубулярні аддукти), що утворюються в і результаті приєднання до нанотрубок атомів інших речовин;
- гетеронанотрубки (леговані нанотрубки), що утворюються внаслідок заміщення вуглецевих атомів нанотрубок атомами інших речовин;
- інтеркаліровані нанотубулярні зростки, що утворюються в результаті внесення атомів інших речовин в "міжтрубний простір" зростків нанотрубок.

Найбільше практичне застосування знаходять заповнені нанотрубки, що мають широкий спектр функціональних властивостей.

2.10.4. Заповнені вуглецеві нанотрубки

Як зазначалося вище, вуглецеві нанотрубки можна розглядати як сильно витягнуті фулерени. Тому процеси їх заповнення іншими речовинами мають багато схожого за своїми механізмами з процесами капсулювання фулеренів.

З наукової точки зору інтерес до проблеми заповнення нанотрубок пов'язаний з пошуком експериментально обґрунтованої відповіді на запитання: за яких мінімальних розмірів капілярні явища зберігають свої особливості, властиві макроскопічним об'єктам?

Заповнення нанотрубок здійснюють двома основними шляхами.

Перший шлях – введення в порожнину нанотрубки речовини через один із попередньо розкритих її кінців. У такий спосіб зазвичай нанотрубки заповнюються розплавами різних речовин. При цьому особливості процесу заповнення нанотрубок пов'язані з їх капілярними властивостями, тобто їх здатністю втягувати у себе розплави. Для успішного втягування розплавленої речовини необхідно, щоб вона мала малий поверхневий натяг.

Щоб уникнути обмежень, пов'язаних з величиною поверхневого натягу металів, часто використовується другий шлях – заповнення нанотрубок металом безпосередньо під час їх каталітичного синтезу, коли метал грає роль каталізатора.

Нанотрубки можуть заповнюватися найрізноманітнішими матеріалами, зокрема металами (Rh, Pd, Pt, Mn, Co, Fe, Ni, Sc, La, V, Ce, Gd, Zr, Y, Ti та інших.), і навіть їх сполуками.

Нанотрубки, що містять у собі провідникові та напівпровідникові матеріали, є функціональними елементами, перспективними для використання в наноелектроніці.

Дуже цікаві в практичному відношенні нанотрубки, заповнені надпровідними матеріалами, наприклад, ТаС. Вуглецеві нанотрубки можуть дуже ефективно використовуватися як носій заповнюючого їх матеріалу, а також як ізолююча оболонка, що оберігає даний матеріал від електричного контакту або від хімічної взаємодії з навколишніми об'єктами.

Зокрема, за допомогою вуглецевих нанотрубок може бути вирішена проблема ізоляції та зберігання радіоактивних відходів. Радіоактивний матеріал, інкапсульований всередину нанотрубки, хімічно інертний і не вимивається підземними водами із сховища. Тим самим забезпечується підвищена безпека такого методу зберігання порівняно з традиційними, що супроводжуються значними витокami радіоактивних матеріалів.

Здатність вуглецевих нанотрубок вбирати різні рідини дозволяє використовувати їх як нанопоглиначі, здатні швидко поглинати такі рідини, як нафта. Крім того, на основі нанотрубок, заповнених рідинами, можна виготовляти рідинні нанотермометри з лінійною

залежністю висоти стовпчика рідини (зокрема, розплавлених металів) від температури.

2.10.5. Невуглецеві нанотрубки

До неуглецевих нанотрубок, що набули широкого поширення, відносяться нанотрубки складів B-C-N, C-N, B-N.

Нанотрубки з нітриду бору BN поділяються за формою на

- циліндричні (спіралеподібні, плавно вигнуті, у формі зростків по зовнішній поверхні, трійникові);
- бамбукоподібні (у вигляді послідовного з'єднання циліндричних нанотрубок змінного діаметра) та конічні (у формі усічених конусів, вставлених один в другий).

Також широко поширені неуглецеві нанотрубки на основі халькогенідів MoS_2 , WS_2 , NbSe_2 , WSe_2 , MoTe_2 .

Дуже перспективними у практичному відношенні є нанотрубки на основі діхлориду нікелю NiCl_2 , що має шарувату структуру, особливістю якої є феро- та антиферомагнітний типи спінового впорядкування всередині та між шарами відповідно, а також напівпровідникові нанотрубки на основі CuO , CuS , CdS , Cd .

Особливий інтерес представляють багатошарові напівпровідникові нанотрубки, зокрема, двошарові SiGe-нанотрубки, а також нанорулони на основі InAs/GaAs і SiGe/Si .

2.11. Графен

Графеном називають моноатомний шар вуглецевих атомів з гексагональною упаковкою (рис. 2.32), тобто це назва одиничного шару графіту. Теоретично графен був вивчений задовго до його отримання та експериментального дослідження. Це обумовлено тим, що плоский моноатомний шар атомів вуглецю, що складається з гексагональних елементарних комірок, є відправною точкою всіх розрахунків атомних та електронних властивостей графіту, нанотрубок та інших вуглецевих структур.



Рис. 2.32. Моношаровий лист графена

Графен являє собою двовимірну алотропну модифікацією вуглецю, утворену шаром атомів вуглецю товщиною один атом, з'єднаних за допомогою sp^2 -зв'язків в гексагональну двовимірну кристалічну решітку. Структурна модель графена представлена на рис. 2.33.

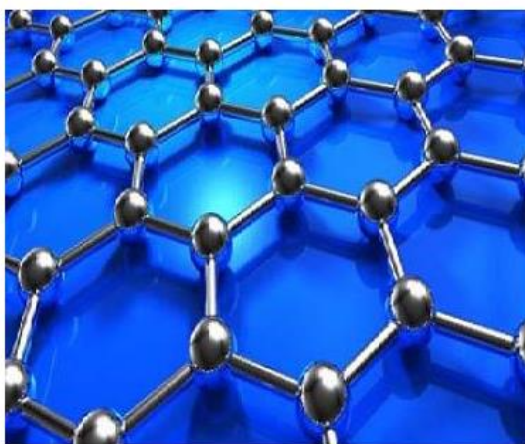


Рис. 2.33. Структурна модель графена

Атоми вуглецю, зображені у вигляді кульок, вибудовані у правильну двовимірну гексагональну решітку. У ній вони утримуються за допомогою ковалентних σ -зв'язків, утворених трьома гібридними sp^2 -орбіталями кожного атома вуглецю (рис. 2.24a), і додатково за допомогою π -зв'язків, утворених завдяки перекриттю p_z -орбіталей сусідніх атомів. Ці π -електрони (по одному від кожного атома) належать не окремим атомам або парам сусідніх атомів вуглецю, а «розпливаються» по всій плівці, узагальнюються,

утворюючи двовимірну електронну плазму, що визначає виключно високі електропровідні властивості графену.

Виявлені у графена унікальні властивості стимулювали пошук нових наноматеріалів, що мають схожі властивості. Дослідження показали, що властивостями графена можна керувати, використовуючи методи хімічної модифікації, такі як окиснення, сорбція водню або фтору. У такий спосіб були синтезовані похідні графену – оксид графена, графан та фторид графена (флюорографен).

Під **оксидом графену** розуміють частинки графену з приєднаними по краях або всередині вуглецевої сітки кисневмісними функціональними групами та/або молекулами.

Якщо в моношарі графену до кожного атома вуглецю приєднати атом водню, причому зробити це так, щоб адсорбовані на різних вуглецевих підгратках атоми водню розташовувалися по різні боки від поверхні моношару, то отримуємо **графан** – діелектрик з шириною забороненої зони $E_g = 5$ еВ. Графан може існувати тільки у «підвішеному» стані, але не на твердій поверхні, що робить його непридатним для реальних практичних застосувань.

Флюорографен являє собою двовимірну структуру з практично такою ж гексагональною кристалічною решіткою, що і у графена, але на відміну від його хімічних похідних (графану та оксиду графену) флюорографен володіє значною термічною стійкістю. Він залишається повністю стабільним з'єднанням аж до 200°C , починаючи втрачати атоми фтору тільки тоді, коли його температура сягає 400°C .

Флюорографен є напівпровідником з великою шириною забороненої зони (близько 3 еВ) і має високий питомий опір, який при кімнатній температурі досягає значення порядку 10^{12} Ом · м.

2.12. Консолідовані наноматеріали

До консолідованих наноматеріалів відносяться компактні твердофазні матеріали, які складаються з наночастинок, що мають

фіксоване просторове розташування в об'ємі матеріалу та жорстко пов'язані одна з одною.

Найбільш поширений різновид таких матеріалів - нанокристалічні матеріали, які зазвичай характеризуються високим ступенем компактності нанокристалів, що їх утворюють.

Особливими за своєю структурою різновидами консолідованих наноматеріалів є фуллерити та фотонні кристали. Ще одним досить поширеним видом консолідованих наноматеріалів є нанокомпозити. Вони поділяються на шаруваті нанокомпозити (надрешітки), що складаються з шарів різних матеріалів нанорозмірної товщини, і матричні нанокомпозити, що складаються з твердофазної матриці, в об'ємі якої розподілені наночастинки.

Велику групу консолідованих наноматеріалів утворюють нанопористі матеріали, що характеризуються наявністю нанопор. На противагу нанопористим матеріалам наноаерогелі містять макropори, які, однак, розділені прошарками нанометрової товщини.

2.12.1. Нанокристалічні матеріали

Нанокристалічні матеріали – це полікристалічні матеріали, структурні елементи яких характеризується нанорозмірним масштабом.

Основними елементами структури будь-якого полікристалічного матеріалу є кристалічні зерна (кристаліти) та міжзеренні (міжкристалітні) границі. Отже, в цілому структура матеріалу визначається структурою зерен та межзеренних границь, а також їх об'ємним співвідношенням.

Перехід від макрокристалічних, тобто. крупнозернистих матеріалів до нанокристалічних характеризується зниженням частки зерен і, відповідно, підвищенням частки міжзеренних границь в об'ємі матеріалу. Разом з тим відбувається зміна структурних характеристик як зерен, так і межзеренних границь.

Вперше концепція нанокристалічних матеріалів була

сформульована в 1981 році Г. Глейтером стосовно металевих матеріалів (ним же був вперше введений термін нанокристалічні матеріали). Відповідно до цієї концепції межзеренні границі відіграють особливу роль в структурі нанокристалічних матеріалів як ключовий чинник, що дозволяє істотно змінювати властивості матеріалів.

Для більш наочного розгляду особливостей переходу від крупнокристалічних матеріалів до нанокристалічних представимо умовно полікристалічну структуру у вигляді багатошарової цегляної кладки, де роль зерен відіграють цеглини, а роль міжзеренних границь – цементні прошарки. Зменшуватимемо розмір зерен, припускаючи, що вони виконані у формі куба з довжиною ребра R . Будемо також вважати, що товщина міжзеренних границь залишається незмінною та дорівнює h . Тоді частка цих границь в об'ємі матеріалу зростатиме в міру зменшення R за законом

$$\gamma = 1 - (1 + h/R)^{-3}. \quad (2.1)$$

З (2.1) випливає, що для $h = 1$ нм значення γ становить приблизно 3% при $R = 100$ нм, 25% при $R = 10$ нм і 43% при $R = 5$ нм. Залежність $\gamma(R)$ для $h = 1$ нм представлена графічно на рис.2.34.

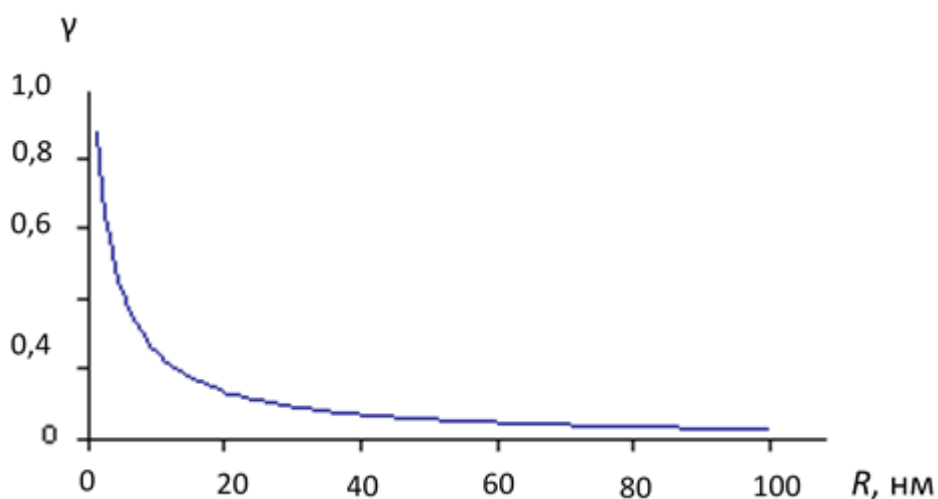


Рис. 2.34. Залежність частки міжзеренних границь γ в об'ємі нанокристалічного матеріалу від розмірів зерен R

Зростання об'ємної частки міжзеренних границь із зменшенням розмірів зерен є однією з найважливіших причин встановлення нерівноважного стану нанокристалічних матеріалів за рахунок підвищення надлишкової поверхневої енергії.

Зерна у полікристалічних матеріалах характеризуються упорядкованою кристалічною структурою, тобто. є монокристалами. В разі полікристалічного матеріалу, що складається з атомів одного сорту, всі зерна однакові за кристалічною структурою та відрізняються один від одного своїми розмірами, ступенем дефектності та кристалографічною орієнтацією.

У нанокристалічних матеріалах зерна мають розміри менше 100 нм (зазвичай 5...20 нм). Для порівняння у крупнозернистих металах розміри зерен можуть змінюватись в межах від 100 нм до 1 мм і вище. Ширина міжзеренних границь становить зазвичай 0,4...1,0 нм. Атоми, що належать цим границям, мають менш упорядковане розташування, менші координаційні числа, ніж атоми у зернах. Структура границь визначається взаємною орієнтацією сусідніх зерен. Різна орієнтація зерен нерідко призводить до зниження щільності речовини в границях, що, зокрема, проявляється в утворенні вакансійних скупчень (нанопор) між зернами, особливо в потрійних стиках зерен.

Рентгено- та нейтронографічні дослідження нанокристалічних матеріалів показують, що щільність міжзеренних границь може бути значно менше густини зерен (на 20...40%).

Зниження щільності міжзеренних границь та наявність пористості в цілому типові для нанокристалічних матеріалів, одержуваних компактуванням нанопорошків.

Характер дефектної структури міжзеренних границь залежить від умов одержання матеріалу. Наприклад, у металах, одержуваних кристалізацією з розплаву, на границях зерен зазвичай накопичуються домішки, забруднення, розчинені у розплаві газу.

Г. Глейтер запропонував модель газоподібної структури міжзеренних границь нанокристалічних матеріалів, припускаючи,

що ця структура характеризується довільним розташуванням атомів і відсутністю як далекого, так і ближнього порядку (рис. 2.35).

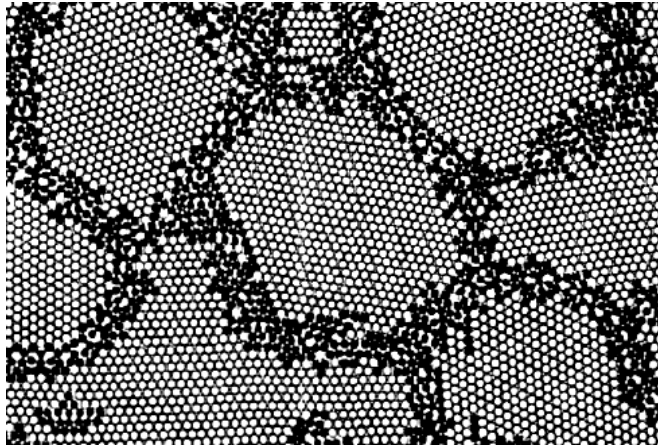


Рис. 2.35. Двовірна модель атомної структури нанокристалічного матеріалу

○ – атоми зерен; ● – атоми міжзеренних границь

Пізніше було встановлено, що модель газоподібної структури не відповідає реальній будові границь розділу в нанокристалічних матеріалах. Виявилось, що ступінь порядку у розташуванні атомів в границях розділу значно вищий, ніж передбачалося раніше, тобто. нанокристалічні матеріали за структурою границь розділу досить близькі до традиційних макрокристалічних матеріалів. На даний час у теорії нанокристалічних матеріалів домінуючим є уявлення про нерівноважні границі розділу, які володіють підвищеною енергією через наявність дислокацій безпосередньо в границях розділу.

Ці уявлення узгоджуються з класичною моделлю структури міжзеренних границь, відповідно до якої границі між сусідніми зернами (зазвичай з малим кутом розорієнтування) складаються із сукупності крайових дислокацій. Кожна дислокація оточена власним полем напружень, що є наслідком пружного спотворення кристалічної ґратки навколо дислокації.

Відповідно, енергія границь зерен складається з пружної енергії напружень навколо дислокацій, що становлять границю. У разі симетричної міжзеренної границі напруження, що створюються окремими дислокаціями, накладаються одна на одну таким чином,

що сумарні напруження швидко згасають, не викликаючи будь-яких суттєвих напружень взаємодії зерен, що розділяються цією границею.

Врахування дислокаційної будови границь зерен дозволяє пояснити ряд специфічних властивостей нанокристалічних матеріалів, які характеризуються не тільки сильно розвиненими міжзеренними границями, але і підвищеною щільністю в них дислокацій, яка визначається як сумарна довжина всіх ліній дислокацій, що перетинають у кристалі площину одиничної площі (у найбільш досконалих монокристалах щільність дислокацій становить близько 10^4 см^{-2} , у зернах недеформованих макрокристалічних металів – близько 10^8 см^{-2}).

Особливості структури нанокристалічних матеріалів справляють значний вплив на їхні механічні властивості. Зокрема, ці матеріали за певних умов можуть володіти надтвердістю і надпластичністю. Завдяки своїм незвичайним механічним властивостям вони знаходять ефективне застосування як конструкційні матеріали.

Структурні особливості нанокристалічних матеріалів знаходять своє відображення і в магнітних властивостях цих матеріалів, зокрема, в можливості матеріалів намагнічуватися у зовнішньому магнітному полі. Незвичайний характер намагнічування нанокристалічних феромагнетиків виявляється в аномальних значеннях параметрів намагнічування. Через це такі матеріали є перспективними для виготовлення мініатюрних трансформаторних осердів, магнітних підсилювачів та імпульсних джерел живлення, а також пристроїв магнітного запису та відтворення.

Вважається, що особливий характер намагнічування нанокристалічних матеріалів обумовлений станом поверхні і формою нанозерен, і навіть взаємодіями між ними. Зокрема, передбачається, що підвищена коерцитивна сила нанокристалічних металів пов'язана з напруженнями та дефектами на міжкластерних границях, а також однодоменним станом нанокристалітів.

2.12.2. Фулерити

Фулеритами називаються твердотільні структури, утворені на основі фулеренів.

Фулерен C_{60} добре розчиняється у бензолі. При повільному випаровуванні розчинника вдається виростити молекулярні монокристали цього фулерену, які називаються фулеритами.

При кімнатних температурах кристал C_{60} має гранецентровану кубічну ґратку (постійна ґратки дорівнює 1,415 нм). При зниженні температури відбувається фазовий перехід першого роду ($T_{кр} \approx 60$ К) і кристал C_{60} змінює свою структуру на просту кубічну (постійна ґрати дорівнює 1,411 нм).

Зазвичай при формуванні фулеритів визначальними параметрами є тиск та температура. Так, у разі формування фулеритів на основі фулеренів C_{60} при тиску 1,5 ГПа вже при кімнатній температурі утворюються димери $C_{60} = C_{60}$ (рис. 2.36).

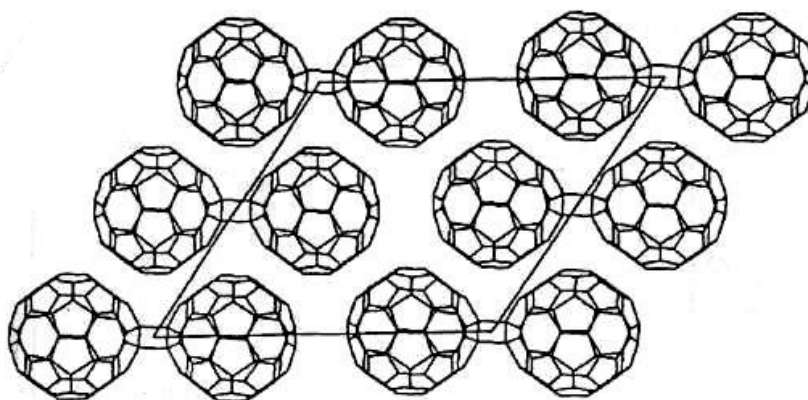


Рис. 2.36. Димери фулеренів $C_{60} = C_{60}$

При зростанні температури починає формуватися кристалічна решітка, структурними одиницями якої є димери. Подальше зростання температури призводить до розпаду димерів та формування полімерних структур, чому також сприяє підвищення

тиску. Крім того, полімерні структури можуть формуватися в результаті фотохімічних реакцій та інтеркаляції.

Фулерени C_{60} , а також інші вищі фулерени (C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} тощо) конденсуються в кристали, що належать до типу молекулярних. Кристали такого типу є у більшості органічних сполук та характеризуються невеликою енергією взаємодії молекул. Це пов'язано з тим, що зв'язок між ними здійснюється порівняно слабкими силами Ван-дер-Ваальса.

Істотна відмінність кристалів фулеренів від молекулярних кристалів багатьох органічних речовин полягає в тому, що у них не вдається спостерігати рідку фазу. Передбачається, що це пов'язано з тим, що температура переходу в рідкий стан, яка приписується фулеритам (1200K для фуллериту на основі C_{60}), вже перевищує те її значення, при якому настає помітна деструкція вуглецевого каркасу фулеренів, в ході якої сферичні структури фулеритів перетворюються на фрагменти плоских аркушів графіту. Приналежність фулеритів до кристалів молекулярного типу дозволяє розглядати фулерени, що їх утворюють, подібно до молекул.

Відмітною властивістю фулеритів є орієнтаційна розупорядкованість, пов'язана зі здатністю фулеренів легко міняти при тепловому русі відносну просторову орієнтацію навіть в умовах кристалічного оточення, тобто здійснювати так звані орієнтаційні фазові переходи. Така здатність фулеренів обумовлена їх високосиметричною, майже сферичною формою. Зміна орієнтації фулеренів відбувається у тому випадку, коли вони, роблячи крутильні коливання, долають певний енергетичний бар'єр і переходять до псевдообертання. Зокрема, фулерени C_{60} в кристалі знаходяться в стані майже вільного обертання з трьома ступенями свободи, причому середній період обертання при кімнатній температурі близько 10^{-11} с, що лише в 3-4 рази більше, ніж для вільного обертання при тих ж умовах. Характер поворотних рухів фулерену з урахуванням впливу постійного теплового руху інших

фулеренів у кристалі нагадують стрибкоподібний рух храповика годинникового механізму.

Експериментальні дані свідчать, що фулерени C_{60} при кімнатній температурі кристалізуються з утворенням гранецентрованої кубічної решітки з постійною ґратки 1,417 нм. Відстань між центрами найближчих фулеренів C_{60} у кристалічній структурі 1,002 нм, в 1 см^3 міститься $1,44 \cdot 10^{21}$ фулеренів, відповідно, густина фулериту становить $1,72 \text{ г/см}^3$. При зменшенні температури до 260К кристалічна структура фулериту C_{60} зазнає зміни: ГЦК ґратка перетворюється на просту кубічну решітку. Одночасно відбуваються сильні зміни і в динаміці руху фулеренів, які полягають у тому, що фулерени втрачають два з трьох обертальних ступенів свободи, а осі обертання, що відповідають ступеню свободи, що залишився, набувають певного середнього напрямку відносно системи координат кристала.

2.13. Композиційні наноматеріали

Композиційні матеріали (композити) – це штучно створені неоднорідні суцільні матеріали, що складаються з двох або більше компонентів, які відрізняються за хімічним складом, структурою, фізичними властивостями, з чіткою границею поділу між ними.

Варіюючи типами матеріалу компонентів, їх розмірами, об'ємним співвідношенням та характером взаємного розташування, можна отримувати композити з різними заданими експлуатаційними характеристиками.

У більшості композитів (за винятком шаруватих) компоненти можна розділити на матрицю та включені до неї армуючі елементи.

Найчастіше компоненти композиту різняться за геометричною ознакою: зазвичай один з них є безперервним по всьому об'єму композиту (матричний компонент, або матриця), інший – переривчастим, роз'єднаним в об'ємі композиту (армуючий компонент, або наповнювач). На границі матриці та армуючих

компонентів розташовуються тонкі перехідні шари, що відповідають зоні поділу фаз.

Матриця надає виробу з композиту задану форму та монолітність, забезпечує передачу та перерозподіл у навантаження по об'єму композиту, захищає арматуру від зовнішніх впливів. Матриця значною мірою визначає густину, механічні, теплофізичні, електричні та інші властивості композиту. Роль наповнювача полягає, насамперед, у цілеспрямованій зміні цих властивостей.

Наповнювачі за своєю розмірністю поділяються на нульмірні (частинки), одномірні (волокна) та двомірні (шари).

Відповідно, розрізняють композити, армовані частинками (матричні композити), волокнами (волокнисті композити) та шарами (шаруваті композити).

Матричні нанокompозити – це такі композити, матриця яких містить армуючі нанокompоненти. Типовий приклад – дисперсно-наповнені нанокompозити, тобто композити, армовані наночастинками з розмірами менше 100 нм (рис. 2.37).

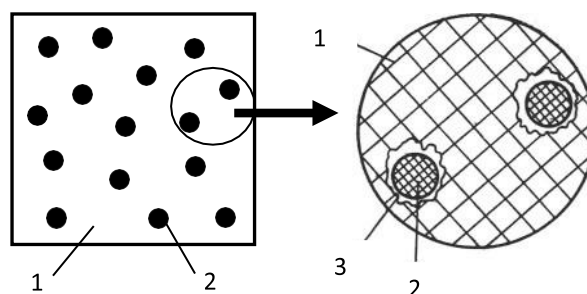


Рис. 2.37. Схема композиту, армованого наночастинками:
1 – матриця, 2 – армуючі наночастинки, 3 – зона розділу фаз

Зазвичай наночастинки сприяють підвищенню міцності матриці. Тому композити, армовані наночастинками, інакше називають дисперсно-зміцненими.

Серед матричних нанокompозитів найбільшого поширення набули металеві та полімерні нанокompозити, у яких матриця виконана, відповідно, з металу чи полімеру.

Шаруваті наноккомпозити – це такі композити, що складаються з шарів різних матеріалів нанорозмірної товщини. Типовий приклад – надгратки.

У шаруватих композитах, що містять компоненти, рівнозначні за розмірами та формою, наприклад, що складаються з шарів різнорідних матеріалів, які чергуються, розподіл компонентів на матричний та армуючий втрачає сенс. Властивості композитів, наповнених частинками, на відміну від волокнистих та шаруватих композитів, – ізотропні.

У композитах конструкційного призначення армуючі елементи зазвичай забезпечують необхідні механічні характеристики матеріалу (міцність, жорсткість і т. д.), а матриця забезпечує спільну роботу армуючих елементів та захист їх від механічних пошкоджень та впливу агресивного хімічного середовища.

Механічна поведінка композиту визначається співвідношенням властивостей армуючих елементів та матриці, а також взаємодією наповнювача та матриці між собою. Характеристики виробу, що створюється з композиту, залежать від вибору вихідних компонентів та технології їх поєднання.

Як матеріал матриці та наповнювача можуть виступати найрізноманітніші за природою та походженням матеріали. У широкому сенсі слова практично будь-який сучасний матеріал є композицією, оскільки всі матеріали надзвичайно рідко застосовуються у чистому вигляді. Це створює певні складнощі з точки зору використання терміну «композиційний матеріал», оскільки він часто механічно поширюється на всі складні системи, що містять декілька компонентів.

Слід наголосити, що наука про композиційні матеріали (розділ матеріалознавства) зародилася відносно недавно (у 60-х роках 20-го століття) та розроблялася головним чином для вирішення проблеми покращення механічних характеристик та жаростійкості органічних полімерних матеріалів. У цьому випадку наповнювач виконує функцію армуючого елемента. Питомі механічні характеристики подібних композитів (нормовані на густину) помітно вище, ніж у

вихідних компонентів. Саме завдяки підсилювальному ефекту композити відрізняються від наповнених полімерних систем, у яких роль наповнювача зводиться до здешевлення ціни кінцевого продукту, але при цьому помітно знижуються механічні властивості матеріалу.

Композиційні наноматеріали (нанокомпозити) – це матеріали, що отримуються за допомогою введення нанорозмірних частинок наповнювача в структуроутворювальну тверду фазу (матрицю). Наноккомпозити відрізняються значною розвиненою площею поверхні частинок наповнювача, яка перевищує аналогічний показник для звичайних композиційних матеріалів на порядок і вище.

При цьому співвідношення поверхні до об'єму для фази наповнювача має дуже високі значення. У зв'язку з цим, властивості наноккомпозитів значно більшою мірою, порівняно зі звичайними композиційними матеріалами, залежать від морфології частинок наповнювача та характеру взаємодії компонентів на поверхні поділу фаз. Обов'язковою умовою є те, що частинки наповнювача повинні мати не менше одного значущого геометричного розміру (довжина, ширина або товщина), що лежить у нанометровому діапазоні (1...100 нм).

Характер впливу наночастинок на властивості композиційних наноматеріалів та області використання наноккомпозитів значною мірою залежить від середовища, в якому диспергуються наночастинок, тобто від типу матриці.

Залежно від типу основної матриці, що займає більшу частину об'єму наноккомпозитного матеріалу, наноккомпозити прийнято поділяти на такі види:

- полімер-матричні наноккомпозити;
- метал-матричні наноккомпозити;
- керамічні наноккомпозити;
- скло-матричні наноккомпозити;
- гібридні наноккомпозити;
- товстоплівкові покриття;

– тонкоплівкові покриття та мембрани.

2.13.1. Особливості структури композиційних наноматеріалів

Нанокompозити, є окремим класом композиційних матеріалів, що з'явився відносно недавно. Структура композиційних наноматеріалів характеризується наявністю другої фази, розміри частинок якої становлять від 1 до 100 нм. Основні структурні параметри наночастинок - це їх форма та розмір. Фізичні властивості наночастинок та кластерів, що визначаються їх надзвичайно високою питомою поверхнею (відношенням поверхні до об'єму) значно відрізняються від властивостей як блочного матеріалу, так і індивідуальних атомів. Властивості кінцевого нанокompозиційного матеріалу залежать від природи взаємодії між фазами та будови міжфазних областей, об'ємна частка яких надзвичайно велика.

На даний час найбільш широко використовуються такі види нанорозмірних наповнювачів композитних наноматеріалів.

1. Вуглецеві нанотрубки та нановолокна, які включають одношарові та багатшарові нанотрубки; прості та графітізовані нановолокна та віскери, а також нанотрубки зі щепленими шарами та функціональними групами. В основному використовуються нанотрубки і нановолокна діаметром 1...20 нм, а також короткі, легко дисперговані в різних середовищах нанотрубки та нановолокна довжиною 0,5...2 мкм та діаметром 20...50 нм.

2. Металеві, оксидні та гідроксидні нанотрубки. Найбільш поширеними видами подібних нанонаповнювачів є B_4C , BN , LaF_3 , SiC , TiS_2 , MoS_2 , ZrS_2 . Довжина нанотрубок цього типу становить від 3 до 30 мкм, зовнішній діаметр 25...100 нм, внутрішній діаметр 10...80 нм.

Використовуються також нанотрубки оксидів та гідроксидів металів (Y_2O_3 , MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , $BaTiO_3$, $SrTiO_3$), що мають довжину 0,2...20 мкм, зовнішній діаметр 40...200 нм, внутрішній діаметр 15...150 нм.

3. Короткі нановолокна та наностержні, які можуть бути металевими (Ag, Bi, In), напівпровідниковими (Si, GaP, InP), нітридними (Si_3N_4) та оксидними (TiO_2).

4. Наночастинки сферичної чи нерегулярної форми. Матеріал частинок може бути різним: метали і сплави (Ag, Au, Pt, Pd, Al, Cr, Cu, W, Mo, Ni, Fe, Cu-Zn, Fe-Ni, W-Cu), кремній, алмаз та графіт, нітриди (AlN, BN, CrN, Si_3N_4 , TiN, ZrN), карбіди (B_4C , Mo_2C , SiC, TiC), бориди (TiB_2 , NbB_2). Розмір часток варіюється в межах від 15...30 до 400... 600 нм.

Залежно від вмісту та форми нанорозмірних частинок наповнювача розрізняють дві групи нанокомпозитів.

До першої відносяться композиційні наноматеріали, армовані за рахунок введення в їх склад нановолокон (віскерів). Вміст наповнювача у таких матеріалах становить 10...40%. Вони за змістом наповнювача та властивостями аналогічні традиційним композитам, армованим волокнами.

У нанокомпозитах другої групи ефект зміцнення досягається завдяки впливу нанорозмірних частинок наповнювача на структуру та властивості матеріалу-матриці. Подібні матеріали називають дисперсно-зміцненими, або наноструктурованими. При цьому ефект зміцнення досягається навіть при вмісті наночастинок наповнювача на рівні 1...5%.

Введення навіть таких кількостей нанорозмірного наповнювача виявляється достатнім, щоб суттєво змінити такі важливі фізичні властивості, як каталітична активність у хімічних реакціях, магнітні та електромагнітні властивості.

Збільшення механічних властивостей у дисперсно-зміцнених матеріалах може бути пов'язане із двома ефектами.

По-перше, інтенсивна взаємодія частинок нанорозмірного наповнювача з матеріалом матриці стимулює у розплаві виникнення значно більшої кількості центрів кристалізації (зародків кристалізації), що, зрештою, призводить до формування матеріалу зі значно більш високим ступенем кристалічності (у випадку полімерів) або ж до утворення металу, що має значно більш

виражену дрібнокристалічну структуру. Це сприяє вищій механічній міцності матеріалу.

По-друге, витягнутий характер наночастинок, що мають лускату і волокнисту форму, призводить до виникнення в матеріалі, що твердне при охолодженні, асиметричних полів напружень, присутність яких призводить до утворення у структурі матриці орієнтованих кластерів, а у разі полімер-матричних нанокompозитів – орієнтованих кристалічних угруповань макромолекул.

2.13.2. Металеві композити, армовані наночастинками

Для отримання металевих композитів, армованих наночастинками, застосовують порошкові чи ливарні технології. Відповідно, матриця отриманих таким чином композитів має полікристалічну структуру. У межах матриці рівномірно розподілені наночастинки оксидів, карбідів, нітридів або інших тугоплавких сполук, включаючи тугоплавкі метали та сплави. Зазвичай об'ємна частка наночастинок у матриці не перевищує 15%. Матриця сприймає основну частину зовнішнього навантаження, а наночастинки створюють ефективний опір переміщенню дислокацій в об'ємі зерен матриці. Чим більший опір, тим вищий ступінь зміцнення матеріалу матриці.

Міцність будь-якого матеріалу визначається його здатністю чинити опір деформації. Технічна (реальна) міцність металів в 10...1000 разів менше їхньої теоретичної міцності, обумовленої силами міжатомного зчеплення. Така значна відмінність пояснюється тим, що теоретична міцність відповідає ідеальній бездефектній кристалічній решітці металу, у той час як в реальних металах завжди є дислокації та інші дефекти кристалічної решітки, що знижують міцність.

Однією з найважливіших характеристик міцності матеріалів є межа міцності σ_b – напруження, що відповідає максимальному навантаженню, яке витримує зразок до руйнування.

Міцність металевих композитів, армованих наночастинками, значною мірою визначається ефективністю наночастинок як стопорів дислокацій. Це пов'язано з особливим механізмом руху дислокацій у композиті, для яких наночастинки відіграють роль бар'єру. Коли дислокація, що рухається, зустрічає на своєму шляху непроникні для неї наночастинки, вона проходить через них, формуючи кожен раз навколо них дислокаційні петлі (рис. 2.38). Чим більше накопичилося таких петель, тим більше зміцнення.

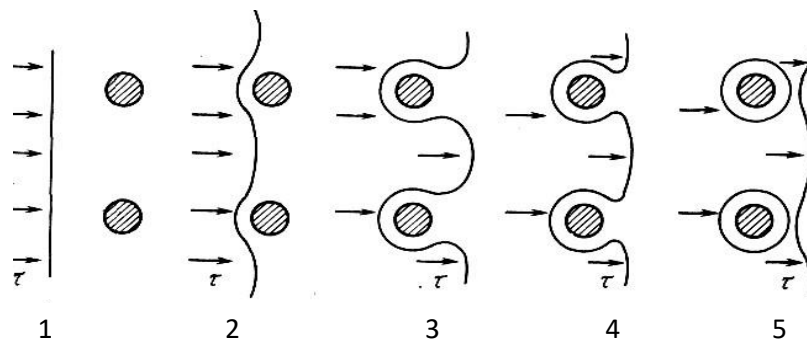


Рис. 2.38. Схеми переміщення дислокації у нанокompозиті з утворенням дислокаційних петель:
1 – 5 – послідовні стадії переміщення дислокацій

Міцність на зсув композитів τ , тобто ефективність гальмування дислокацій наночастинками збільшується із зменшенням відстані S між останніми:

$$\tau = \frac{G_m \cdot b}{S}$$

де G_m – модуль зсуву, b – вектор Бюргерса дислокації.

В свою чергу, відстань між наночастинками визначається їх розмірами (діаметром D) та об'ємною часткою γ . Експерименти показують, що існують деякі оптимальні поєднання зазначених параметрів, за яких досягається максимальна міцність композитів, наприклад, при $\gamma = 3 \dots 15\%$, $S = 100 \dots 500$ нм та $D = 10 \dots 50$ нм.

Важливою перевагою металевих композитів, армованих наночастинками, є їхня висока температурна стабільність, що дозволяє їм зберігати характеристики міцності в широкому

температурному інтервалі, аж до $(0,7 \dots 0,8) T_{\text{пл}}$, де $T_{\text{пл}}$ - температура плавлення матеріалу матриці.

Металеві композити, армовані наночастинками, прийнято класифікувати за групами, що відрізняються матеріалом матриці.

Наноккомпозити на матриці з Al найчастіше армують оксидами Al_2O_3 . Вони ефективно використовуються в авіаційній техніці.

Наноккомпозити на сталевій матриці армують переважно оксидами Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 та ін. Вибір в якості зміцнюючих компонентів оксидів, а не карбідів або нітридів, обумовлений тим, що кисень значно менше розчиняється в матричному матеріалі, ніж вуглець або азот.

У наноккомпозитах на матриці з Co армуючим компонентом служить ThO_2 , а на матриці з Mg – MgO чи BeO . Їх застосовують в авіаційній, ракетній та ядерній техніці.

Наноккомпозити на матриці з Cu, армовані оксидами Al_2O_3 , BeO , ThO_2 , набувають жароміцності, яка поєднується з високою електропровідністю мідної матриці. Такі матеріали використовуються для виготовлення електричних контактів, електродів для роликового зварювання, інструментів для іскрової обробки тощо.

Наноккомпозити на матриці з Ni, у яких роль армуючих компонентів відіграють ThO_2 і HfO_2 , призначені для роботи при температурах, вище $1000^\circ C$. Вони застосовуються в енергомашинобудуванні, авіаційній та космічній техніці.

Особливу групу металевих композитів, армованих наночастинками, складають псевдосплави, що складаються з металевих компонентів, що не утворюють розчинів і не входять до хімічних сполук. Їх також одержують методами порошкової металургії. Псевдосплави систем Cu-W та Ag-W поєднують високу твердість, міцність та електропровідність. Вони використовуються для виготовлення електричних контактів. Таке ж призначення мають псевдосплави систем CuMo і Ag-Ni, які стійкі до електроерозійного зношування та мають низький електричний опір.

Псевдосплави системи CuFe зносостійкі, добре працюють при впливі ударних навантажень, а псевдосплави систем Pb-Fe і Ag-Fe застосовуються для виготовлення підшипників, що самозмащуються.

З корозійностійких псевдосплавів системи Mg-Fe виготовляють активні аноди для електрохімічного захисту металевих виробів.

Псевдосплави систем Mg-Ti та V-Ti добре працюють в умовах сухого тертя на повітрі, у вакуумі та агресивних середовищах.

Жароміцні псевдосплави систем Mg-Be, Mg-Zr та Mg-Nb застосовують в атомній енергетиці для виготовлення оболонок тепловиділяючих елементів.

2.13.3. Полімер – матричні нанокompозити

Полімерні композити, армовані наночастинками, зазвичай називають порошковими пластиками.

Відповідно, наночастинки називають наповнювачем. Такі нанокompозити мають матрицю на основі органічних полімерів, тобто таких сполук, молекули яких містять атоми вуглецю, водню, азоту, кисню, сірки та галогенів, що входять до складу головного полімерного ланцюга та бічних груп.

Полімери характеризуються макромолекулярною будовою. Макромолекули утворюються внаслідок реакції полімеризації, тобто шляхом з'єднання більш простих вихідних молекул (мономерів), які вибу довуються в певний ланцюг.

За характером будови полімерних ланцюгів розрізняють полімери лінійної, розгалуженої та сітчастої будови.

Макромолекули лінійних полімерів складаються з довгих нерозгалужених молекулярних ланцюгів.

В макромолекулах розгалужених полімерів є головний молекулярний ланцюг та бічні ланцюги.

Макромолекули сітчастих полімерів з'єднуються одна з одною, утворюючи просторову структуру.

Властивості полімерів визначаються не тільки молекулярною структурою, але також так званою надмолекулярною структурою – способом просторової упаковки макромолекул, що залежить від особливостей їхньої взаємодії. При цьому молекули можуть поєднуватися, утворюючи упорядковані області – асоціати.

Полімери, що утворюють матрицю, можуть бути як термопластичними – термопластами (при нагріванні здатні багаторазово переходити в розплав, тобто є плавкими), так і термореактивними – реактопластами (при нагріванні вище певної температури, характерної для даного типу полімеру, стають неплавкими та практично нерозчинними).

При охолодженні розплаву полімеру перехід його у твердий стан може здійснюватися шляхом кристалізації або аморфізації. Полімери кристалізуються за певної температури. Як правило, зародками кристалізації є первинні надмолекулярні структури, що формуються у неупорядкованому полімері. З таких зародків утворюються різні за формою кристалічні структури, які у міру свого зростання можуть перетворюватися на сфероліти та багатогранники. Якщо полімери, здатні до кристалізації, охолоджувати з досить великою швидкістю, вони можуть переходити в аморфний стан. Відповідно, матриці полімерних композитів можуть мати як кристалічну, так і аморфну структуру – залежно від умов формування. У ряді випадків вони можуть мати комбіновану аморфно-кристалічну структуру.

У полімерних нанокompозитах наночастинки, що входять до їх складу, здійснюють модифікуючий вплив на процеси формування полімерів.

Модифікування проявляється у зміні механізму кристалізації полімерів, що призводить до появи різних надмолекулярних утворень, структура, розмір та ступінь упорядкування яких визначається не тільки природою полімеру, а також особливостями структури та властивостей наповнювача. Поряд із структурними змінами у кристалічній фазі модифікованої полімерної матриці, що

виявляються у зміні ступеня кристалічності, відбуваються певні процеси молекулярного впорядкування і в аморфній фазі.

Ефект модифікування (збільшення ступеня кристалічності, тобто об'ємної частки кристалічної фази) проявляється при надмалих ступенях наповнення полімеру і практично не залежить від вмісту наночастинок у межах концентрацій $\gamma = 0,01 \dots 0,05$ мас.%. Передбачається, що існує деяка гранична концентрація наповнювача, що забезпечує ефективний вплив наночастинок на молекули полімеру, перевищення якої не викликає додаткового ефекту впорядкування, а призводить до підвищення дефектності структури внаслідок агрегування наночастинок.

У зв'язку з тим, що наночастинки мають високу фізико-хімічну активність, найбільш ймовірними процесами, що протікають при наповненні ними полімеру, є взаємодія наночастинок з полімерною фазою та одна з одною. Причому перевага одного з процесів визначає ефект модифікування полімеру.

У полімер-матричних композитах перехід від мікророзмірних наповнювачів до нанорозмірних істотно змінює цілий ряд експлуатаційних та технологічних властивостей, пов'язаних з локальними хімічними взаємодіями, включаючи: швидкість затвердіння, деформованість полімерних ланцюгів, упорядкованість структури (ступінь кристалізації полімерної матриці). Вміст нанонаповнювача може бути відносно низьким – від 0,5 до 5%.

Поліпшення властивостей матеріалу досягається за рахунок високого ступеня впливу розвиненої поверхні наповнювача на впорядкування розташування елементів у системі.

В результаті, навіть відносно невеликі добавки нанорозмірних наповнювачів призводять до значного поліпшення властивостей композиційних матеріалів у порівнянні з мікророзмірними наповнювачами.

Важливими в практичному відношенні властивостями володіють полімерні нанокompозити, наповнені вуглецевими нанотрубками. Наприклад, добавка вуглецевих нанотрубок призводить до значного збільшенню електро- та теплопровідності

нанокомпозитів. Вуглецеві нанотрубки, маючи високу провідність, погано пропускають електромагнітні хвилі. Тому пластик з нанотрубками виявляється дуже легким матеріалом, здатним ефективно екранувати електромагнітне випромінювання. Такі композити перспективно використовувати як екрани, що захищають комп'ютерну та електронну техніку військового призначення від зброї, що генерує електромагнітні імпульси.

Інтерес до використання вуглецевих нанотрубок як наповнювача полімерної матриці виник наприкінці 90-х років минулого століття. Густина нанотрубок у п'ять разів менша, ніж у сталі, а міцність у десятки разів більше. Тому збільшення міцності таких нанокомпозитів не призводить до збільшення їхньої маси.

Важливим є те, що навіть добавка вуглецевих нанотрубок на рівні десятих долей відсотка істотно збільшують модуль пружності та розривну міцність полімеру, а також теплопровідність та електропровідність матеріалу. Наприклад, добавка нанотрубок у кількості 0,6% дає чотириразове збільшення міцності полімеру. Оцінки показують, що якщо нанотрубки будуть займати 10% обсягу полімеру, то його міцність має збільшитися у 20 разів.

Вуглецевий нанокомпозит добре обробляється механічно. Висока механічна міцність у поєднанні з нанорозмірними дискретними елементами структури дозволяє виготовляти деталі складної геометричної форми з гострими кромками, полірованими до високого класу чистоти поверхні.

Вуглецевий нанокомпозит до температури близько 2000 °C не втрачає своїх фізико-механічних властивостей. Він стійкий в середовищі лугів, кислот, хлорорганічних сполук, розплавів кольорових металів, фторидів лужних металів.

За високотемпературною хімічною стійкістю в активних середовищах з окисним потенціалом вуглецевий нанокомпозит приблизно в 300 разів перевершує кращі марки вуглецевих матеріалів конструкційного призначення.

Для створення композитів з високою міцністю необхідна поверхнева модифікація нанотрубок. Ефективність нанотрубок як

наповнювача також залежить від того, наскільки ефективна взаємодія полімеру та нанотрубки та чи достатньо воно для передачі напружень від полімеру до трубки.

Для вирішення цих завдань застосовують два підходи: хімічну модифікацію поверхні нанотрубок та ультразвукове диспергування нанотрубок у присутності поверхнево-активних речовин або полімерів.

Модифікація поверхні нанотрубок полягає в утворенні ковалентних зв'язків між атомами вуглецю нанотрубки та функціональними групами. Зазвичай модифікація починається з окиснення поверхні, наприклад, в азотній кислоті.

Для отримання композитів на основі нанотрубок використовують два найбільш загальні методи - це змішування розчинів і змішування в розплаві.

За першим методом готують суспензію нанотрубок і розчин полімеру в тому ж розчиннику. Їх змішують між собою, розчинник випаровують, в залишку отримується нанокомпозит. Наприклад, для приготування полістирольного композиту як розчинник можна використовувати толуол. Недоліком методу є агломерація нанотрубок, яка часто спостерігається в ході випарювання розчинника.

Змішування з розплавом має ту перевагу, що інтенсивне перемішування розплаву сприяє розподілу зв'язок і пучків нанотрубок на ізольовані нанотрубки, рівномірно розподілені по полімеру. Додатково композит може бути очищений від зв'язок та пучків нанотрубок продавлювання розплаву через сталеві фільтри.

Останнім часом як наповнювач замість нанотрубок використовують графен, що являє собою двовимірну гексагональну ґратку, утворену атомами вуглецю. Перевага графена, який не поступається за своїми механічними властивостями одношаровим нанотрубкам, полягає в наявності на його границі великої кількості некомпенсованих вуглецевих зв'язків, які легко приєднуються до полімерного матеріалу, утворюючи монолітний композит.

Можливе також використання в якості наповнювача комбінації з вуглецевих нанотрубок та графену.

Іншим цікавим об'єктом застосування є композити на основі люмінесцентних полімерів, що містять нанотрубки. В таких композитах, перспективних для створення випромінюючого шару у світлодіодах, спостерігається збільшення електричної провідності на 8 порядків без погіршення оптичних властивостей, що пояснюється особливою роллю нанотрубок як стоків тепла, що оберігають матеріал від надмірного перегріву, що негативно позначається на його функціональних властивостях.

Значний інтерес з погляду практичного застосування представляють металополімери – композиційні матеріали, що містять частинки металу у полімерній матриці. Вони використовуються при виготовленні екранів, що поглинають випромінювання у радіочастотному діапазоні довжин хвиль; оптичних поляризаторів; хімічних сенсорів; електродів для паливних елементів; каталізаторів хімічних реакцій; систем зберігання водню і ін. Багато властивостей металополімерів істотно відрізняються від властивостей їх матриці, зокрема, вогнестійкість, газонепроникність, стійкість до УФ-випромінювання тощо.

2.14. Надгратки

Надграткою називають монокристалічну плівку з одного матеріалу, що відтворює постійну решітку монокристалічної підкладки з іншого матеріалу. Коли обидва матеріали мають ідентичні або дуже близькі постійні ґратки, вони утворюють так звані псевдоморфні надгратки.

Серед напівпровідників таких матеріалів дуже мало. Тим часом ідентичність постійних ґраток не є жорсткою необхідною умовою для псевдоморфного зростання одного матеріалу на іншому.

В межах деякої обмеженої товщини плівки, що наноситься, можливо змусити атоми, що осаджуються, займати позиції, які відповідають розташуванню атомів у підкладці, навіть якщо це

розташування відрізняється від рівноважного розташування атомів в об'ємному матеріалі плівки. При цьому утворюється напружена надрешітка, структура якої однак є досконалою. Напруження в такій плівці зростають у міру збільшення її товщини.

Формування напруженої надгратки у разі, коли підкладка має постійну решітку менше, ніж постійна решітка матеріалу плівки, схематично показано на рис. 2.39.

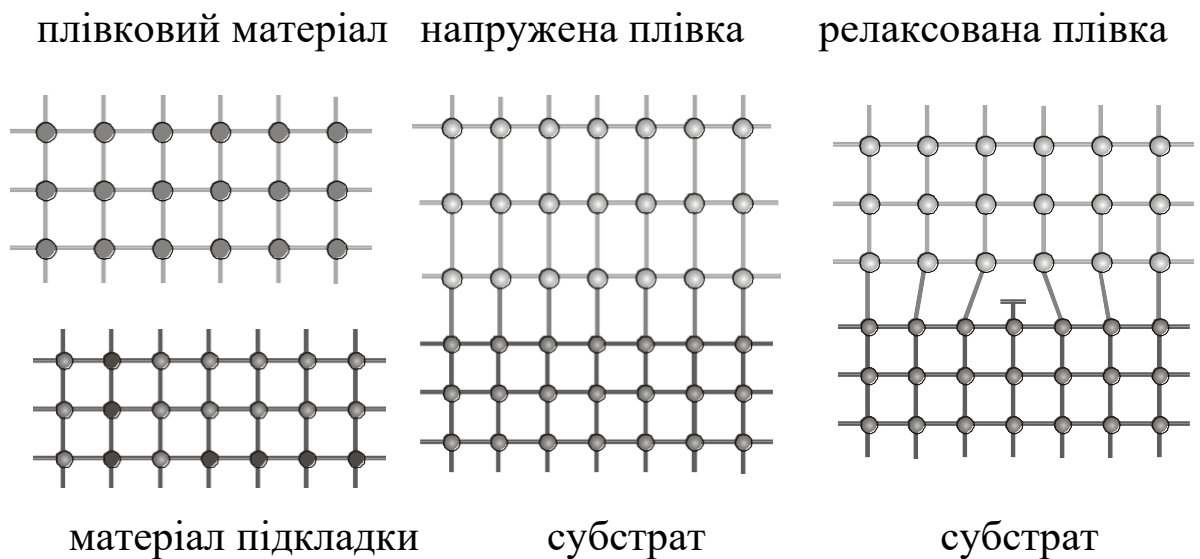


Рис. 2.39. Утворення напруженої та релаксованої надгратки

Після досягнення деякої критичної товщини накопичені напруження релаксують через утворення дислокацій невідповідності, вивільняючи таким чином накопичену в напруженому стані енергію та знижуючи повну енергію системи. Кристалічна решітка матеріалу, що наноситься, набуває свого природного вигляду, і при подальшому надходженні матеріалу на підкладку плівка зростає з уже відрелаксованою решіткою. Критична товщина плівки залежить від величини неузгодженості постійних решіток і параметрів еластичності матеріалу плівки та підкладки при температурі осадження. В принципі, не перевищуючи критичної товщини, можна сформувати напружену надрешітку з будь-якого напівпровідника на підкладці з тим самим типом кристалічної ґратки.

Для отримання надграток використовують технології епітаксійного осадження наноплівки.

2.15. Нанопористі матеріали

Нанопористі матеріали мають структуру, що характеризується наявністю нанопор. Серед них найбільшого поширення набули нанопористі мембрани, що являють собою тонкі плівки, пронизані каналами нанометрових розмірів, а також об'ємні зразки матеріалів, у яких такі канали утворюють тривимірну мережу по усьому об'єму зразків.

Особливість структури нанопористих матеріалів полягає в тому, що в них, завдяки високій концентрації нанопор, може формуватися каркасна структура, утворена прошарками нанометрової товщини. При цьому об'єм пор виявляється порівнянним з об'ємом, зайнятим каркасом.

Найбільш відомими об'ємними нанопористими матеріалами є цеоліти, нанопористий кремній та нанопористий оксид алюмінію.

Цеоліти – це природні або синтетичні кристалічні алюмосилікати лужних або лужноземельних металів.

Нанопористий кремній та нанопористий оксид алюмінію подібно до цеолітів характеризуються сильно розвиненою системою нанопор. Водночас кожен із цих матеріалів має свої відмінні риси.

Так, нанопористий кремній, будучи напівпровідником, виявляє значні люмінесцентні властивості, що робить його перспективним для застосування в світловипромінюючих пристроях, а нанопористий оксид алюмінію, завдяки регулярної структури використовується для формування елементів наносистем.

2.15.1. Нанопористі мембрани

Нанопористі мембрани є пористими плівками, що пронизані найдрібнішими каналами, розмір яких зазвичай не перевищує 10 нм.

Найважливішою властивістю таких мембран є напівпроникність, завдяки чому вони ефективно використовуються для поділу рідких та/або газових сумішей, компоненти яких мають різну проникність.

Застосування мембран у техніці запозичене у живої природи. Клітини рослинних і тваринних організмів обмежені мембраною, товщина якої не перевищує 10 нм, тобто у тисячі разів менше за розмір самої клітини. Специфічна будова мембран дозволяє регулювати обмін речовин: впускати в клітину речовини, необхідні для життєдіяльності, і випускати з клітини речовини, що підлягають видаленню, забезпечуючи цим самим внутрішньоклітинний обмін за рахунок вибіркової проникності мембран.

Одним з ефективних процесів поділу двох розчинів різної концентрації або розчину та чистого розчинника за допомогою напівпроникних мембран є осмос, при якому виникає потік розчинника від меншої концентрації до більшої, що призводить до вирівнювання концентрації. Внаслідок переміщення рідини через мембрану створюється осмотичний тиск – такий надлишковий тиск над розчином, при досягненні якого подальше перенесення рідини припиняється.

Найбільш поширеним напрямком застосування мембранних процесів є роздільне очищення рідини, що здійснюється шляхом зворотного осмосу, коли мембранний поділ відбувається під тиском, який перевищує осмотичний тиск. Для здійснення зворотного осмосу використовуються мембрани з розмірами пор менше 1 нм.

Для інтенсифікації процесу очищення за допомогою мембран застосовують також електродіаліз, коли спільним впливом зовнішнього тиску та електричного поля забезпечується більш повне видалення домішок з рідкого дисперсійного середовища.

Мембранні технології набагато ефективніші за інші технології і потребують менших енергетичних витрат для здійснення аналогічних процесів. Наприклад, мембрани у зворотному осмосі та ультрафільтрації порівняно з іншими методами, такими як випаровування, заморожування або дистиляція, дозволяють

проводити зневоднення та концентрування продукту, звільнятися від домішок, виділяти необхідні речовини та очищати розчини.

За допомогою мембран можна вилучити речовини з розчинів, розділити їх між собою, у тому числі й такі, які неможливо або важко розділити іншими способами (наприклад, рідкоземельні елементи). Мембранна технологія дає можливість отримати необхідні речовини зі стічних вод (наприклад, бор).

Як матеріали для мембран досить часто використовують полімери: поліуретан, полівініловий спирт, полівінілкарбонат, поліамід, поліетилен, складні ефіри целюлози та ін.

Широке поширення знаходять мембрани особливого типу – так звані ядерні фільтри, які отримують з використанням ядерної технології. Такі мембрани мають калібровані розміри пор, що формуються важкими іонами, які проходять крізь плівку опромінюваної речовини (слюда, скло, полімер) та утворюють канали розмірами від 0,1 до 5 нм (залежно від товщини плівки). За допомогою ядерних фільтрів можна одержувати надчисті речовини.

Високою ефективністю відрізняються мембрани на основі кераміки, зокрема, оксиду алюмінію Al_2O_3 завдяки їх високій хімічній стійкості та термостабільності.

Нанопористі мембрани можна ефективно застосовувати для підвищення надійності імунної системи живого організму. При цьому мембрани з порами у 10 нм захищають імуногенні структури, наприклад, клітини, що виробляють інсулін, від контакту з великими за розмірами молекулами речовин, що знаходяться у зовнішньому середовищі та здатних здійснювати руйнівну дію на імунну систему. У той же час мембрани забезпечують вільну дифузію малих за розмірами молекул кисню та поживних речовин (глюкози, протеїнів) у клітини та молекул інсуліну із клітин.

2.15.2. Цеоліти

Термін «цеоліт» (у перекладі з грецької «киплячий камінь») був запропонований Ф. Кронштедтом, який в 1756 році виявив, що

мінерал стильбіта (сімейство гідратованих силікатів алюмінію) при нагріванні спучується, тобто збільшується в об'ємі із виділенням води.

Надалі виявилось, що такою ж властивістю виділяти і, відповідно, поглинати воду володіють й інші мінерали цього сімейства: клиноптілоліт, морденіт, фожазит, шабазит. Слід зазначити, що подібною здатністю до поглинання та виділення води володіють кристалогідрати, до яких відносяться кристали ряду сполук, що містять молекули води, які утримуються в кристалах за рахунок хімічних зв'язків.

На відміну від кристалогідратів цеоліти поглинають і виділяють не тільки воду, але й інші речовини, причому, без зміни кристалічної структури. Поглинальна здатність цеолітів обумовлена адсорбцією – концентруванням речовини з газової фази на поверхні твердого тіла (адсорбенту) або в об'ємі утворених його структурою пор. Зазвичай поглинальна здатність природних цеолітів невелика, але досягає високих значень у синтетичних цеолітів.

Цеоліти являють собою кристалічні алюмосилікати лужних або лужноземельних металів (відповідно Na, K... або Ca, Md, Sr, Ba...). Структура цеолітів характеризується наявністю сильно розвиненої мережі пор (порових каналів), що призводять до формування великої внутрішньої поверхні, площа якої в десятки тисяч разів перевищує площу зовнішньої поверхні. Пори (порові канали) мають молекулярні розміри, тому цеоліти можна розглядати як особливі молекулярні сита. Діаметр пор становить близько 0,26 нм, що збігається з розмірами молекули води. Слід зазначити, що на відміну від звичайних побутових або лабораторних сит, в цеолітах присутня тривимірна система пір. Завдяки своїй унікальній нанопористій структурі цеоліти виявляють високі адсорбційні та каталітичні властивості. Через це вони ефективні при використанні в якості адсорбентів і каталізаторів.

Цеоліти здатні здійснювати адсорбцію у значних кількостях і при малих парціальних тисках. Наприклад, з газової фази, парціальний тиск пари води в якій становить лише 10 мм рт. ст., за

температури 100 °С можна отримати до 14,5 г води на 100 г цеоліту, в той час як на силікагелі (аморфний оксид кремнію) адсорбція води практично не відбувається.

На рис. 2.40 наведена схема проходження молекул води через структуру цеоліту содаліту. З рисунка видно, що об'єм цеоліту пронизаний каналами, діаметр вхідних отворів яких становить 0,26 нм, що збігається із розмірами молекули води. Важливо відзначити, що на відміну від звичайних побутових або лабораторних сит, у цеолітах є тривимірна система отворів та каналів. Крім того, цеоліти здатні здійснювати адсорбцію у значних кількостях та при малих парціальних тисках.

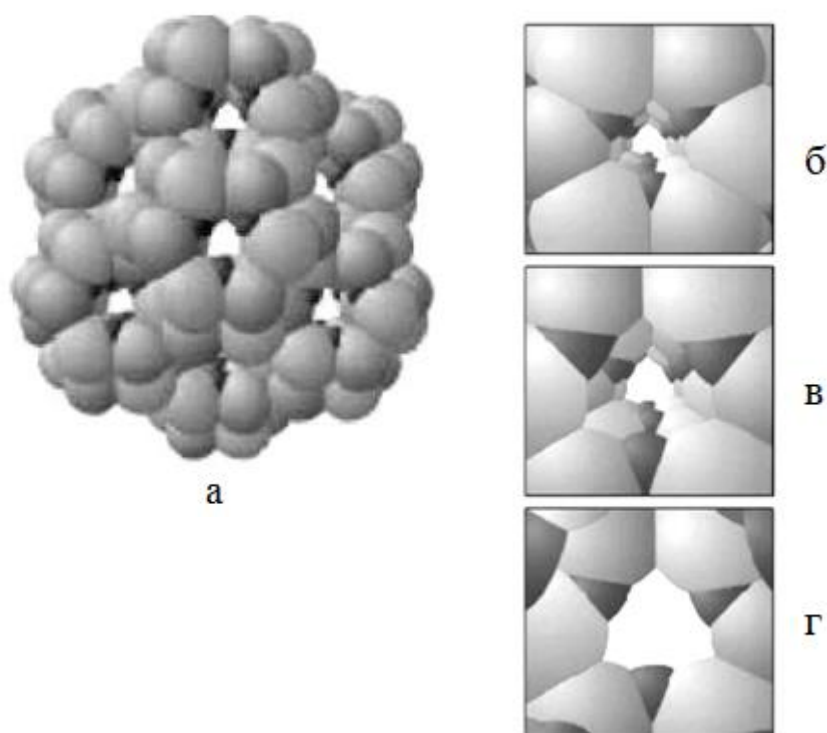


Рис. 2.40. Схема проходження молекул води через структуру цеоліту содаліту

а – загальний вигляд моделі, б – біля отвору пори, в – у середині каналу, г – у виходу з пори.

Атоми Si та Al (іонні радіуси 0,039 і 0,057 нм), екрановані атомами О (світлого кольору) та Na (темного кольору) (іонні радіуси 0,139 та 0,098 нм), і тому не видно

Атоми Al і Si, що входять до структури вихідних цеолітів, можуть бути заміщені відповідно на атоми B, Ga або Ge, P, що дозволяє створювати цеолітоподібні композиції різного складу, які володіють властивостями цеолітів.

Основним структурним елементом цеолітів зазначених типів є майже правильний тетраедр, у якому кут зв'язку O–T–O (де T – атоми Al і Si) трохи ($\pm 2...3^\circ$) відрізняється від тетраедричного ($109^\circ 28'$). Сполучення тетраедрів за допомогою атомів кисню призводить до утворення різних вторинних структур: кілець (з 4, 5, 6, 8, 10, 12 T-атомів), призм і більш складних багатогранників.

Цеоліти різних типів характеризуються різними розмірами пор: 0,3...0,45 нм – для алюмосилікату натрію, 0,55 нм – для пентасилів, 0,75 нм для фожазитів, більше 0,8 нм – для морденітів.

Співвідношення Si/Al у складі кристалічної структури в залежності від типу кристалічної ґратки та умов синтезу може змінюватися у досить широких межах. Так, можна отримати цеоліт типу пентасил (силікаліт), що містить практично лише атоми кремнію. Щодо алюмінію, то для нього існує верхня межа. Тому в цеолітах типу алюмосилікату натрію співвідношення Si/Al не може бути менше 1, у той час як у цеолітах типу фожазит ця величина коливається в межах 1,3...1,5.

Структура цеолітів справляє вирішальний вплив на їх адсорбційну здатність. Зазвичай зовнішня поверхня невеликої за розмірами гранули адсорбенту становить частки квадратного сантиметра, у той час як внутрішня поверхня завдяки сильно розвиненій системі пор може становити сотні квадратних метрів на 1 г адсорбенту. Ажурність структури цеолітів створює великий адсорбційний об'єм, а його геометрія визначає молекулярно-ситові властивості. Більше того, наявність катіонів, що відіграють роль своєрідних акцепторних центрів, обумовлює сильну взаємодію адсорбованих молекул з адсорбентом. Причому цеоліти здатні селективно вилучати різні іони з розчинів та забезпечувати їх концентрування. Ці якості визначають широке використання цеолітів як іонообмінників.

Через особливі властивості цеолітів, таких, як здатність до зворотної адсорбції, наявність пор з вхідними отворами певних розмірів, велика величина внутрішньої поверхні, їх перспективно використовувати у таких основних напрямках, як: розподіл речовин залежно від розмірів молекул; поділ речовин залежно від полярності молекул; розподіл речовин за допомогою іонообмінного механізму. При цьому до числа можливих областей їх застосування відносяться: сушіння газу або рідини; очищення газу чи рідини; поділ сумішей вуглеводнів різної будови; осушення повітря; пом'якшення водних потоків від катіонів важких металів та поглинання радіонуклідів в атомній енергетиці.

2.15.3. Пористий кремній

Пористий кремній має унікальні властивості, які визначаються щільною мережею нанорозмірних пор у кристалічній матриці та розвиненою внутрішньою поверхнею цих пор. Пори утворюються при електрохімічному травленні кремнієвої пластини в електролітах на основі плавикової кислоти HF.

Залежно від характерного розміру пір d згідно з міжнародною класифікацією пористий кремній прийнято поділяти на макропористий ($d > 50$ нм), мезопористий ($2 < d < 50$ нм) та нанопористий ($d < 2$ нм). Основним параметром будь-якого пористого матеріалу є показник пористості. Він визначає, яка частка обсягу матеріалу зайнята порами. Для пористого кремнію значення пористості можуть бути у надзвичайно широкому інтервалі – від 5 до 95%. Коли об'єм, що займається порами, невеликий (менше 5%), властивості такого матеріалу близькі до властивостей кристалічного кремнію. При високих показниках пористості картина суттєво змінюється, і такий пористий кремній виявляє нові властивості, багато з яких є унікальними.

Характерною рисою пористого кремнію є велика сумарна площа внутрішньої поверхні. Залежно від величини пористості та геометрії пор вона може становити для макропористого кремнію від

10 до $100 \text{ м}^2/\text{см}^3$, для мезопористого – від 100 до $300 \text{ м}^2/\text{см}^3$ та для нанопористого від 300 до $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$.

Кремній є одним з небагатьох матеріалів напівпровідникової електроніки, в якому можливе формування пор. Пори вдається створити і в інших напівпровідниках, а саме в SiC, SiGe, GaAs, GaP, InP. Однак яскравого прояву в них таких, як у пористому кремнії, наноструктурних ефектів виявити не вдалося.

Властивості пористого шару, такі, як пористість, товщина, розмір та структура пор, залежать від властивостей кремнію та умов електрохімічної обробки.

Найбільш значущими факторами є: тип провідності, питомий опір і кристалографічна орієнтація кремнію, а також концентрація HF в електроліті, рН електроліту та наявність в ньому інших сполук, температура, густина анодного струму, освітленість оброблюваної поверхні, перемішування електроліту та тривалість обробки.

Оптимальне управління процесом формування пористого шару та відтворюваність характеристик від процесу до процесу вимагають ретельного контролю за цими факторами.

Шар пористого кремнію може мати один із двох принципових типів структури.

В одному з них канали пір мають більш-менш упорядковану деревоподібну структуру, що проростає від поверхні в об'єм. Такі пори зазвичай формуються в монокристалічному кремнії з n-типом провідності.

Інший тип структури пористого шару характеризується хаотичним розташуванням пір, які перетинаються, що типово для пористих шарів в p-типу монокристалічного кремнію. Крім того, у сильнолегованому кремнії (питомий опір матеріалу нижче $0,05 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) обох типів провідності пори являють собою канали діаметром порядку 10 нм , що йдуть практично перпендикулярно до поверхні. В них пористість може досягати 60% . У слаболегованому кремнії ситуація дещо інша. Пористий шар, сформований в p-кремнії та в n-кремнії при підсвічуванні, складається з мережі хаотично розташованих пор діаметром $2...4 \text{ нм}$. Пори в кремнії,

протравленому в темряві, виглядають як паралельно розташовані циліндри. Пористість таких шарів зазвичай нижче 10%.

Вплив кристалографічної орієнтації проявляється тільки в монокристалічному кремнії з n-типом провідності, в якому пори зростають вздовж головних кристалографічних напрямів. В інших випадках пористі шари, сформовані в аморфному, полікристалічному і монокристалічному кремнії з одним і тим же типом провідності і однаковою концентрацією основних носіїв заряду, мають однакові властивості.

Пористість збільшується зі збільшенням густини струму від 10 до 200 мА/см².

Підвищення концентрації HF в електроліті знижує пористість. Товщина пористого шару – від десятків нанометрів до десятків мікрометрів, лінійно залежить від тривалості анодної обробки.

Пористий кремній, залежно від умов його отримання, характеризується широким інтервалом значень питомого опору – від 10^{-2} до 10^{11} Ом · см. Теплопровідність високопористого кремнію при 300 К приблизно дорівнює 10 Вт/(м·К), що більше, ніж на порядок нижче, ніж у монокристалічного кремнію.

Оптичні властивості пористого кремнію суттєво відрізняються від таких для об'ємного матеріалу. Зокрема, край спектру поглинання пористого шару, відокремленого від підкладки, залежно від пористості зміщений у короткохвильову область спектра приблизно на 100-500 меВ.

Інтерес до пористого кремнію зріс з 1990 року, коли у ньому було виявлено фотолюмінесценцію з високим квантовим виходом.

Люмінесценція – це процес поглинання енергії речовиною з подальшим її перевипромінюванням у видимому (або близькому до видимого) діапазоні спектра. Якщо перевипромінювання відбувається за час менше 10^{-8} с – процес називається флюоресценцією, а якщо спостерігається затримка перевипромінювання – фосфоресценцією.

Звичайний (не пористий) кремній має досить слабку флюоресценцію в діапазоні від 0,96 до 1,20 еВ, яка визначається

шириною забороненої зони, що становить 1,125 eV при кімнатній температурі. Причиною такої флюоресценції у кремнії є перехід електронів із зони провідності у валентну зону.

Пористий кремній демонструє сильну люмінесценцію, індуковану світлом, з енергією фотонів більше 1,4 eV при кімнатній температурі (300 K). Досягнута на даний час ефективність фотолюмінесценції становить 23%. Довжиною хвилі випромінювання можна керувати, змінюючи умови анодування. Виявилось можливим отримувати червоний, зелений та синій кольори. Такі властивості фотоактивного пористого кремнію дозволяють використовувати його для створення кольорових дисплеїв та інших світловипромінюючих приладів.

Передбачається, що механізм люмінесценції пористого кремнію пов'язаний з тим, що його вихідна монолітна структура завдяки формуванню сильно розвиненої щільної сітки пір перетворюється на ансамбль кристалічних наноструктур типу квантових дротів і квантових точок.

Слід зазначити, що кремній є одним із небагатьох матеріалів напівпровідникової електроніки, в якому можливе формування пір. Пори в принципі вдається створити і в інших напівпровідниках, а саме в SiC, SiGe, GaAs, GaP, InP, проте яскравого прояву в них наноструктурних ефектів таких, як у пористому кремнії, виявити не вдалося.

2.15.4. Пористий оксид алюмінію

Пористий анодний оксид алюмінію має унікальну структуру, яка дозволяє виготовляти стовпчикові, ниткоподібні, точкові, конусоподібні та інші елементи з нанометровими розмірами, які неможливо отримати та відтворити відомими методами мікрообробки, зокрема, літографії.

Особливостями структури пористого оксиду алюмінію є:

– можливість формування пор з діаметром у діапазоні від субмікронного до нанометрового;

- вертикальне розташування пір на майже однаковій відстані одна від одної;
- висока відтворюваність геометричних параметрів структури на зразках великої площі;
- можливість управління геометричними розмірами пор та комірок пористого оксиду шляхом зміни складу електроліту та режимів електрохімічної обробки.

Пористий оксид алюмінію із регулярною структурою використовують для формування металевих та напівпровідникових наноточок та нанонитей.

Мережа комірок правильної гексагональної форми з керованим розміром, яка виникає в результаті ефекту самоорганізації і подальшої електрохімічної обробки, може бути використана як маски при виготовленні різноманітних наноструктур. Ці структури становлять інтерес при розробці функціональних шарів для пристроїв оптоелектроніки, сенсорики, наноелектроніки, при виготовленні фільтрів, мембран, емісійних приладів. Як приклад можна навести створення матриць емісійних катодів для широкоформатних індикаторів.

2.16. Наноаерогелі

Аерогелі – це пористі твердотільні матеріали, структура яких являє собою жорсткий каркас з великим об'ємом внутрішніх пір, який у десятки разів перевищує об'єм, зайнятий каркасом, тобто. самим матеріалом. Відомі аерогелі на основі Li_2O , B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Cu_2O , ZrO_2 .

Наноаерогелі, як і нанопористі матеріали, мають каркасну структуру, утворену прошарками нанометрової товщини. Однак у наноаерогелях об'єм пор набагато більше об'єму, зайнятого каркасом. Таким чином, вони утворюють переважно порожнисту конструкцію.

Аерогелі складаються з фрактальних агрегатів, які утворюються в процесі фрактального зростання окремих частинок

Фракталами називають такі об'єкти, які характеризуються розрідженою структурою. Вони містять однакові структурні елементи, що повторюються на різних рівнях, і зовні нагадують сніжинки. У процесі утворення аерогелів фрактали в міру розростання стикаються один з одним і зростаються, формуючи твердий каркас. Зі зростанням фрактальних агрегатів в об'ємі аерогелю виникають додаткові порожнечі і зменшується об'єм, зайнятий речовиною.

Наноаерогелі містять каркасні прошарки нанометрової товщини. Серед них найбільшого поширення набув наноаерогель SiO_2 .

Питома площа внутрішньої поверхні аерогелю S виражається через радіус частинок r_0 :

$$S = \frac{3}{\rho_0 \cdot r_0}$$

де ρ_0 – густина матеріалу аерогелю.

Звідси для наноаерогелю SiO_2 ($\rho_0 \sim 2,2 \text{ г/см}^3$) при $r_0 = 2 \text{ нм}$ маємо $S = 700 \text{ м}^2/\text{г}$ (насправді $S = 300 \dots 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ для більшості реальних аерогелів). Радіус наночастинок SiO_2 знаходиться в межах від 4 до 10 нм, а максимальний розмір нанопор становить 35...120 нм. При нагріванні наноаерогелю SiO_2 до 1073К його структура практично не змінюється. Подальше підвищення температури до 1500К призводить до укрупнення частинок від 4 до 20 нм, збільшення густини від 0,14 до 1,4 г/см^3 та зменшення питомої площі поверхні від 740 до 36 $\text{м}^2/\text{г}$. Завдяки сильно розвиненій пористій структурі наноаерогелі можна ефективно використовувати для зберігання різних речовин.

Із зменшенням густини аерогелю його характеристики міцності знижуються, оскільки скорочується кількість зв'язків у аерогелі, що створюють опір зовнішньому впливу.

Швидкість звуку в аерогелях значно нижче, ніж у твердих тілах та рідинах, і навіть нижче, ніж у газах, тому аерогелі можуть знайти ефективне застосування у акустичних лініях затримки.

Аерогелі мають малу теплопровідність. Так, для наноаерогелю SiO_2 в інтервалі температур від 273 до 373К коефіцієнт теплопровідності складає 10...20 мВт/м²·К (для порівняння, теплопровідність повітря при 300К становить 26 мВт/м²·К). Високі звуко- та теплоізоляційні характеристики аерогелі роблять їх перспективним конструкційним матеріалом.

Наноаерогелі мають хороші емісійні властивості. Так, при бомбардуванні електронами з енергією кілька сотень електрон-вольт в пористих плівках Al_2O_3 виникає вторинний емісійний струм, який у 1000 разів перевищує струм первинних електронів. Ефект вторинної електронної емісії виникає в результаті лавинного розмноження електронів у шарах пористого діелектрика під дією електричного поля позитивних зарядів, накопичених на поверхні пор діелектрика. Заряджена частка в стінках пори утворює електрони іонізації, частина яких, потрапивши в пори, прискорюється під дією електричного поля і, набуваючи додаткової енергії, вибиває зі стін пор нові електрони. Так повторюється у всіх поколіннях вторинних електронів, внаслідок чого вони всередині діелектричного шару розмножуються лавиноподібно. Завдяки високим емісійним властивостям наноаерогелі служать для створення детекторів електронного та ядерного випромінювання та багатозарядних іонів, є перспективним матеріалом для електронної техніки.

2.17. Наноплівки і нанодроти

До наноплівок (нанопокриттів) відносяться двомірні зразки наноматеріалів, які характеризуються нанорозмірною товщиною.

До нанодротів (наностержнів, нановолокон, нанонитів) відносяться одновірні зразки наноматеріалів, які характеризуються нанорозмірним діаметром.

І наноплівки, і нанодроти можуть бути подібними за будовою до об'ємних зразків наноструктурних матеріалів, зокрема, їм може бути притаманна нанокристалічна або нанокомпозиційна структура. Разом з тим і наноплівки через їх нанорозмірну товщину, і нанодроти

через їх нанорозмірний діаметр можуть значно відрізнятися від об'ємних зразків за властивостями.

Існують різноманітні технології отримання наноплівки, які аналогічні традиційним тонкоплівковим технологіям. Серед них найбільшого поширення набули технології осадження речовини на підкладку з парогазової фази або плазми, а також розчинів. Крім того, використовуються технології обробки поверхні, що базуються на таких процесах, як азотування та гідрування, обробка атомами бору або титану тощо.

В технологіях осадження речовини на підкладку з парогазової фази або плазми товщина і структура плівки можуть регулюватися за рахунок зміни параметрів потоку атомів, що осаджуються. Різновидом цих технологій є іонно-стимульоване осадження, коли окрім пучка атомів або молекул, для створення матеріалу плівки, використовується пучок високоенергетичних іонів або лазерне випромінювання для активації поверхні. При цьому виникає додаткова можливість варіювати товщину та структуру плівки за рахунок зміни стану поверхні підкладки

Наноплівки та нанодропи різних типів можуть мати ті чи інші відмінні риси технологій свого отримання. В даний час найбільшого поширення набули напівпровідникові наноплівки та нанодропи, що знаходять різноманітні застосування в електронній техніці, а також магнітні наноплівки та нанодропи, що використовуються для створення пристроїв магнітного запису

Дуже перспективними є алмазоподібні та керамічні наноплівки, що служать як захисні покриття робочих поверхонь виробів, які працюють у складних умовах навантаження.

Серед різних типів нанодротів виділяються металеві нанодропи, що володіють специфічними електропровідними властивостями. Великий практичний інтерес представляють засновані на процесах епітаксії технології формування елементарних наноструктур типу квантових плівок, квантових дротів та квантових точок.

2.18. Наносуспензії, наноемульсії і наноаерозолі

Наносуспензії, наноемульсії та наноаерозолі – це нанодисперсні системи, що відрізняються агрегатним станом дисперсних фаз та дисперсійних середовищ, що утворюють ці системи.

У наносуспензіях дисперсною фазою є нанорозмірні частинки твердої речовини, а дисперсійним середовищем – рідина. Тобто, наносуспензії – це суспензії нанопорошків у рідинах. Наносуспензії з розмірами частинок менше 100 нм також називаються колоїдними розчинами або золями. Дисперсна фаза наносуспензій, крім твердих наночастинок, може складатися з міцел.

Хаотичний тепловий рух молекул дисперсійного середовища визначає особливий характер прояву молекулярно-кінетичних властивостей наносуспензій. Наночастинки постійно зазнають ударів молекул дисперсійного середовища, причому частота ударів з різних сторін постійно змінюється, що є причиною броунівського руху наночастинок. В свою чергу, результатом броунівського руху наночастинок є дифузія, що веде до вирівнювання їх концентрації в об'ємі рідини.

У наноемульсіях дисперсна фаза та дисперсійне середовище є взаємно нерозчинними або погано розчинними рідинами, причому дисперсна фаза утворена нанорозмірними крапельками.

У наноаерозолях дисперсною фазою є нанорозмірні частинки твердої речовини або нанорозмірні краплі рідини, а дисперсійним середовищем – газ.

Наносуспензії, наноемульсії та наноаерозолі характеризуються седиментаційною та агрегативною стійкістю.

Седиментаційна стійкість – це здатність зберігати постійним у часі розподіл наночастинок (нанокрапель) по об'єму дисперсійного середовища, тобто. це здатність протистояти дії сил тяжіння, які прагнуть викликати осадження наночастинок (нанокрапель). Зазвичай наносуспензії, наноаерозолі і наноемульсії мають дуже високу седиментаційну стійкість.

Агрегативна стійкість – це здатність зберігати незмінною в часі ступінь дисперсності, тобто. розміри наночастинок (нанокрапель) та їх індивідуальність. У разі порушення агрегативної стійкості відбувається утворення більш крупних агрегатів з наночастинок внаслідок їх злипання (коагуляції) або з нанокрапель внаслідок їх злиття (коалесценції)

Порушення агрегативної стійкості наносуспензії призводить до втрати їх седиментаційної стійкості, так як наночастинки, збільшуючись в розмірах, виявляють меншу активність у броунівському русі. Для підвищення агрегативної стійкості в наносуспензії вводять високомолекулярні речовини, які утворюють на поверхні наночастинок адсорбційний шар, який перешкоджає їх злипання. Аналогічно, утворення агрегатів з наночастинок або нанокрапель призводить до втрати седиментаційної стійкості наноаерозолей та наноемульсій.

У процесі коагуляції наносуспензії можуть бути структуровані. Розрізняють два види структур, що утворюються: коагуляційні і конденсаційно-кристалізаційні.

Коагуляційні структури характеризуються тиксотропністю, тобто. здатністю після механічного руйнування мимоволі відновлюватися з часом.

Конденсаційно-кристалізаційні структури утворюються в результаті безпосередньої хімічної взаємодії наночастинок та їх зрощення з утворенням жорсткої об'ємної структури. При цьому структура називається конденсаційною, якщо наночастинки аморфні, і кристалізаційною, якщо наночастинки є кристалічними.

Наносуспензії набули значно більшого поширення порівняно з наноемульсіями та наноаерозолями. Серед них особливий практичний інтерес представляють мастильні, магнітні та лікарські наносуспензії.

РОЗДІЛ 3. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ЕЛЕКТРОННІ ЯВИЩА В НАНОСТРУКТУРАХ

3.1. Проблема розмірних ефектів

Існування так званих нанорозмірних ефектів є однією з найважливіших проблем нанотехнології і нанонауки. Сутність цього явища полягає в тому, що для кожної структури або явища характерні деякі мінімальні лінійні розміри, з перевищенням яких ці ефекти перестають проявлятися. Це явище відоме під назвою законів подібності, які полягають в тому, що механічне зменшення геометричних розмірів будь-якого об'єкта в n разів (n - масштабний коефіцієнт) неадекватно змінює різні параметри і характеристики цього об'єкта.

При переході в нанорозмірну область розмірні ефекти набувають особливого значення, так як саме в нанорозмірній області може спостерігатися якісна зміна властивостей матеріалу.

Встановлення впливу розміру частинок на їх хімічну активність – інша ключова проблема нанохімії і нанотехнології. Співмірність розмірів структурних одиниць нанофазного матеріалу з характерним розміром для того чи іншого фізичного явища (дрейфова довжина, розмір домену і т. д.) спричиняє різноманітні розмірні ефекти, а збільшена поверхнева енергія наночастинок призводить до метастабільного стану матеріалів, що знаходяться в ультрадисперсному стані.

Наприклад, для поверхневих структур з нанометровими розмірами напруженості локальних електричних полів наближаються до напруженостей всередині атомних полів ($10^8 \dots 10^9$ В/см), внаслідок чого починають проявлятися ефекти зміни електронно-зонної структури. Можуть змінюватися межатомні відстані і відбуватися перебудова кристалічної структури аж до переходу кристалічної структури в аморфний стан.

У зв'язку з цим розмірні ефекти в хімії можна визначити як явища, що виражаються в якісній зміні хімічних властивостей і

реакційній здатності в залежності від числа атомів або молекул, що містяться в речовині. Зрозумілий на інтуїтивному рівні функціональний зв'язок «склад – властивість» замінюється на незвичний «розмір – властивість» або «число атомів – властивість».

У наночастинках значна кількість атомів знаходиться на поверхні, і зі зменшенням розміру частинок їх частка збільшується. Відповідно, зростає і внесок поверхневих атомів в енергію всієї системи. Звідси виникає ряд термодинамічних наслідків, наприклад залежність температури плавлення наночастинок від їх розміру, а також зміна температури поліморфних перетворень, підвищення розчинності, зсув хімічної рівноваги. Експерименти і теоретичні дослідження термодинаміки малих частинок дозволяють стверджувати, що розмір частинки є активною змінною, що визначає разом з іншими термодинамічними змінними стан системи і її реакційну здатність. Розмір частинки можна розглядати як своєрідний еквівалент температури, і для наномасштабних частинок можливі реакції, в які не вступають речовини, що знаходяться в компактному стані.

Встановлено також, що зміна розміру нанокристалів металу управляє переходом метал – неметалл. Це явище має місце при розмірі частинок діаметром не більше 1...2 нм і теж може відбиватися на реакційній здатності системи. На активність частинок впливають і міжатомні відстані. Для наночастинок можливе протікання таких реакцій, які неможливі для мікро- і макросистем.

Багато властивостей матеріалів, таких як магнітні, оптичні і електричні, є наслідком колективних взаємодій у твердому тілі і не можуть зберігатися при переході від об'ємного макроматеріалу до наноматеріалу. В цьому випадку властивості речовин не можуть бути пояснені тільки збільшенням їх питомої поверхні і зростанням числа поверхневих атомів без урахування квантово-розмірних ефектів.

Прикладами можуть слугувати такі явища, як утворення квантових точок в разі, коли розміри частинок напівпровідника порівнянні з де-бройлевською довжиною хвилі електрона, перехід

ферромагнітних матеріалів в суперпарамагнітний стан. Розмірний ефект проявляється навіть у таких властивостях речовин, як їх каталітична активність або реакційна здатність: зі зменшенням розміру частинок може спостерігатися як різке збільшення, так і зменшення питомої активності, тобто активності, віднесеної до одного атома металу. Як правило, цей ефект особливо яскраво виражений у кластерів.

У звичайних макротілах число атомів на поверхні тіла невелике в порівнянні з їх числом в його об'ємі, тому всі фізичні властивості тіла визначаються фізичними властивостями об'ємного зразка, хоча численними дослідженнями встановлено, що властивості поверхні твердого тіла істотно відрізняються від властивостей об'ємного зразка.

Особливість тонких плівок полягає в тому, що у них об'єм, що займають поверхневі атоми або молекулярні шари, цілком можна порівняти з об'ємом самої плівки. Її можна розглядати як особливу двовимірну систему, властивості якої визначаються виключно властивостями поверхневого шару.

Так, при діаметрі наночастинок приблизно 100 нм на поверхні виявляється близько 10% атомів, а при діаметрі 10 нм вже половина атомів (~ 50%). У такому випадку поняття поверхні і об'єму стають умовними. Дослідження фазового складу нанорозмірних систем показали, що він може відрізнитися від фазового складу цих же речовин, що знаходяться в масивному стані.

Властивості багатьох наноматеріалів стають залежними від способу отримання, що робить проблематичним встановлення основних закономірностей, обумовлених впливом розміру частинок на їх фізико-хімічні властивості.

Відомо, що рух електричних зарядів в провіднику з ідеальною кристалічною решіткою має відбуватися без ефектів розсіювання, тобто в умовах надпровідності. Така ідеальна кристалічна решітка, вільна від домішок і дефектів, є недосяжною абстракцією. Крім того, при температурах, відмінних від абсолютного нуля, в решітці завжди існують теплові коливання, звані фононами. Під дією прикладеного

електричного поля електрон або дірка, що рухаються з дрейфовою швидкістю V , зазнають розсіювання на фононах, домішках і дефектах решітки кожні t секунд на відстані L , що називається середньою довжиною вільного пробігу:

$$V = L \cdot t \quad (2.1)$$

Ефект, що описується цією формулою, називається внутрішньо-зонним розсіюванням, так як носій заряду залишається в результаті розсіювання в тій же енергетичній зоні (у валентній – в разі дірок, в зоні провідності – для електронів). Значення середньої довжини вільного пробігу сильно залежить від вмісту домішок, і в звичайних металах воно лежить в діапазоні одиниць, максимум десятків, нанометрів. У дуже чистих зразках L , звичайно, буде набагато більше. Чим чистішим і більш структурованим є зразок, тим більша довжина вільного пробігу. Опір полікристалічного провідника або напівпровідника, що складається з мікрокристалів з розмірами, що набагато перевищують довжину вільного пробігу, схожий на опір ланцюга з'єднаних між собою резисторів, але коли розміри мікрокристалів наближаються або стають менше довжини вільного пробігу, опір переважно визначається розсіюванням на границях зерен і визначається зовсім іншими законами.

Труднощі вивчення розмірних ефектів в наноматеріалах обумовлені різноманітним впливом різних факторів на властивості наноматеріалів. Крім розміру кристалітів, значний вплив здійснюють склад і розподіл основних компонентів і домішок, пористість, вміст дефектів і наявність залишкових напружень, присутність нерівноважних і аморфних фаз та ін. Слід також розрізняти розмірні ефекти на поверхнях розділу і в об'ємі нанокристалітів. З'ясування природи розмірних ефектів – одна з найважливіших проблем матеріалознавства наноструктурних об'єктів.

3.2. Розмірні ефекти як специфічна особливість наноструктур

Нанорозмірний інтервал будови матерії має свої особливості, оскільки на цьому рівні речовина має інші властивості, не властиві їй у макросвіті. Відбувається це тому, що при зменшенні розміру частинок частка атомів, розташованих на поверхні збільшується.

Вся сукупність поверхневих явищ – поверхневий натяг, капілярні явища, змочування та деякі інші – обумовлена тим, що сили взаємодії між частинками, з яких утворене тіло, не скомпенсовані на його поверхні. А отже, властивості «поверхневих» атомів відрізняються від властивостей атомів в об'ємі.

Оскільки у наноб'єктів кількість поверхневих атомів різко збільшується, то їх внесок у властивості цих об'єктів стає визначальним, зростаючи з подальшим зменшенням розмірів об'єкта. Саме це і є однією з причин прояву нових властивостей на нанорівні.

Для будь-якої речовини існує деякий критичний розмір R^* , нижче якого властивості починають залежати від розміру R .

Розмірні ефекти – один з найбільш яскравих та суттєвих проявів специфіки властивостей та поведінки наноструктур. До них так або інакше може бути зведена більшість особливостей наномасштабних систем.

Під розмірними ефектами розуміють значні зміни фізико-хімічних характеристик об'єкта при його незмінному хімічному складі в результаті варіювання одного або відразу декількох визначальних його параметрів, а саме:

- зовнішніх розмірів;
- розмірів морфологічних структурних одиниць;
- форми і розмірності.

Причини змін властивостей наноматеріалів полягають у наступному.

При $R \leq R^*$ доля вкладу поверхневих атомів у властивості об'єкту стає істотною та продовжує зростати з подальшим зменшенням R .

В такому випадку говорять, що при $R \leq R^*$ в одному напрямку в зразку спостерігається квантово-розмірний ефект в одному вимірі. А сам зразок називається **квантовою площиною** або **квантовою ямою**.

Якщо в деякому зразку $R \leq R^*$ у двох вимірах, то його називають **одновимірним квантовим об'єктом**, **квантовою ниткою** або **квантовим дротом**.

У нуль-мірних об'єктів, або **квантових точок**, $R \leq R^*$ у всіх трьох вимірах.

З визначення розмірного ефекту випливає, що крім зовнішніх розмірів наноб'єктів, в якості характерного розміру R^* для макроскопічних тіл можуть виступати і внутрішні розміри структури, розміри її морфологічних елементів, зерен, субзерен, окремих фаз в багатофазних системах, в нанопористих середовищах – діаметр каналів і пор (рис. 3.1).

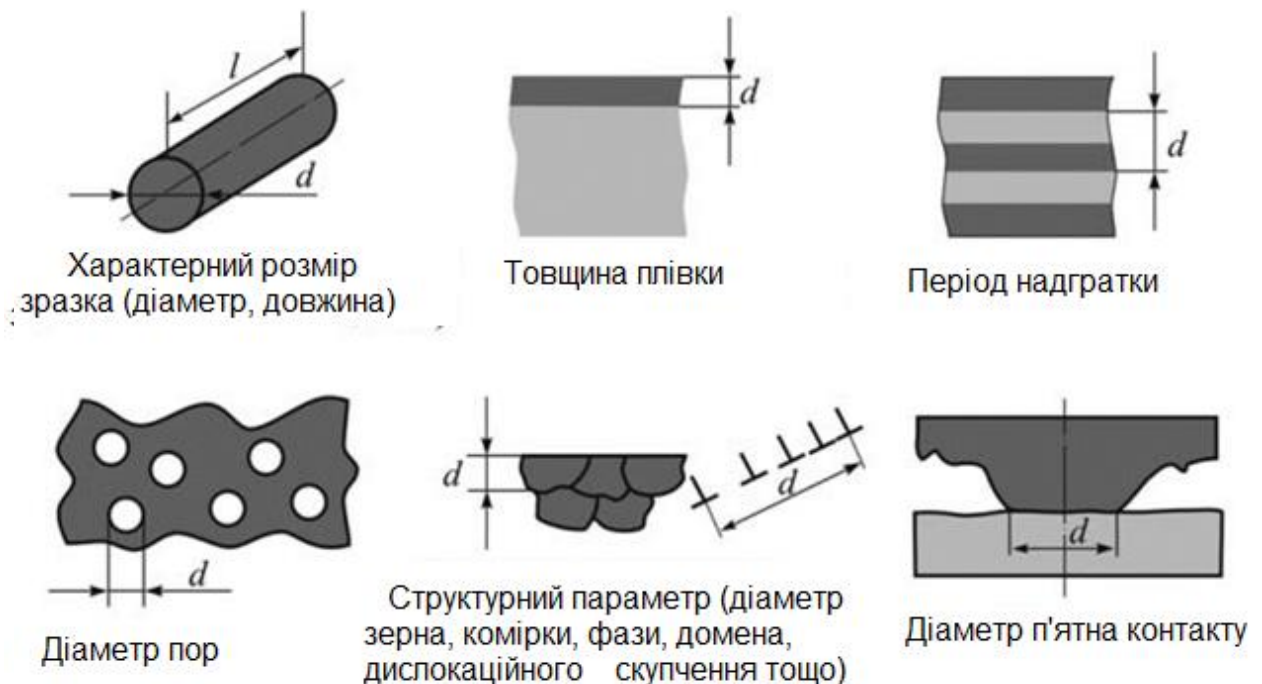


Рис. 3.1. Приклади виконання різними параметрами системи ролі характерного розміру

Для нанотехнологій розмірні ефекти представляють принциповий інтерес, оскільки дозволяють отримувати з традиційної сировини матеріали і пристрої з покращеними або унікальними характеристиками.

Слід зазначити, що критичний розмір R^* не є постійною величиною для різних матеріалів.

Розмірні ефекти можуть мати різну природу і спостерігатися для різних властивостей одного і того ж матеріалу в різних інтервалах визначальних розмірів R^* . Навіть для одного матеріалу він може істотно відрізнятися в залежності від того, яку з властивостей досліджують в експерименті.

Іншими словами, слід зважати на те, яка з критичних розмірних характеристик фізичних явищ визначає дану властивість: вільний пробіг електронів фононів, довжина хвилі де Бройля, довжина дифузії, глибина проникнення зовнішнього електромагнітного поля або акустичних хвиль тощо.

Так, в хімії і каталізі розмірні ефекти проявляються в діапазоні $R^* = 1 \dots 10$ нм, в фотоніці і електроніці – при $R^* = 1 \dots 100$ нм, а в механіці матеріалів і магнетизмі – при $R^* = 1 \dots 1000$ нм.

Розмірні ефекти проявляються в наномасштабі практично в усіх властивостях матеріалів. Виявляється, що при всьому різноманітті явищ, що відбуваються в органічних і неорганічних матеріалах, в живій і неживій природі, значення R^* знаходиться в інтервалі $1 \dots 100$ нм.

Таким чином, нанооб'єкт – це об'єкт, у якого $R \leq R^*$ щонайменше в одному вимірі. А отже, класифікувати нанооб'єкти логічно за ступенем зниження розмірності D : $3D$ – об'ємні нанооб'єкти, $2D$ – квантові площини, $1D$ – квантові нитки, $0D$ – квантові точки.

З традиційної точки зору наявність розмірного ефекту в матеріалі є незвичною, оскільки прийнято вважати, що при зміні розмірів в широкому діапазоні властивості і характеристики матеріалів, які називаються інтенсивними, залишаються незмінними.

Характер зміни властивостей при переході до нанодіапазону також може бути різним – з максимумом характеристики, з насиченням, з осцилюючими характером тощо (рис. 4.1 з розд.1).

Природа і закономірності розмірних ефектів дуже різноманітні. Вони можуть мати різні причини. Кожна з них призводить до специфічних змін властивостей речовини в певних просторових масштабах.

Тому для кожного виду взаємодій важливо знати, як змінюються властивості матеріалу зі зміною з його розмірів. На даний час звичайні уявлення хімії, що містять залежності склад-властивості, структура-функція, доповнюються поняттями розміру і самоорганізації, що призводить до появи нових фактів і закономірностей.

3.3. Фізичні причини специфіки наноматеріалів

Властивості матеріалів суттєво залежать від розмірів їх структурних елементів.

Особливості структури наноматеріалів зумовлюють специфіку прояву розмірних ефектів, а, отже, і зміни властивостей наноматеріалів. Найбільш сильні зміни властивостей наноматеріалів і наночастинок відбуваються в діапазоні розмірів кристалітів близько 10 ... 100 нм.

Основні особливості прояву розмірних ефектів в наноматеріалах можуть бути сформульовані наступним чином:

- зі зменшенням розміру зерна значно зростає роль поверхонь розділу;
- властивості поверхонь розділу в нанометровому інтервалі і для звичайних крупнокристалічних матеріалів можуть відрізнятися;
- різноманіття поверхонь розділу в нанокompозитах, які об'єднують неорганічні та органічні компоненти, може бути дуже значним;

– зменшення розміру кристалітів може бути співмірно з характерними розмірами деяких фізичних явищ (наприклад, з довжиною вільного пробігу носіїв в процесі переносу;

– розмірні ефекти в наноматеріалах можуть мати квантовий характер, тобто розмір зерна співмірний з довжиною хвилі де Бройля.

Основні фізичні причини цього полягають у наступному.

1. Зростання кількості приповерхневих атомів.

Із зменшенням розміру елементів значно зростає роль поверхонь розділу. При цьому частка приповерхневих атомів збільшується від долей відсотка до декількох десятків відсотків.

2. Ненасиченість атомних зв'язків у поверхні і спотворення ґратки у поверхні.

В наноматеріалах різко збільшується питома поверхня, тобто частка атомів, що знаходяться в тонкому (~ 1 нм) приповерхневому шарі.

Це призводить до того, що властивості поверхонь розділу в нанометровому діапазоні розмірів сильно відрізняються від таких властивостей для крупнокристалічних матеріалів (граничні ефекти, відмінності поверхонь розділу в нанокompозитах).

Оскільки атоми, що знаходяться на поверхні, мають ненасичені зв'язки на відміну від атомів в об'ємі, які пов'язані з оточуючими їх атомами, відбувається підвищення реакційної здатності нанокристалів. Зміна співвідношення атомів на поверхні і в об'ємі може також привести до атомної реконструкції, зокрема, до зміни порядку розташування атомів, міжатомних відстаней, періодів кристалічної ґратки. Розмірна залежність поверхневої енергії нанокристалів зумовлює відповідну залежність температури плавлення, яка для нанокристалів стає меншою, ніж для макрокристалів. В цілому в нанокристалах спостерігається помітна зміна теплових властивостей, що пов'язано зі зміною характеру теплових коливань атомів.

У феромагнітних наночастинках при зменшенні розміру нижче деякого критичного значення стає енергетично не вигідним розбиття

на домени. В результаті наночастинки перетворюються з полідоменних в однодоменні, набуваючи при цьому особливих магнітних властивостей, що проявляється в суперпарамагнетизмі.

3. На вільних поверхнях наночастинок можуть перебувати атоми і молекули, адсорбовані з навколишнього середовища, оксидні плівки, а у внутрішніх (міжфазних, міжзеренних) поверхнях – сегреговані атоми, надлишкові вакансії тощо. Розчинність останніх в об'ємі і поблизу поверхонь розділу також різна, і цим обумовлені відмінності в їх рівноважних концентраціях і утворення подвійних електричних шарів (в діелектриках, напівпровідниках, суспензіях). Це може різко збільшити хімічну і каталітичну активність, сорбційну ємність та інші параметри поверхневих шарів.

4. Окрім розміру кристалітів, значний вплив на властивості наноматеріалів справляє склад і розподіл основних компонентів і домішок, вміст дефектів і наявність залишкових напружень, наявність нерівноважних і аморфних фаз.

5. Вільна поверхня є ефективним стоком нескінченної ємності для точкових і лінійних кристалічних дефектів, в першу чергу, вакансій і дислокацій. При малих розмірах частинок помітно зростає вихід більшості структурних дефектів на поверхню і очищення матеріалу наночастинки від дефектів структури і хімічних домішок.

6. Поверхневі ефекти механічних властивостей.

Особливості структури і властивостей індивідуальних наночастинок накладають певний відбиток на структуру і властивості утворених на їх основі консолідованих наноматеріалів і нанодисперсій. Так, нанокристалічні матеріали характеризуються зниженою часткою зерен і, відповідно, підвищеною часткою міжзеренних границь в об'ємі матеріалу. Через це в них відбувається зміна структурних характеристик як зерен, так і міжзеренних границь. В результаті в нанокристалічних матеріалах істотно змінюються механічні властивості. При певних умовах ці матеріали можуть бути надтвердими або надпластичними.

Встановлено, що процеси деформації і руйнування протікають в тонкому приповерхневому шарі з випередженням в порівнянні з

внутрішніми об'ємними процесами, що багато в чому визначає виникнення ряду фізичних ефектів, в тому числі фізичної границі плинності і фізичної границі втоми.

Для наночастинок весь матеріал буде працювати як приповерхневий шар, товщина якого оцінюється в діапазоні 0,5 ... 20 нм.

7. Квантові розмірні ефекти, пов'язані із специфічним характером взаємодії електронів з вільною поверхнею.

Наприклад, для поверхневих структур з нанометровими розмірами напруженості локальних електричних полів наближаються до напруженості всередині атомних полів ($10^8 \dots 10^9$ В/см), внаслідок чого починають проявлятися ефекти зміни електронної зонної структури. Можуть змінюватися міжатомні відстані і відбуватися перебудова кристалічної структури аж до переходу кристалічної структури в аморфний стан.

Взаємодія електронів з вільною поверхнею призводить до появи особливих специфічних приповерхневих станів (рівні І. Тамма), що відбивається на електронних властивостях тонких приповерхневих шарів.

З'являються аномалії поведінки електронів, квазічастинок (фононів, плазмонів, магнонів) та інших елементарних збуджень, які тягнуть за собою зміну фізичних властивостей наноструктурних систем в порівнянні з масивними матеріалами.

Все це разом взяте істотно змінює механічні, електричні, оптичні та інші властивості і дозволяє розглядати приповерхневий шар як новий стан речовини.

8. Одна з причин специфіки властивостей наноматеріалів – співпадіння (збіг) розмірів кристалітів з «характерними» розмірами для різних фізичних явищ і властивостей, оскільки «характерні» розміри лежать в діапазоні $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м, що відповідає середнім розмірам атомів і молекул в звичайних матеріалах.

Співмірність розмірів структурних одиниць нанофазного матеріалу з характерними розмірами деяких фізичних явищ,

(наприклад, з довжиною вільного пробігу носіїв в явищах переносу), які складають $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м, що відповідає середнім розмірам атомів і молекул в звичайних матеріалах.

Так, при розгляді будь-якого процесу перенесення (протікання електричного струму, дифузії, теплопровідності, пластичної деформації тощо) має місце деяка ефективна довжина вільного пробігу носіїв цього перенесення L_c .

При характерних розмірах L області протікання процесів переносу, набагато більших L_c ($L \gg L_c$), розсіювання носіїв виявляється незначним, оскільки воно відбувається в об'ємі і слабо залежить від геометрії об'єкта.

При розмірах L , менших L_c ($L \ll L_c$), ситуація радикально змінюється і всі характеристики перенесення починають сильно залежати від розмірів і форми зразка.

У випадку наноматеріалів в якості L_c можуть виступати, наприклад, дифузійна довжина і довжина вільного пробігу дислокацій.

У зв'язку з цим слід очікувати вплив різних розмірних ефектів на властивості наночастинок або наноструктур, розміри яких співмірні чи менше, ніж характерний кореляційний масштаб того чи іншого фізичного явища або характерна довжина, що фігурує в теоретичному описі будь-якої властивості або процесу.

9. У розмірному інтервалі 1...100 нм наночастинок перебувають на границі квантового та класичного мікросвітів, і цей метастабільний стан багато в чому також визначає виключний комплекс фізико-хімічних властивостей.

3.4. Електронні властивості

Для матеріалів з розмірами кристалітів $R < 10$ нм можливий прояв квантових розмірних ефектів, оскільки багато фізичних явищ в наномасштабі обумовлені хвильовою природою частинок (наприклад, електронів), поведінка яких підпорядковується законам квантової механіки.

Квантові розмірні ефекти починають впливати на електронні властивості наноматеріалів, коли розмір області локалізації вільних носіїв заряду, тобто розмір зерна, стає співмірним з довжиною хвилі де Бройля λ_B .

$$\lambda_B \approx \frac{h}{m_e v} \approx \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$$

де m_e – ефективна маса електрона; v – швидкість електрона; E – енергія носіїв; h – стала Планка.

Розмір кристалітів $R < 10$ нм є співмірним з довжиною хвилі де Бройля λ_B для електрона, і в цьому випадку починається розмірне квантування.

Якщо об'єкт має атомарний масштаб в одному, двох або трьох напрямках, його властивості можуть різко відрізнятися від об'ємних властивостей для того ж самого матеріалу через прояви в поведінці квантових закономірностей. Квантові ефекти будуть проявлятися, зокрема, у вигляді осцилюючої зміни електричних властивостей, наприклад, провідності.

Для металів, у яких ефективна маса електронів близька до маси вільних електронів m_0 , а кінетична енергія (енергія Фермі) складає декілька електрон-вольт, довжина хвилі де Бройля складає $\lambda_B \approx 0,1 \dots 1$ нм. Тобто вплив розміру зерна нанометалів на їх електронні властивості може проявлятися тільки для дуже малих кристалітів або в дуже тонких плівках.

Для напівметалів (Bi) і напівпровідників (InSb), значення $\lambda_B \approx 10 \dots 100$ нм, тобто прояв квантових ефектів для цього типу наноматеріалів є достатньо значним.

Квантові ефекти спостерігаються і при досягненні розмірів, порівняних з радіусом інших квазічастинок: екситонів, магнонів, поляронів тощо, що може проявлятися в оптичних і магнітних властивостях речовини, пов'язаних із збудженням екситонних або магнонних станів речовини.

На відміну від металів і напівпровідників, в яких енергія міжатомної взаємодії велика і макроскопічні кристали розглядаються як окремі молекули, для молекулярних і ван-дер-

ваальсових кристалів, енергія зв'язку і взаємодія між найближчими сусідами яких невеликі, електронні властивості слабо залежать від розміру частинок.

Для макроскопічних кристалів характерна квадратична залежність густини електронних станів $N(E)$ від енергії. Зменшення областей локалізації електронів до розміру λ_B в одному, двох або трьох напрямках супроводжується зміною характеру залежностей густини електронних станів від енергії $N(E) = f(E)$. Це впливає з розв'язку рівняння Шредінгера з відповідними граничними умовами.

На рис. 3.2 схематично показана еволюція залежності $N(E)$ для ідеалізованого однозонного напівпровідника при переході від тривимірних структур до нульвимірних.

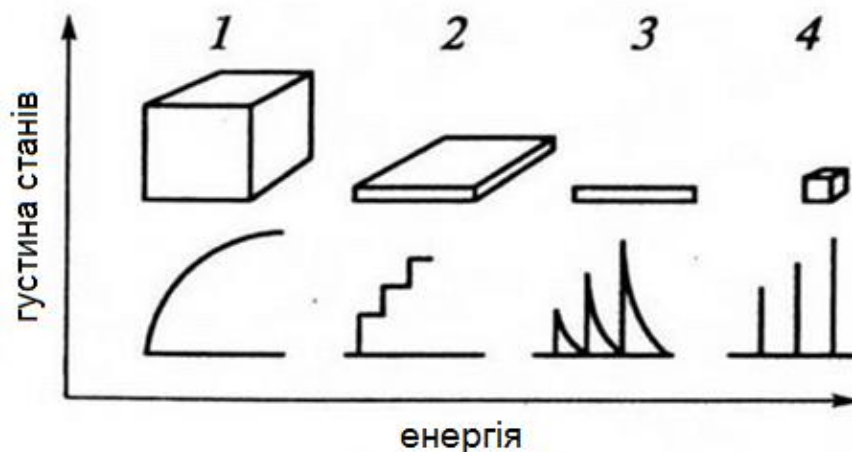


Рис. 3.2. Залежність густини електронних станів від енергії для тривимірних (1), двовимірних (2), одновимірних (3) і нульвимірних (4) структур

Ця схема ілюструє перехід від неперервної зміни $N(E)$ до дискретної зміни, характерної для сукупності ізолюваних атомів, включаючи проміжні ситуації. Зазначимо, що аналогічна схема еволюції енергетичного спектра має місце не тільки для електронів, але і для інших квазічастинок.

Дво-, одно- і нульвимірні структури носять назви квантових ям, квантових дротів і квантових точок відповідно. У межах двох- та однорозмірних структур вільний рух носіїв заряду є двовимірним та одновимірним відповідно.

Мікроскопічне зображення квантових точок, отримане за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа, наведено на рис. 3.3.

В квантових точках енергетичний спектр електронів «квантується» у трьох вимірах і є, як і у випадку сукупності одиночних атомів, набором дискретних рівнів, розділених зонами заборонених станів. Розміри квантових точок зазвичай коливаються в межах від 4 до 20 нм залежно від інтервалу між електронними рівнями та ефективної маси електрона.

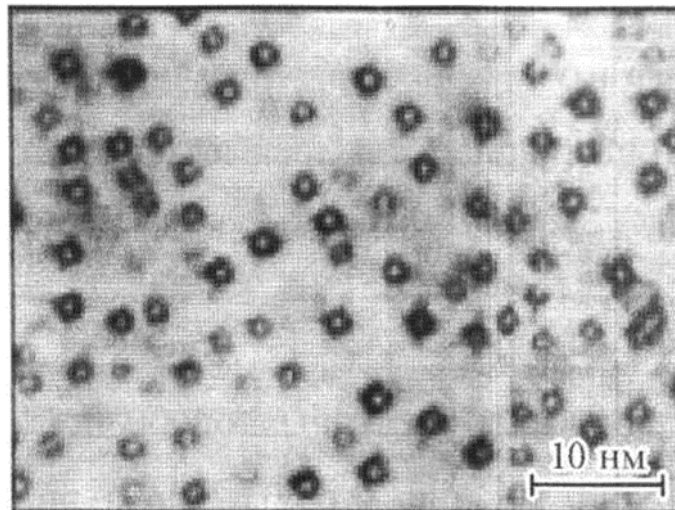


Рис. 3.3. Електронно-мікроскопічне зображення квантових точок InGaAs, сформованих на поверхні епітаксимальних шарів GaAs

Окрім того, при переході від крупнокристалічних речовин до наноструктур спостерігається:

1. збільшення ширини забороненої зони: нижній дозволений рівень енергії в зоні провідності підвищується, а верхній енергетичний рівень у валентній зоні знижується. Так, якщо для звичайного крупнозернистого селеніду кадмію (CdSe) ширина забороненої зони становить 1,8 еВ, то для наночастинок розміром

3,0...3,5 і 1,0...1,2 нм ця характеристика збільшується відповідно до 2,3 і 3,0 еВ (рис. 3.4), що призводить до зміни оптичних та інших властивостей.

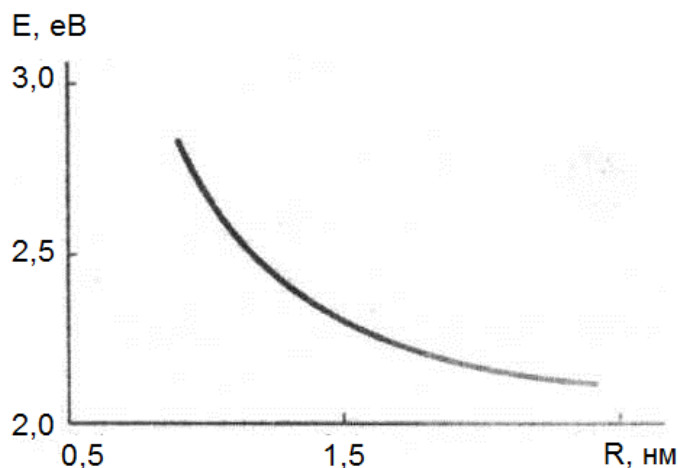


Рис. 3.4. Залежність ширини забороненої зони E нанокристалів CdSe від радіуса R нанокристалу

2. зсув смуги поглинання в область високих енергій;
 3. зсув спектрів люмінесценції в короткохвильову область як для ізольованих наночастинок, так і для консолідованих наноматеріалів;

4. немонотонна залежність електричних властивостей наноматеріалів від розмірів кристалітів як прояв квантових ефектів.

За сукупністю вищенаведених причин властивості приповерхневих шарів і внутрішніх об'ємів завжди помітно різняться. При $R^* < 2 \dots 3$ нм практично всі атоми стають «приповерхневими», а об'ємна фаза зникає.

Усе разом взяте складає фундаментальну основу для розгляду приповерхневого шару як деякого нового стану речовини.

3.5. Квантово-розмірні ефекти в наноструктурах

Електронні властивості нанорозмірних систем відрізняються від відомих об'ємних властивостей матеріалу, з якого вони виготовлені. Однією з основних особливостей низькорозмірних

систем є модифікація їх електронної структури при обмеженні розмірів системи в одному або декількох координатних напрямках до розмірів, порівняних з довжиною хвилі де Бройля.

Згідно гіпотези де Бройля, кожній частинці, незалежно від її природи, можна поставити у відповідність хвилю, довжина λ якої обернено пропорційна імпульсу p частинки, тобто її масі: $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$. Це означає, що для макрочастинок довжина хвилі дуже мала, і їх хвильові властивості помітити практично неможливо.

Ефективна маса електронів m^* в металах близька до маси вільних електронів m , а їх кінетична енергія порядку декількох електронвольт, тому довжина хвилі де Бройля дорівнює (0,1...1,0) нм, і вплив розміру з'єрен нанометалів на їх електронні властивості може проявлятися тільки для дуже малих кристалітів або в дуже тонких плівках.

Значення ефективної маси електронів в напівметалах і напівпровідниках (особливо вузькозонних) і кінетичної енергії малі ($m^* \sim 0,01m$; $E \sim 0,1$ еВ). Тому довжина хвилі де Бройля для електронів близько 100 нм і розмірні ефекти в цих наноматеріалах можуть бути експериментально виявлені.

В цьому випадку в напрямку, де відбувається обмеження розмірів, має місце перехід від неперервної електронної структури валентної зони до дискретної електронної структури. Це пов'язане, перш за все, з проявом квантово-механічних явищ.

В класичній фізиці електрони, як і всі інші частинки, рухаються по траєкторіях, які можна розрахувати за допомогою рівнянь Ньютона. У квантовій механіці картина руху електронів зовсім інша.

В низькорозмірних структурах поведінку рухливих носіїв заряду (електронів і дірок) визначають три групи фундаментальних явищ: квантове обмеження, балістичний транспорт і квантова інтерференція, а також тунелювання. Всі ці ефекти за своїм походженням є типовими квантово-механічними явищами.

Квантове обмеження виникає, коли вільний рух електронів в одному з напрямків виявляється обмеженим потенційними бар'єрами, властивими наноструктурі, всередині якої знаходяться електрони. Наявність обмеження обумовлює зміну спектра дозволених енергетичних станів і впливає на перенесення носіїв заряду через наноструктури. Транспорт носіїв заряду може здійснюватися як паралельно, так і перпендикулярно до потенціальних бар'єрів.

У разі руху носіїв уздовж потенціальних бар'єрів домінуючими ефектами виявляються **балістичний транспорт і квантова інтерференція**.

Проходження ж носіїв заряду через потенціальні бар'єри відбувається виключно за допомогою їх **тунелювання**, що і забезпечує перенесення носіїв заряду з однієї області наноелектронного приладу в іншу.

Розглянемо фізичну природу і основні закономірності прояву перерахованих фундаментальних явищ.

3.5.1. Квантове обмеження

При описі властивостей класичних об'єктів зазвичай розглядається квазінескінченний зразок, для якого, у силу жорсткої періодичності кристалічної структури, вдається отримати вирази, що правильно описують його властивості. Врахування наявності границі зразка призводить до появи додаткових ефектів. Наприклад, наявність локалізованих поверхневих станів у кристалічному зразку досить сильно впливає на його фізичні властивості. У той же час більшість властивостей об'єкта виявляється розмірно-нечутливими, що дозволяє говорити про питомі параметри, що характеризують не конкретний зразок, а матеріал, з якого він виготовлений.

Це справедливо, коли всі геометричні розміри зразка є макроскопічними. Якщо зменшувати хоча б один із його розмірів, то після досягнення певної межі можуть почати виявлятися розмірні ефекти. Так, при сильному зменшенні товщини плівкового зразка L

на значеннях його електрофізичних параметрів може позначитися розсіювання носіїв заряду на поверхні. При подальшому зменшенні L можуть виявитися інші розмірні ефекти, пов'язані, наприклад, з наближенням значення L до такого параметру, як довжина вільного пробігу носіїв заряду. Однак усі ці ефекти можуть бути віднесені до класичних розмірних ефектів, тому що енергетичний спектр носіїв заряду при цьому залишається незмінним.

Ситуація принципово змінюється, якщо розмір зразка стає порівняним з довжиною хвилі де Бройля λ_B носіїв заряду.

При виконанні умови $L < \lambda_B$ відбувається суттєва трансформація енергетичного спектру, що призводить до виникнення принципово нових квантово-розмірних ефектів.

Структури, у яких спостерігаються ці ефекти, називаються квантово-розмірними, або структурами зі зниженою розмірністю. При цьому в кожному конкретному випадку розрахунок енергетичного спектра електронів ґрунтується на розв'язку рівняння Шредінгера, в якому задані форма і параметри потенціалу, що обмежує рух електронів. Слід зазначити, що для електрона у напівпровіднику довжина хвилі де Бройля становить одиниці – десятки нанометрів.

Найвідомішою і найпростішою з погляду точного розв'язку є задача про електрон, що знаходиться в одновимірній нескінченно глибокій потенціальній ямі. Розв'язок рівняння Шредінгера для електрона, що рухається в ямі вздовж напрямку x , призводить до дискретизації енергії електрона E_n , кожному значенню якої відповідає своя хвильова функція Ψ_n (рис. 3.5):

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

де m^* - ефективна маса електрона, яка в твердих тілах зазвичай менше, ніж маса спокою електрона m_0 .

При цьому густина електронних станів є неперервною функцією енергії:

$$N(E) = \frac{m^* \sqrt{2m^* E}}{\pi^2 \hbar^2}$$

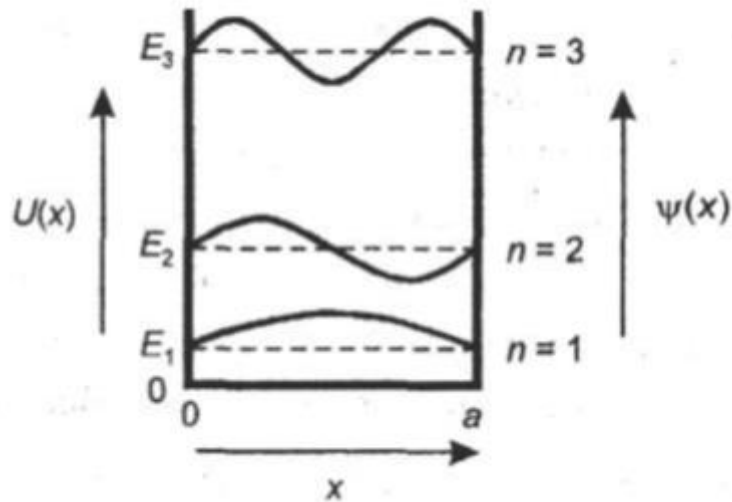


Рис. 3.5. Потенціальна яма і хвильові функції електронів в ній

Практично поведінка електрона в потенціальній ямі аналогічна його поведінці у тонкій металевій (або напівпровідниковій) плівці. Та обставина, що носії заряду зосереджені в плівці і не виходять з неї в навколишнє середовище, означає, що плівка являє собою потенціальну яму для електронів з глибиною, що дорівнює роботі виходу, і шириною, що дорівнює товщині плівки. Типові значення роботи виходу більшості твердих тіл мають величину кілька електрон-вольт, тобто на кілька порядків перевищують характерну теплову енергію носіїв, що дорівнює при кімнатній температурі приблизно 0,026 еВ. Тому потенціальну яму у даному випадку можна вважати нескінченно глибокою. Такі системи часто називають структурами з двовимірним електронним газом.

В наноструктурі вільний рух електрона обмежений, по крайній міру, в одному напрямку (нехай це буде напрямок вздовж вісі x). В даному напрямку потенціальна енергія електрона може бути представлена у вигляді нескінченно глибокої прямокутної потенціальної ями, як це показано на рис. 3.5. При геометричній

ширині ями a електрон має нульову потенціальну енергію в області $0 < x < a$. Нескінченно високий потенціальний бар'єр робить неможливим знаходження електрона за межами цієї області.

Таким чином, хвильова функція електрона повинна обернутися в нуль на границях потенціальної ями, тобто при $x = 0$ і $x = a$. Такій умові відповідає лише обмежений набір хвильових функцій. Це стоячі хвилі з довжиною хвилі λ , яка визначається співвідношенням

$$\lambda_n = 2a/n, \quad (3.1)$$

де $n = 1, 2, \dots$

Відповідні дозвалені значення хвильового вектора є дискретними і мають величину

$$k_n = 2\pi/\lambda_n = n\pi/a \quad (3.2)$$

В результаті дозвалені енергетичні стани електрона в ямі виявляються теж дискретними. Спектр цих станів описується як

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* a^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.3)$$

Ціле число n є квантовим числом, що позначає квантовий стан. З (3.3) видно, що електрон, розташований в обмеженій області простору, може займати тільки дискретні енергетичні рівні. Найнижчий стан має енергію

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2} \quad (3.4)$$

яка завжди більше нуля.

Ненульова мінімальна енергія відрізняє квантово-механічну систему від класичної механічної системи, для якої енергія частинки, що знаходиться на дні потенціальної ями, дорівнює нулю. Крім того, дозвалені значення енергії для електрона виявляються квантовими і пропорційними n^2 .

Для того, щоб задовольняти принципу невизначеності $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ (в нашому випадку $\Delta x = a$), невизначеність імпульсу електрона

повинна бути $\Delta p \geq \hbar/4a$. Це відповідає мінімальній зміні енергії $\Delta E = (\Delta p)^2/2m^*$, що з точністю до множника $\pi^2/4$ відповідає наведеному вище виразу для E_1 . Таким чином, принцип невизначеності також приводить до висновку про ненульове значення мінімальної енергії електрона в потенціальній ямі.

Обмеження руху електронів (дірок) в низькорозмірній структурі, що обумовлює, в силу їх квантово-хвильової природи, відмінність від нуля мінімальної енергії і дискретність спектра дозволених значень енергії, називають **квантовим обмеженням**.

У твердих тілах квантове обмеження може бути реалізовано в трьох просторових напрямках. Кількість напрямків, в яких ефект квантового обмеження відсутній, використовується в якості критерію для поділу елементарних низькорозмірних структур на три групи: квантові плівки, квантові дроти і квантові точки. Схематично вони представлені на рис. 3.6.

Квантові плівки – це двовимірні (2D) структури, в яких квантове обмеження існує тільки в одному напрямку – перпендикулярно до плівки (напрямок z на рис. 3.6). Носії заряду в квантових плівках вільно рухаються в площині xy . Їх загальна енергія складається з квантованих значень, що визначаються ефектом квантового обмеження в напрямку z , і неперервних складових в напрямках x та y :

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* z^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} \quad (3.5)$$

В k -просторі енергетична діаграма квантової плівки являє собою сімейство параболічних зон, які, перекриваючись, утворюють підзони. Мінімальна енергія, яку електрон може мати в n -й підзоні, задається співвідношенням (3.3). Електрон з такою енергією нерухомий в площині плівки. Густина електронних станів в квантовій плівці в залежності від енергії має ступінчастий вигляд, який замінює типову параболічну залежність для вільних електронів в тривимірних (3D) структурах. Електрони в квантових плівках зазвичай називають **двовимірним електронним газом**.

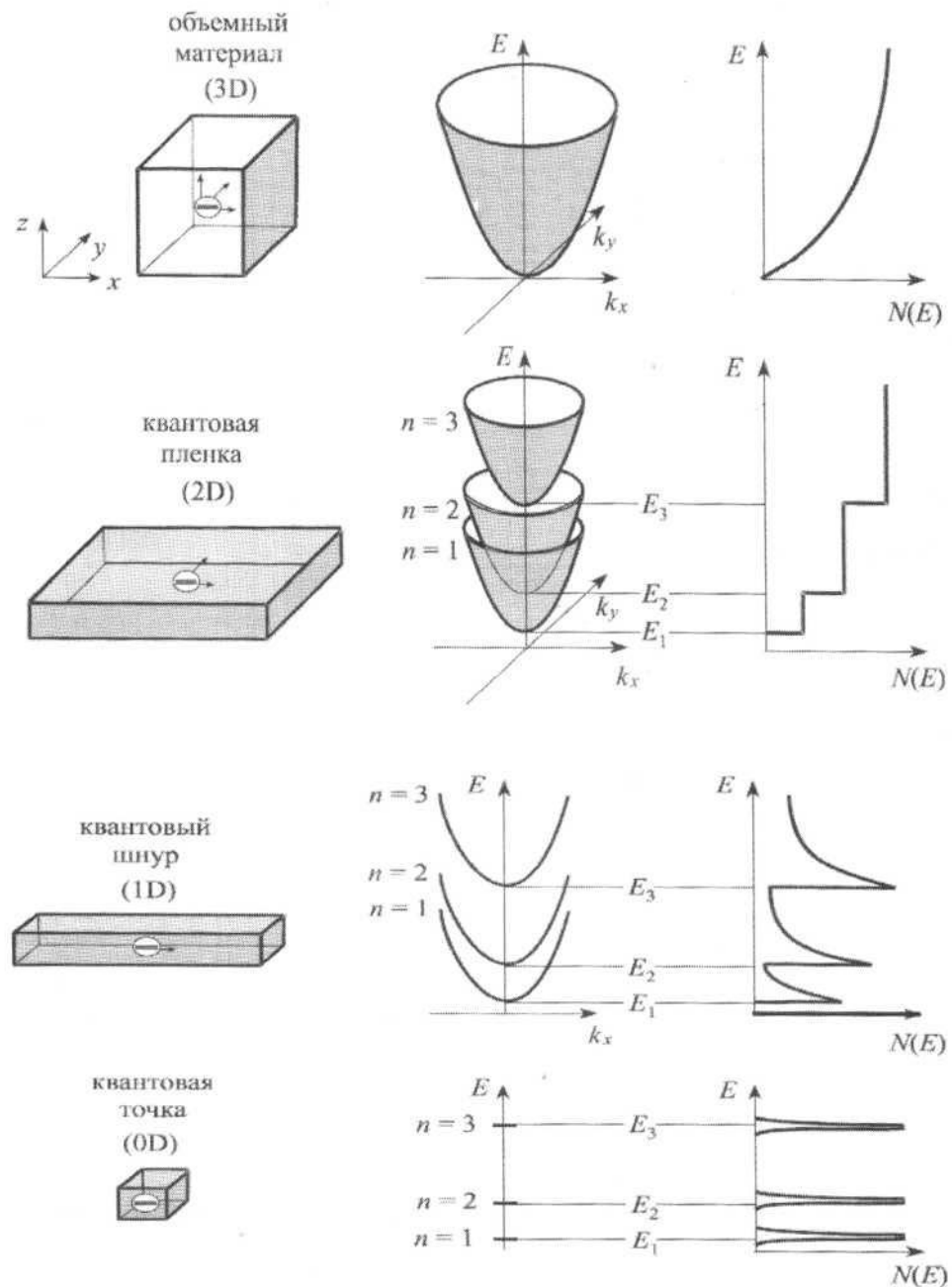


Рис. 3.6. Залежності енергії електрона від хвильового вектора для об'ємного матеріалу, квантової плівки, квантового дрота та квантової точки, їх енергетичні діаграми $E(k)$ і густина станів $N(E)$

Квантові дроти (інакше звані квантовими нитками або квантовими шнурами) – це одномірні (1D) структури. На відміну від квантових плівок вони мають не один, а два нанометрових розміри, в напрямку яких реалізується ефект квантового обмеження.

Носії заряду можуть вільно рухатися в квантовому дроті тільки в одному напрямку – вздовж вісі дроту. Таким чином, вклад в енергію носія заряду дають кінетична складова вздовж одного напрямку і квантовані значення в двох інших напрямках:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_1^2}{2m^* x^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n_2^2}{2m^* y^2} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}, n_1 = 1, 2, \dots; n_2 = 1, 2, \dots$$

Як наслідок, для кожної пари дискретних рівнів в напрямках квантового обмеження густина електронних станів залежить від енергії за законом $E^{-1/2}$.

Квантові точки – це нульвимірні (0D) структури, в яких рух носіїв заряду обмежений у всіх трьох напрямках. В кожному з цих напрямків енергія електрона виявляється квантованою, а густина станів являє собою серію гострих піків, на зразок того, як це має місце у атомів.

Через подібність енергетичних характеристик атомів и квантових точок останні іноді називають **штучними атомами**.

Квантові точки складаються з відносно невеликої кількості атомів. В цьому відношенні близькими до них є атомні кластери і нанокристаліти (кристаліти нанометрових розмірів), для яких також характерно квантове обмеження.

Квантові плівки, квантові дроти і квантові точки є елементарними низькорозмірними структурами, які слід розглядати в певному сенсі як ідеалізовані об'єкти, що являють собою фундаментальні наслідки прояву ефекту квантового обмеження. Очевидно, що наноструктури, які мають практичний інтерес, повинні розташовуватися на будь-якій підкладці і мати контакт з іншими структурами та функціональними елементами. Більше того, застосування в приладах вимагають комбінації елементарних структур різного виду. Разом з тим, незважаючи на прояв в складних комбінованих структурах нових квантово-механічних ефектів, визначальну роль в них відіграє квантове обмеження.

3.5.2. Балістичний транспорт носіїв заряду

При транспорті носіїв заряду в твердих тілах відбувається їх розсіювання при русі з однієї області кристала в іншу. Розсіювання може відбуватися пружно і непружно.

Джерелом пружного розсіювання є статичні дефекти - домішкові атоми, дислокації, границі кристалічних зерен.

Джерелом непружного розсіювання є коливання кристалічної решітки.

Середня відстань, яку електрон проходить між двома послідовними зіткненнями, називається **середньою довжиною вільного пробігу**.

В макроскопічних системах середня довжина вільного пробігу електронів завжди набагато менше розміру цих систем. Для них справедливі такі припущення:

1. процеси розсіювання носіїв заряду локальні, тобто мають місце в певних точках простору;
2. розсіювання відбувається неперервно в часі;
3. і розсіювання, і поля, які ініціюють рух носіїв заряду, настільки малі, що обидва ці фактори викликають незалежні один від одного відхилення електронної підсистеми від рівноваги;
4. масштаб часу для спостереження за системою обраний таким чином, що реєструються тільки ті події, які відбуваються за час, що перевищує середній час між двома найближчими актами розсіювання.

Такі припущення дозволяють використовувати кінетичне рівняння Больцмана для опису транспорту носіїв заряду в макроскопічних системах.

В наноструктурах умови для транспорту носіїв заряду суттєво відрізняються від умов в макросистемах. В структурах, розмір яких менше, ніж довжина вільного пробігу носіїв заряду, їх перенос здійснюється без розсіювання. Такий перенос називають **балістичним транспортом**.

При цьому припущення, що дозволяють описувати транспорт носіїв заряду з використанням кінетичного рівняння Больцмана, втрачають свою силу. Основні ефекти, пов'язані з балістичним транспортом, визначаються співвідношенням між розмірами структури, в якій має місце перенесення носіїв заряду, і характерними довжинами вільного пробігу. Ключовими є довжини вільного пробігу, що характеризують пружне і непружне розсіювання носіїв заряду.

Середня довжина вільного пробігу при пружному розсіюванні – це середня відстань $l_{\text{п}}$, яку проходить носій заряду між двома послідовними актами пружного розсіювання.

Коли електронна система вироджена при низькій температурі, середня довжина вільного пробігу визначається швидкістю Фермі $v_F = (2E_F/m^*)^{1/2}$ і часом розсіювання $\tau_p = D \cdot d / v_F^2$:

$$l_{\text{п}} = v_F \cdot \tau_p.$$

де E_F – енергія Фермі; D – коефіцієнт дифузії носіїв; d – розмірність структури.

Середня довжина вільного пробігу при непружному розсіюванні - це відстань $l_{\text{н}}$, на якій електронна хвиля змінює свою фазу внаслідок непружного розсіювання. Вона дорівнює $l_{\text{н}} = v_F \cdot \tau_{\varphi}$, де τ_{φ} – час релаксації фази (або енергії). Є інший параметр, що характеризує непружне розсіювання носіїв заряду: **довжина фазової когерентності** $l_{\varphi} = (D \cdot \tau_{\varphi})^{1/2}$ – це відстань, на якій електронна хвиля зберігає свою фазу. Слід мати на увазі, що середня довжина вільного пробігу при непружному розсіюванні і довжина фазової когерентності є різними характеристиками. Довжина фазової когерентності менше, ніж середня довжина вільного пробігу при непружному розсіюванні. Обидва ці параметри важливі при аналізі умов інтерференції електронних хвиль.

У твердих тілах середня довжина вільного пробігу для непружного розсіювання більше, ніж для пружного. Транспорт

носіїв заряду в структурах з розміром, більше l_φ , але менше l_H , відбувається квазібалістично, тобто зі слабким розсіюванням.

Важливою характеристикою наноструктур є **довжина хвилі Фермі** $\lambda_F = 2\pi/k_F$, де k_F – хвильовий вектор, що відповідає енергії Фермі. При температурі $T=0$ електрони перебувають в станах, що визначаються співвідношенням $|k| \leq k_F$, що еквівалентно електронним хвилям з довжиною хвилі $\lambda \geq \lambda_F$.

Порівнюючи розмір наноструктури з середньою довжиною вільного пробігу електронів і довжиною хвилі Фермі, що характеризують матеріал, з якого дана структура виготовлена, можна передбачити основні особливості руху носіїв заряду в цій наноструктурі.

Наприклад, в металах середня довжина вільного пробігу електронів навіть при низьких температурах зазвичай не перевищує 10 нм. Ця величина співмірна або менше розмірів типових наноструктур. Внаслідок цього балістичний транспорт носіїв в металевих наноструктурах реалізується важко. Більше того, довжина хвилі Фермі в них теж дуже мала: 0,1...0,2 нм. Через це квантування енергетичних рівнів в металах не є суттєвим фактором, за винятком дуже низьких температур, коли відстань між двома сусідніми енергетичними рівнями стає порівняною з тепловою енергією (kT), де k – стала Больцмана. Тому енергетичний спектр металевих квантових точок визначається переважно кулонівською взаємодією.

Транспорт носіїв заряду в напівпровідниках характеризується середньою довжиною вільного пробігу електронів, яка може становити декілька мікрометрів. При кімнатній температурі середня довжина вільного пробігу електронів при непружному розсіюванні становить 50 ... 100 нм в Si і ~ 120 нм в GaAs. Тому в наноструктурах з напівпровідників балістичний транспорт легко реалізується. Більше того, довжина хвилі Фермі в напівпровідниках досягає 30 ... 50 нм. Коли розмір структур стає порівняним з цими довжинами, квантування енергії, пов'язане з ефектом квантового обмеження,

стає істотним фактором, що визначає електронні властивості і транспорт носіїв заряду в них.

Ідеальний балістичний транспорт носіїв заряду в наноструктурах характеризується **універсальною балістичною провідністю**, яка не залежить від матеріалу і визначається через фундаментальні константи: заряд електрона і постійну Планка – $\sigma = e^2/h$. Цю величину, що дорівнює 38,740 мк·См називають **квантовою одиницею провідності** або квантом провідності. Відповідний опір дорівнює $\frac{h}{e^2} = 25812,807$ Ом (квант опору).

Найбільш простим приладом для ілюстрації балістичного транспорту носіїв заряду є провідник з двома контактами. Такий провідник схематично можна уявити як звуження між двома резервуарами з електронами, що діє як провідний квантовий дріт.

При цьому передбачається, що:

1. в цьому каналі немає ніяких неоднорідностей, що призводять до розсіювання носіїв;
2. зв'язок цього провідного каналу з резервуарами для електронів здійснюється за допомогою провідників, відбивання в яких відсутнє, що передбачає неминуче попадання в резервуар всіх електронів, що вийшли з каналу;
3. $T = 0$, і резервуари заповнені електронами аж до електродімічних потенціалів μ_1 і μ_2 , де $\mu_1 > \mu_2$.

Будемо вважати, що вся структура знаходиться при температурі абсолютного нуля і резервуари заповнені електронами до рівнів, що характеризуються електродімічними потенціалами μ_1 і μ_2 причому $\mu_1 > \mu_2$.

Якщо електронні стани першого резервуару в інтервалі енергій між μ_1 і μ_2 повністю зайняті, між резервуарами протікає струм:

$$I = (\mu_1 - \mu_2)ev\left(\frac{dn}{d\mu}\right),$$

де e - заряд електрона; v - складова швидкості електронів на поверхні Фермі уздовж осі каналу; $\frac{dn}{d\mu}$ – густина електронних станів в каналі з урахуванням виродження по спіну.

У квантовому дроті $dn/d\mu = 1/(\pi\hbar v)$. Враховуючи, що $\mu_1 - \mu_2 = e(V_1 - V_2)$, де V_1 і V_2 – електричні потенціали, що призводять до різниці електрохімічних потенціалів в резервуарах, отримуємо вираз для провідності квантового дроту:

$$G = \frac{I}{(V_1 - V_2)} = \frac{e^2}{\pi\hbar} = \frac{2e^2}{h}$$

Цей вираз описує провідність ідеального одновимірного провідника, який функціонує в балістичній режимі.

Наведені міркування можуть бути узагальнені на випадок, коли провідний канал має більше одного енергетичного стану нижче рівня Фермі. Для каналу з N дозволеними станами (N модами, що передаються) отримуємо:

$$G = N\left(\frac{2e^2}{h}\right).$$

Таким чином, провідність каналу з декількома модами, що передаються, квантується в одиницях $\frac{2e^2}{h}$. Це спостерігається в структурах типу квантового точкового контакту, які представляють собою вузькі двовимірні канали, що з'єднують широкі резервуари з електронами.

Як тільки рух електрона стає когерентним, в тому сенсі, що електрон проходить через всю структуру без розсіювання, його хвильова функція буде зберігати свою певну фазу. При цьому виникають різноманітні інтерференційні ефекти, які здатний продемонструвати електрон.

3.5.3. Інтерференція електронних хвиль

Транспорт носіїв заряду в низьковимірних структурах демонструє безліч цікавих явищ, абсолютно нових порівняно з поведінкою носіїв заряду в макроскопічних системах. В явному вигляді вони проявляються тоді, коли розміри структур менше, ніж довжина фазової когерентності електрона. Це відстань між двома найближчими точками, в яких відбувається розсіювання електрона

на домішкових атомах, фонах або інших неоднорідностях в матеріалі, внаслідок чого змінюється фаза електронної хвилі.

Так як фази невзаємодіючих електронних хвиль зберігаються протягом усього шляху, який вони проходять в таких структурах, природно очікувати появи інтерференційних ефектів, коли хвилі з різними фазами зустрічають одне одного. В даному випадку більшість припущень, заснованих на застосуванні рівняння Больцмана для опису процесу переносу носіїв заряду, порушуються.

При транспорті носіїв заряду в низькорозмірних структурах вздовж потенціальних бар'єрів може відбуватися фазова інтерференція електронних хвиль.

Фазова інтерференція електронних хвиль має місце в структурах з розмірами менше або порядку довжини фазової когерентності електрона, що є типовим для твердотільних структур з нанометровими розмірами. Це має місце в чисто балістичних або квазібалістичних режимах перенесення носіїв заряду. Останній припускає слабе розсіювання носіїв, що є типовим для більшості наноструктур, які розглядаються як системи з незначним атомним безпорядком. В цьому випадку їх критичний розмір визначається середньою довжиною вільного пробігу носіїв заряду при непружному розсіюванні. Відмітна особливість такої інтерференції полягає в тому, що завдяки наявності у електронів заряду є можливість управляти ними за допомогою локального електростатичного або електромагнітного поля і таким чином впливати на поширення електронних хвиль.

Розглянемо інтерференцію двох хвиль, представлених хвильовими функціями в загальному вигляді $\psi = A e^{i\varphi}$. Коли дві таких хвилі складаються, ймовірність появи нової хвилі визначається співвідношенням:

$$W = |\psi_1 + \psi_2|^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Ця ймовірність може змінюватися в межах від квадрата суми амплітуд двох взаємодіючих хвиль до квадрата їх різниці, в

залежності від співвідношення фаз φ_1 і φ_2 . На відміну від наноструктур, для макроскопічних систем збереження будь-якої інформації щодо фаз взаємодіючих електронних хвиль є несуттєвим з двох причин.

По-перше, їх розміри є більшими як за довжину фазової когерентності, так і за середню довжину вільного пробігу носіїв заряду при непружному розсіюванні.

По-друге, усереднення по великій кількості парних взаємодій повністю згладжує ефект від інтерференції окремих електронних хвиль, тому що всі вони об'єднуються (перекриваються) випадковим чином. Цього не відбувається в наноструктурах, де усереднення зведено до мінімуму, що і дозволяє спостерігати квантові інтерференційні ефекти.

3.5.4. Тунельний ефект

Тунельний ефект – відомий квантово-механічний ефект, сутність якого полягає у подоланні мікрочастинкою потенціального бар'єру у випадку, коли її енергія E менша за висоту потенціального бар'єру U_0 (рис. 3.7, а). Тунельний ефект – явище винятково квантової природи, неможливе у класичній механіці і навіть повністю їй суперечить.

Слід зазначити, що енергія електрона при такому просочуванні (тунелюванні) через бар'єр залишається незмінною.

Якщо розглядати електрон як класичну частинку, яка має енергією E , то він, зустрівши на своєму шляху перешкоду, що вимагає для подолання більшої енергії U , мав би відбитися від цієї перешкоди. Однак як хвиля електрон, хоча і з втратою енергії, але проходить через цю перешкоду.

Такий ефект неможливий з точки зору класичної механіки, однак має місце для квантових частинок, яким притаманний корпускулярно-хвильовий дуалізм, сутність якого полягає у наступному: відносно частинок малої маси і фундаментальних

фізичних полів квантова механіка постулює, що вони одночасно можуть проявляти як корпускулярні, так і хвильові властивості.

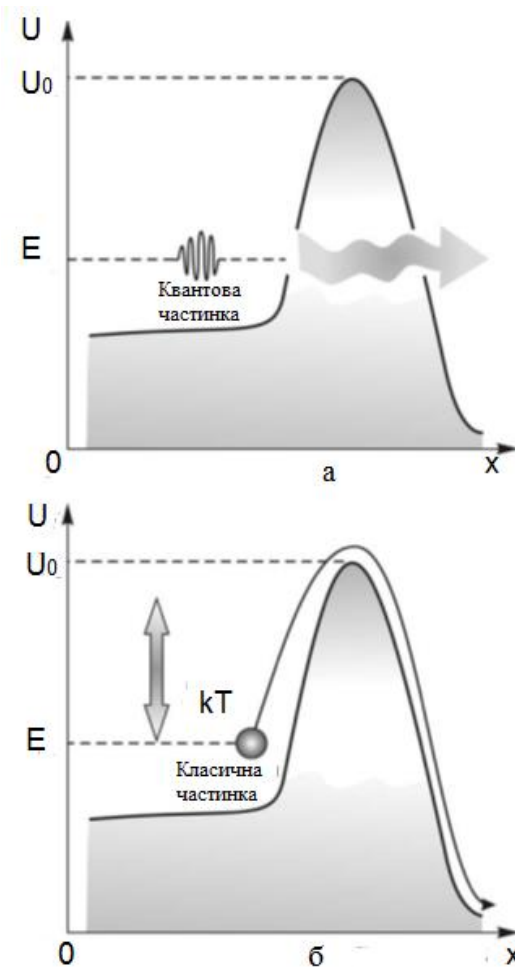


Рис. 3.7. Два способи подолання енергетичного бар'єру:
а – шляхом квантового тунелювання; б – за допомогою термічної активації

Розв'язок рівняння Шредінгера для даної задачі показує, що хвильова функція $\psi(x)$ відмінна від нуля в області $x > 0$ (рис. 3.7,а). Оскільки квадрат хвильової функції $\psi(x)$ визначає густину ймовірності знаходження мікрочастинки в області простору з координатою x , це означає, що частинка може проникати на деяку відстань від границі бар'єру. Якщо товщина бар'єру кінцева, то частинка може тунелювати через такий бар'єр.

Ймовірність тунелювання (проходження частинки крізь бар'єр) називають **коефіцієнтом прозорості**. Значення коефіцієнта

прозорості тим більше, чим менш маса частинки і ширина потенціального бар'єра d , а також чим менше різниця між енергією частинки E та висотою потенційного бар'єру U_0 .

Час тунелювання дуже малий: $\hbar/(U_0 - E) \approx 10^{-14}$ с, що можна оцінити за співвідношенням невизначеностей: $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$. Тунельний ефект має помітну ймовірність, якщо ширина бар'єра d співмірна з довжиною хвилі де Бройля електрона. Він визначає межі функціонування елементів інтегральних мікросхем, побудованих на основі традиційних принципів. Але якщо покласти тунельний ефект в основу принципу дії приладу, то це може підвищити його швидкодню до сотень терагерців.

Тунелювання електронів – загальна властивість для всіх твердотільних структур.

Більш того, в наноструктурах, що містять магнітні і немагнітні матеріали, певна спінова поляризація тунелюючих електронів обумовлює появу додаткових ефектів. Всі ці явища широко застосовуються в наноелектронних приладах квантової електроніки.

Квантовий перехід через область руху, заборонену законами Ньютона, стає можливим завдяки співвідношенню невизначеності Гейзенберга між імпульсом і координатою частинки:

$$\Delta p_x \Delta x \approx \frac{\hbar}{2}$$

де Δp_x – невизначеність імпульсу частинки вздовж вісі x ;

Δx – невизначеність положення частинки по осі x ;

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – приведена стала Планка.

Як і всі процеси в квантовій механіці, тунелювання має ймовірнісний характер, тобто нічого не можна сказати про те, чи подолає бар'єр одна окремо розглянута частинка. Однак якщо на бар'єр падає потік частинок, то можна знайти ймовірність їх просочування через бар'єр (коефіцієнт його прозорості), тобто відношення числа частинок, що подолали бар'єр, до числа падаючих.

Необхідність зміни підходів до опису динаміки руху частинок назріває при розмірах частинок R менше кількох нанометрів, а при $R \leq 1$ нм вона стає нагальною.

Ймовірність тунелювання експоненціально зростає зі зменшенням товщини бар'єру і маси частинки, тому воно стає ефективним тільки для дуже тонких бар'єрів (кілька нанометрів і менше) і легких частинок, тобто є істотним саме в наномасштабних структурах і системах.

Тунельний ефект знайшов застосування в приладах, що використовують холодну (автоелектронну) емісію, зокрема в катодах електронних мікроскопів, плазмових панелях. Завдяки йому реалізується протікання струму через тонкі ізолюючі бар'єри: в надпровідних джозефсонівських контактах, гетероструктурних напівпровідникових приладах, в скануючій тунельній зондовій мікроскопії та інших корисних додатках.

Внаслідок тунелювання протікають деякі хімічні реакції (особливо при низьких температурах), відбувається радіоактивний розпад ядер, йдуть термоядерні реакції у водневій бомбі і на Сонці тощо.

Альтернативою такому способу подолання бар'єру є термічна активація системи, ймовірність і результат якої, навпаки, експоненціально залежать від абсолютної температури T (зростає із збільшенням температури) і не залежать від товщини бар'єру і маси частинки (рис.3.7,б).

Тунелювання досить широко застосовується в різних областях науки і техніки.

У вакуумній електроніці тунельний ефект широко використовується при розробці і створенні приладів з автокатодом і тунельних мікроскопів.

У твердотільній електроніці експлуатуються тунельні діоди Есакі, резонансні тунельні транзистори, дуже популярні мікроелектронні конструкції флеш-пам'яті.

У приладах і пристроях кріоелектроніки тунельні джозефсонівські переходи застосовуються в магнітометрах, приладах на основі квантової дифузії в надпровідниках.

Отже, нанометрову область розмірів можна розглядати як перехідну між двома граничними випадками, які описуються класичною та квантової теоріями. Оскільки цей перехід збігається з областю існування типових наночастинок і наноструктур, їх можна вважати належними одночасно і класичному і квантовому світу і, в залежності від поставленого завдання і необхідної точності його розв'язання, використовувати відповідний апарат. Цей прикордонний характер нанообласті може також служити ще однією підставою для виділення наноструктур в окрему категорію об'єктів.

3.6. Одноелектронне тунелювання

В низькорозмірних структурах явище тунелювання має ряд особливостей, що відрізняють його від ефектів, що проявляються в об'ємних структурах.

Одна з таких особливостей пов'язана з дискретністю заряду, що переноситься електронами, і виявляється в явищі, що отримало назву **одноелектронне тунелювання**.

Відомо, що електричний струм в провіднику обумовлений рухом електронів відносно нерухомих іонів решітки. Хоча кожний електрон несе дискретний одиничний заряд, загальний перенесений ними заряд змінюється не стрибкоподібно, як можна було б очікувати, а неперервно, оскільки цей заряд визначається сумою зсувів всіх електронів щодо іонів. Вільні електрони в провіднику можуть зміщуватися на як завгодно малі відстані. Тому сумарний ними заряд, що ними переноситься, змінюється монотонно з дискретністю меншою, ніж одиничний заряд електрона.

В структурі, що складається з двох областей провідника, розділених тонким діелектриком, електричний заряд переноситься комбіновано – неперервно в провіднику і дискретно через діелектрик.

Спочатку границя розділу між провідником і діелектриком електрично нейтральна. При прикладанні до зовнішніх контактів структури електричного потенціалу починається неперервна зміна заряду в провіднику. Вона супроводжується накопиченням заряду на границі з діелектриком. Цей заряд виникає внаслідок невеликих неперервних зміщень електронів в прикордонній області провідника відносно своїх рівноважних положень. Накопичення заряду триває до тих пір, поки його величина не виявиться достатньою для відриву і тунелювання через діелектрик одного електрону. Після акту тунелювання система повертається в початковий стан. При збереженні зовнішньої прикладеної напруги все повторюється знову.

Електрон набуває можливості тунелювати через діелектрик, коли накопичений заряд стає більше $+e/2$ (тунелювання в «прямому» напрямку) або менше $-e/2$ (тунелювання в «зворотному» напрямку), оскільки тільки при цьому зменшується електростатична енергія системи. В середині цього інтервалу тунелювання неможливо через кулонівську взаємодію електрона з іншими рухомими і нерухомими зарядами в провіднику. Дане явище називають кулонівською блокадою.

На основі явища одноелектронного тунелювання сформувався новий напрямок в наноелектроніці – одноелектроніка.

3.7. Резонансне тунелювання

Тунелювання електронів у низькорозмірній структурі визначається не тільки характеристиками її потенціальних бар'єрів, але і дозволеними енергетичними станами для електронів всередині самої структури. Тунелювання електронів в область, в якій енергія електронів має дискретний характер, визначає сутність явища, що має назву «резонансне тунелювання».

Щоб пояснити фізичну сутність резонансного тунелювання, розглянемо подвійний потенціальний бар'єр, у якому проміжний шар між двома бар'єрами є квантовим колодязем (рис. 3.8,а)

Квантове обмеження призводить до квантування енергетичних рівнів в колодязі. В двомірній структурі – квантовій плівці товщиною a – утворюється підзона з енергією, що відповідає $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / (2m^* a^2)$.

На рис. 3.8, а показано енергетичні діаграми такої структури. Поза межами бар'єрів енергія електрона має неперервний характер, через E_F позначено рівень Фермі. У середній зоні енергія електронів дискретна, через E_1 позначений один із таких дискретних енергетичних рівнів. Передбачається, що за відсутності зовнішньої напруги вона розташовується вище рівня Фермі у відокремлених бар'єрами зонах (електродах). Зона, з якої здійснюється інжекція електронів, називають емітером, а зона, в яку здійснюється інжекція електронів, – колектором.

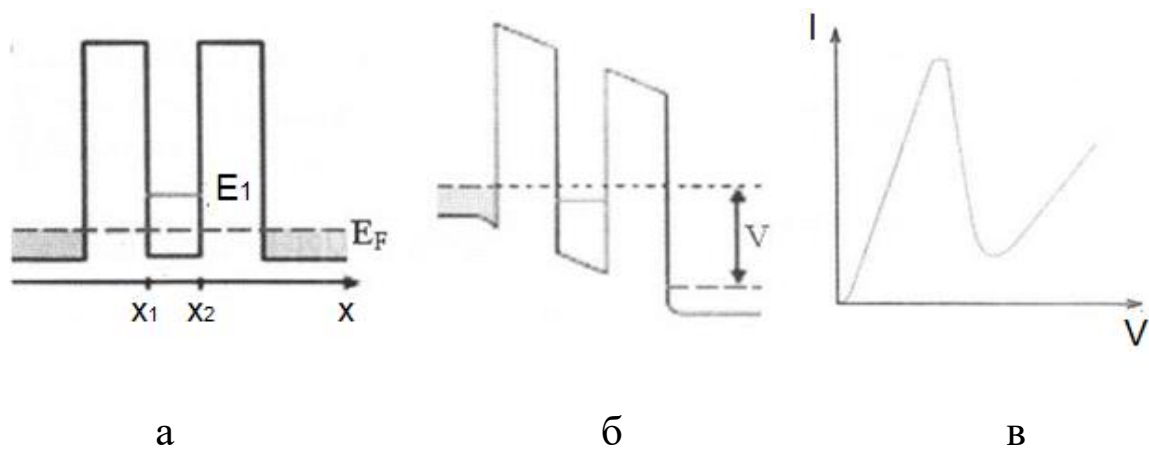


Рис. 3.8. Подвійний потенціальний бар'єр:

а – за відсутності напруги; б – за наявності напруги ;

в – вольтамперна характеристика резонансно-тунельного діода

За відсутності напруги струм через структуру дорівнює нулю. При прикладанні до структури невеликої зовнішньої напруги основне падіння напруги припадає на області бар'єрів, так як їх електричний опір набагато більше опору колодязя. В них відбувається найбільше викривлення енергетичних рівнів (рис. 3.8,б). Потенціальний бар'єр для електронів зменшується, і вони, в

принципі, можуть тунелювати із зони ліворуч (емітер) у зону праворуч (колектор), забезпечуючи появу тунельного струму через емітерний бар'єр. Але, якщо при цьому рівень E_1 знаходиться помітно вище за рівень Фермі, то тунельний струм малий. Це пов'язано з тим, що енергія електронів, які здатні тунелювати через бар'єр приблизно дорівнює E_F .

Тунелювання електронів з колодязя в колектор не викликає обмежень, так як відбувається з високого енергетичного рівня на більш низький.

Зі збільшенням прикладеної напруги дискретні енергетичні рівні зсуваються вниз і за певної напруги виконується умова $E_1 \approx E_F$, тобто співпадінні рівня Фермі E_F в емітері та енергетичного рівня E_1 в колодязі, і рівень Фермі потрапляє в резонанс з рівнями із зони розмірного квантування. При цьому електрони тунелюють в колодязь, зберігаючи свою енергію і імпульс. Завдяки цьому вони там не затримуються і швидко йдуть в колектор. Відбувається резонансне проходження електронів через колодязь. Це призводить до різкого зростання тунельного струму через структуру. Це явище і називається резонансним тунелюванням. Воно призводить до появи ділянки з від'ємним диференціальним опором на вольт-амперній характеристиці структури (рис. 3.8,в). Ця особливість важлива для створення твердотільних надвисокочастотних генераторів.

РОЗДІЛ 4. ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

4.1. Розмірні залежності властивостей наноматеріалів

Дослідження дрібнозернистих матеріалів показали, що зменшення розміру кристалітів нижче деякої порогової величини може призводити до значної зміни властивостей матеріалу. Розмірні ефекти з'являються, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм і найбільш чітко спостерігаються, коли розмір зерен менше 10 нм. Таким чином, розмір частинок є одним з найважливіших параметрів, що визначають специфіку властивостей та область застосування наноматеріалу. Якого ж розміру частинки, зерна, кристаліти можна називати наночастинками, де межа, перейшовши яку, потрапляєш у наностан?

Можна прийняти наступний умовний розподіл речовин за абсолютним розміром зере:

- матеріали із середнім розміром зерен (частинок) більше 1 мкм називають крупнокристалічними;
- полікристалічні матеріали із середнім розміром зерен від 100...150 до 40 нм називають зазвичай субмікрокристалічними;
- матеріали із середнім розміром зерен менше 40 нм – нанокристалічними.

З фізичної точки зору перехід до наностану пов'язаний з проявом розмірних ефектів на властивостях матеріалу. Дійсно, якщо розміри твердого тіла за одним, двома або трьома напрямками співмірні або менші, ніж характерний кореляційний масштаб того чи іншого фізичного явища або фізичний параметр, що використовується в теоретичному описі будь-якої властивості або процесу і що має розмірність довжини, то на відповідних властивостях будуть спостерігатися розмірні ефекти.

Таким чином, під розмірними ефектами слід розуміти комплекс явищ, пов'язаних із зміною фізико-хімічних властивостей речовини внаслідок:

1) безпосередньої зміни (зменшення) розміру частинок;
 2) зростання вкладу границь розділу на властивості системи при зменшенні розміру частинок;

3) співмірності розміру частинок з фізичними параметрами, що мають розмірність довжини, і визначають властивості системи (розмір магнітних доменів у феромагнетиках, довжина вільного пробігу електрона дебройлівська довжина хвилі, довжина когерентності в надпровідниках, довжина хвилі пружних коливань, розмір екситону у напівпровідниках тощо).

Відповідно, речовину або матеріал можна назвати нанокристалічним, коли розмір частинок у ньому співпадає або менший за будь-які характерні фізичні параметри, що мають розмірність довжини. Тільки в цьому випадку можна виявити реальну різницю у властивостях, зумовлену розмірними ефектами.

Отже, розмірна залежність – це зміна будь-якої властивості твердого тіла при послідовному зменшенні його розміру.

Внаслідок розмірних ефектів у речовин з'являються нові властивості та якості.

Зазвичай розмірні ефекти спостерігаються у матеріалах та системах, що складаються з частинок розміром менше 100 нм.

Незвичайні фізико-хімічні властивості наноматеріалів наступні:

- зміна кристалічної структури;
- зміна електронної структури;
- високі коефіцієнти дифузії;
- надпластичність;
- відсутність дислокацій (висока міцність);
- висока питома поверхня;
- підвищена каталітична активність;
- висока реакційна здатність.

Розрізняють класичні та квантові розмірні ефекти.

Класичні розмірні ефекти пов'язані із співмірністю геометричних розмірів матеріалу з характерною довжиною однієї з фізичних властивостей, наприклад, довжиною вільного пробігу

носіїв заряду, довжиною хвилі де Бройля, довжиною шляху дифузії. Так, питомий опір ρ тонких металевих та напівпровідникових плівок і дротів, товщина d яких порівнянна з довжиною L вільного пробігу електронів τ монотонно зростає при зменшенні d , що пов'язано з додатковим розсіюванням електронів на границях зразка. Як наслідок, електропровідність монотонно спадає.

В наноматеріалах також спостерігаються класичні розмірні ефекти. Наприклад, виявлено, що практично всі механічні та фізичні властивості речовини змінюються при зменшенні його лінійних розмірів. Зокрема, твердість наноматеріалів зростає у міру того, як розмір окремих зерен переходить в область нанорозмірів. Для дисперсних матеріалів також спостерігається значна зміна питомого електроопору, магнітних властивостей, коефіцієнта об'ємного розширення та ін.

Квантові розмірні ефекти спостерігаються, коли геометричні розміри матеріалу (товщина плівки діаметр дроту) стають порівнянними із довжиною хвилі де Бройля електронів:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

де h – постійна Планка, m – маса електрона, v – швидкість електрона.

В металевих наночастинках квантовий розмірний ефект пов'язаний із зміною відстані між енергетичними рівнями електронів. У міру зменшення числа електронів провідності в частинці відстань між енергетичними рівнями зростає і, зрештою, стає порівняною з тепловою енергією. Якщо число атомів в ізольованій частинці прийняти за N , то відстань δ між енергетичними рівнями електронів дорівнюватиме

$$\delta \approx \frac{E_F}{N}$$

де E_F – енергія Фермі, яку можна порівняти з тепловою енергією $k_B T$. Це дозволяє оцінити розмір частинки при якому виявляються квантові розмірні ефекти. Для металів енергія Фермі становить близько 10 еВ, при температурі 300 К величина $\delta =$

$k_B T \approx 0,025$ eВ. Звідси $N \approx 400$ атомів, що відповідає діаметру частинки 2 нм.

Квантові розмірні ефекти виявляються в осциляційній залежності питомого опору ρ та інших характеристик від товщини зразка d .

4.2. Хімічні властивості наноматеріалів

Використання дисперсних середовищ показало, що наноматеріали мають надзвичайно високу хімічну активність, яка проявляється у зміні температури, швидкості, теплового ефекту взаємодії, ступеня перетворення при даних умовах, у підвищеній пірофорності (здатності до самозаймання на повітрі у відсутності нагріву), в особливих каталітичних властивостях.

Наночастинки здатні ефективно взаємодіяти з багатьма інертними речовинами, включаючи інертні гази та благородні метали. Наприклад, виявлено, що при дробленні на поверхні нанопорошків відбувається незворотна адсорбція інертних газів. Причому зв'язки між молекулами газу та поверхневими атомами дуже міцні.

Також визначено високу каталітичну активність наночастинок золота в таких процесах, як низькотемпературне горіння різних речовин, окиснення вуглеводнів, гідрування ненасичених сполук, відновлення оксидів азоту.

Всі ці характерні особливості обумовлені розвиненою поверхнею та надмірною енергією поверхневих атомів наночастинок.

Окрім суто фундаментального інтересу, пов'язаного з подальшим розвитком уявлень про наностан речовини, вивчення хімічних властивостей наноматеріалів дозволяє прогнозувати можливість їхнього практичного застосування. Ці відомості також важливі для оцінки пожежо- та вибухонебезпечності нанопорошків, термінів та умов зберігання при розробці технологічних процесів їх використання.

4.3. Розмірні ефекти у хімічних процесах

Через те, що електронна структура наночастинки залежить від її розмірів, здатність реагувати з іншими речовинами також повинна залежати від її розмірів. Цей факт має велике значення для проектування каталізаторів. Існують численні експериментальні свідчення впливу розмірів на реакційну здатність наночастинок.

Розмірний ефект в хімічних процесах проявляється, насамперед, у зміні закону реагування. Швидкість реакції для великої кількості гетерогенних хімічних процесів за участю твердих фаз визначається дифузією в твердому тілі. Однак це справедливо, коли радіус реагуючої частинки R істотно більший за характеристичний дифузійний шлях, який визначається виразом: $\delta = \sqrt{Dt}$, де D – коефіцієнт дифузії, t – час.

Якщо $\delta \geq R$, то обмежувальною стадією процесу стає власне хімічна реакція. Отже, для гетерогенних реакцій існує граничний розмір частинок, при якому відбувається зміна кінетичних закономірностей процесу.

Проте експериментальне дослідження впливу розміру частинок чи зерен на кінетичні параметри хімічних реакцій утруднено. Насамперед, це пов'язано з полідисперсним станом наноматеріалів, що усереднює розмірний ефект і, найчастіше, унеможливорює однозначну інтерпретацію експериментальних даних. Крім того, цілий ряд чинників, від яких залежить кінетика будь-якої хімічної реакції, не залишаються незмінними при зменшенні геометричних розмірів взаємодіючих речовин. До них, зокрема, відносяться: наявність оксидної плівки на поверхні та її товщина, наявність адсорбованих шарів та енергія адсорбції, коефіцієнти та види дифузії, кількість потенціальних центрів зародження та багато іншого. Інакше кажучи, отримати хімічну реакцію в «чистому» вигляді дуже складно. У зв'язку з цим для вивчення розмірного ефекту в хімічних явищах дуже ефективним є метод математичного моделювання. При адекватному описі системи з'являється

можливість досліджувати деякі розмірні залежності, які можуть бути отримані експериментально.

Як показали розрахунки, із зменшенням розміру частинки швидкість реакції експоненціально зростає. На рис. 4.1 наведена залежність максимуму швидкості реакції W_M від розміру частинки при густині зародків карбиду заліза 0,23. Розрахунки також показали, що зі збільшенням ступеня покриття поверхні частинки зародками нахил прямої зростає.

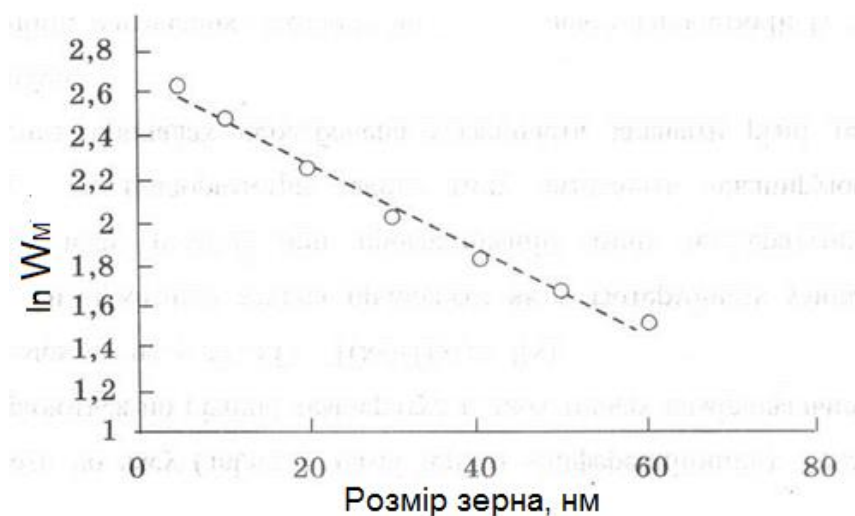


Рис. 4.1. Залежність максимуму швидкості реакції W_M від розміру частинки при фіксованій густині зародків (0,23)

Одночасно зі зменшенням розміру частинки скорочується і час досягнення максимальної швидкості реакції $t_{\text{макс}}$.

Ще одним проявом розмірного ефекту в хімічних процесах є зниження температури протікання хімічних реакцій.

4.4. Особливості теплових властивостей наноматеріалів

Відмінність властивостей наноматеріалів від властивостей масивних об'єктів значною мірою обумовлена збільшенням ролі поверхні при зменшенні лінійних розмірів матеріалу. Тому для теплових, як і для інших фізичних властивостей, характерні розмірні залежності, які проявляються із зменшенням величини лінійної протяжності матеріалу. Такі характеристики речовини, як значення

теплоємності, теплопровідності, температури Дебая залежать від динаміки решітки, яка зазнає суттєві зміни через низку особливостей наностану. Це відбувається, насамперед, через існування значної кількості атомів поблизу поверхні наноматеріалу.

Основний внесок в енергію теплового руху вносить кристалічна ґратка речовини, роль електронів, в свою чергу, дуже мала. Виняток становлять метали при температурах, близьких до абсолютного нуля. Це пов'язано з великою різницею в кількості ступенів свободи у ґратки і електронів.

В діелектриках за звичайних температур всі електрони перебувають у повністю заповнених зонах. Ці електрони не можуть змінити свій стан та взяти участь у тепловому русі. В металах електрони мають можливість змінювати енергію своїх станів, але кількість електронів, що включилися в тепловий рух, хоч і зростає з температурою, але все ж таки залишається малою в порівнянні з числом атомів решітки.

4.4.1. Фононний спектр и теплоємність

Як відомо, тепловий рух атомів решітки полягає в їх коливаннях поблизу деякого положення рівноваги. Число типів коливань кристала, згідно з теорією Дебая, дорівнює числу атомів N , а загальна кількість коливань масивного тіла становить, відповідно, $3N$, що визначається трьома ступенями свободи на кожне коливання.

Основною причиною зміни термодинамічних характеристик нанокристалів у порівнянні з масивною речовиною є зміни виду та границь фононного спектра, тобто. зміна функції розподілу частот атомних коливань.

Із загальних міркувань випливає, що наявність великої кількості атомів на поверхнях розділу має суттєво впливати на фононний спектр та пов'язані з ним термічні властивості (теплоємність, теплове розширення, температура плавлення, решіткова складова теплопровідності та ін.).

Згідно з експериментальними даними, отриманими при дослідженні непружного розсіювання нейтронів, і теоретичними розрахунками, функції розподілу коливальних частот $g(\nu)$ звичайних матеріалів і наноб'єктів суттєво відрізняються. У фононному спектрі наноматеріалів з'являються додаткові як низькочастотні, так і високочастотні моди, відсутні в масивних матеріалах. Зміна динаміки кристалічної ґратки при переході від макроскопічних монокристалів до нанокристалів характеризується збільшенням амплітуди коливань атомів, а фононний спектр у цілому ніби пом'якшується.

У фононному спектрі наночастинок можуть виникати хвилі, довжина яких не перевищує подвійного діаметру частинки D . Тому з боку низькочастотних коливань фононний спектр обмежений деякою мінімальною частотою $\nu_{min} \sim c/2D$, де c – швидкість світла. У масивних зразках таке обмеження відсутнє. Значення ν_{min} залежить від природи речовини, форми і розмірів частинки. Слід очікувати, що зменшення розміру частинок має зміщувати фононний спектр в область високих частот. Такі особливості коливного спектру наночастинок в першу чергу відобразатимуться на теплоємності.

Теплоємність - одна з найбільш вивчених властивостей наночастинок. Відповідно до теорії Дебая, теплоємність C_v крупнокристалічного твердого тіла при низьких абсолютних температурах T , що відповідає умові $h\nu < k_B T$, визначається співвідношенням:

$$C_v = bVT^3, \quad (4.1)$$

де V — об'єм тіла; b — коефіцієнт.

Для теплоємності наночастинок теорія дає наступний вираз:

$$C_v(r) = b_1VT^3 + b_2ST^2 + b_3LT \quad (4.2)$$

де b_1, b_2, b_3 – деякі коефіцієнти; V, S, L – об'єм, площа поверхні і загальна довжина ребер наночастинок відповідно.

Частота ν_{max} в наноматеріалах співпадає з максимальною частотою коливань ґратки масивного кристала. Тоді перший член у

рівнянні (4.2), відповідно до рівняння (4.1), являє собою внесок у теплоємність крупнокристалічного твердого тіла. Однак у випадку наноречовини у виразі для теплоємності присутні також вклади, зумовлені великою поверхнею.

Отже, при $h\nu_{max} < k_B T$ теплоємність наноматеріалу $C_v(r)$ завжди більша за теплоємність C_v крупнокристалічної речовини.

При збільшенні розміру частинки r другий і третій члени рівняння (4.9) перетворюються на нуль. Відповідно зникає різниця між теплоємностями нано- та крупнокристалічного матеріалу.

Теоретичні дослідження підтверджуються експериментальними даними. Так, при вимірюванні теплоємності наночастинок срібла Ag розміром 10 нм виявлено квантовий розмірний ефект: при $T < 1$ К теплоємність наночастинок Ag була меншою, а при $T > 1$ К більшою за теплоємність масивного срібла. Причому теплоємність колоїдних наночастинок срібла у всьому вивченому температурному інтервалі більша за теплоємність масивного Ag (рис. 4.2). Цей експериментальний результат добре узгоджується з теоретичними висновками про квантовий розмірний ефект теплоємності наночастинок.

Як видно, в області низьких температур при $T \rightarrow 0$ К теплоємність нанокристалу $C_v(r)$ зменшується швидше, ніж теплоємність крупнокристалічного матеріалу C_v , тобто $\Delta C = C_v(r) - C_v < 0$. Різкий спад $C_v(r)$ при $T \leq 2$ К обумовлений низькочастотним обрізанням фононного спектра внаслідок розмірного ефекту.

Це означає, що існує деяка температура T_0 , при якій $\Delta C = 0$. При $T > T_0$ ця різниця стає більшою за нуль: $\Delta C = C_v(r) - C_v > 0$. При високих температурах теплоємність прямує до граничного значення, що відповідає закону Дюлонга – Пти: $C_v \rightarrow 3R$, де R – універсальна газова стала.

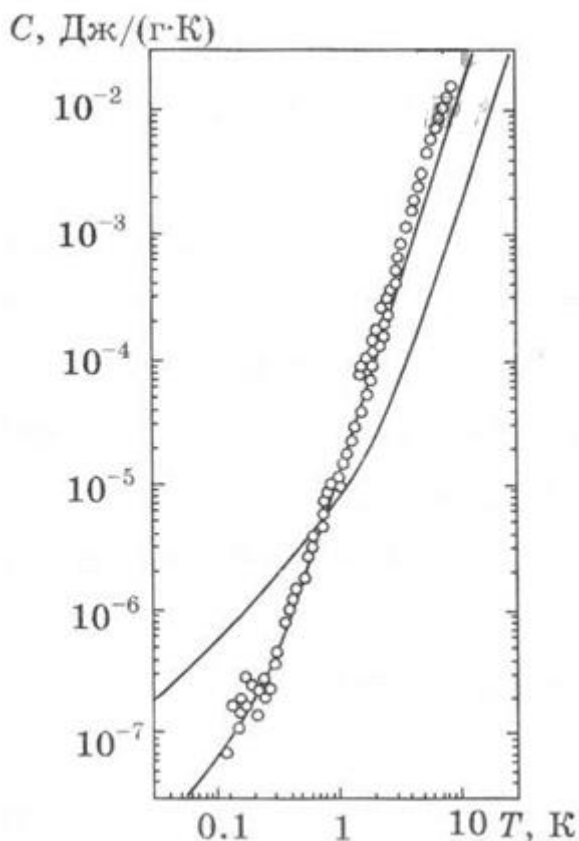


Рис. 4.2. Питома теплоємність C наночастинок срібла діаметром $D = 10$ нм при $T \leq 10$ К; суцільна лінія - теплоємність масивного срібла

Вимірювання теплоємності наночастинок свинцю Pb діаметром 2,2, 3,7 і 6,6 нм і наночастинок індія In діаметром 2,2 нм показали, що при $T < 10$ К теплоємність $C_v(r)$ наночастинок на 25-75% більше теплоємності C_v масивних металів. Максимальне відхилення $\Delta C = C_v(r) - C_v$ спостерігається в області температур 3...5 К

Аналогічні результати отримані при вимірюванні теплоємності наночастинок паладію діаметром 3,0 та 6,6 нм, синтезованих конденсацією парів (рис. 4.3). Як видно з рисунка, $C_v(r)$ наноматеріалу у всьому температурному інтервалі більше, ніж у масивного металу.

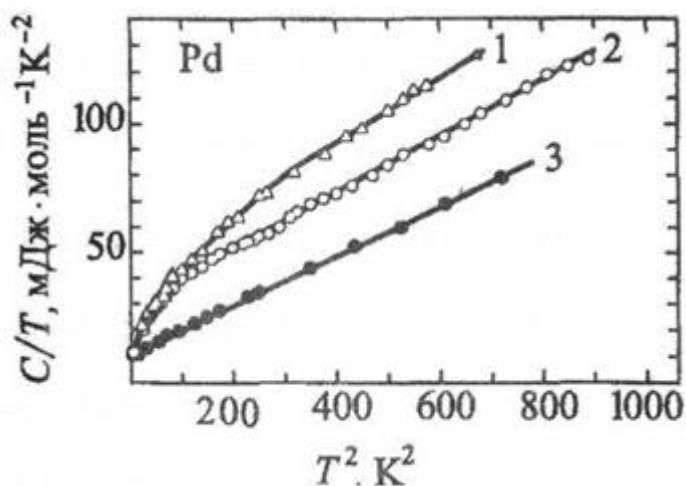


Рис. 4.3. Температурна залежність теплоємності наночастинок Pd діаметром 3,0 нм (1); 6,6 нм (2) та масивного паладію (3)

Зростання теплоємності із зменшенням розмірів наночастинок можна пояснити збільшенням коливальної складової, оскільки амплітуди коливань поверхневих атомів більше, ніж амплітуди коливань атомів в об'ємі фази.

Збільшення теплоємності наночастинок Pd порівняно з масивним паладієм при $1,4 < T < 30,0$ К (рис. 4.3) повністю зумовлено додатковим решітковим вкладом, так як електронна теплоємність не залежить від розміру частинок і залишається такою самою, як і для масивного паладію.

Також в інтервалі температур 1...20 К та 300...800 К було досліджено теплоємність крупнокристалічної міді та нанопорошків Cu та CuO з розміром частинок близько 50 нм. При всіх температурах найбільшу теплоємність мав нанопорошок CuO, а найменшу – масивна мідь. Теплоємність наночастинок Cu більша за теплоємність масивної міді в 1,2 ...2 рази аж до 450 К. При подальшому підвищенні температури відбувається інтенсивне зростання наночастинок Cu і обумовлене цим зменшення теплоємності до значень, що відповідають масивній міді.

Подібні результати отримані для наночастинок Ni діаметром 22 нм, теплоємність яких приблизно в 2 рази більша за значення теплоємності для масивного нікелю в інтервалі температур 300...800

К. Експериментально підтверджено також збільшення $C_V(r)$ наночастинок In, Ga, V.

4.4.2. Вплив розміру наночастинок на термічне розширення

Температурні вимірювання параметрів решітки Se дозволили визначити залежність коефіцієнта об'ємного теплового розширення від розміру кристалітів (рис. 4.4).

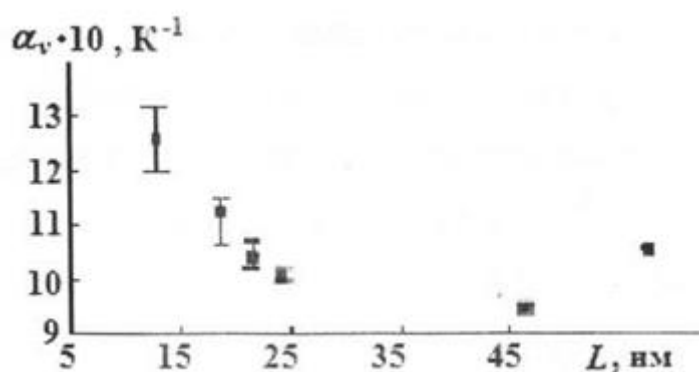


Рис. 4.4. Залежність коефіцієнта об'ємного теплового розширення α_V кристалітів селену від їх розміру (для крупнокристалічного зразка $\alpha_V = 7,8 \cdot 10^{-5} K^{-1}$)

Зростання α_V зі зменшенням L відзначено і для інших наноматеріалів (Cu, Pd, Au, $Ni_{0,8}P_{0,2}$), що пов'язано як із зміною теплоємності (у найпростішому наближенні $\alpha_V \sim c_V$), так і із загальною еволюцією фононного спектра. Зміна α_V із зменшенням L описується залежністю типу $\alpha_V \sim 1/L$, що вказує на можливість використання при оцінці властивостей наноматеріалів адитивного підходу, заснованого на описі однокомпонентних наноструктур як двофазних тіл (власне кристалічна фаза з регулярною та практично бездефектною структурою та «фаза» прикордонних областей із розупорядкованою структурою).

Наслідком змін у фононному спектрі наноматеріалів є і зменшення температури плавлення. Зниження температури плавлення із зменшенням розміру частинок давно було відзначено

багатьма дослідниками, але лише останнім часом такі експериментальні дані стали з'являтися для наноматеріалів, переважно для порівняно низькотемпературних систем (In – Fe, In – Al, Bi – SiO₂, Pb – Al).

Залежність температури плавлення T_m від розміру кристалітів легкоплавкого компонента в перерахованих вище системах відповідає теоретично передбаченій залежності $T_m \sim 1/L$ (рис. 4.5).

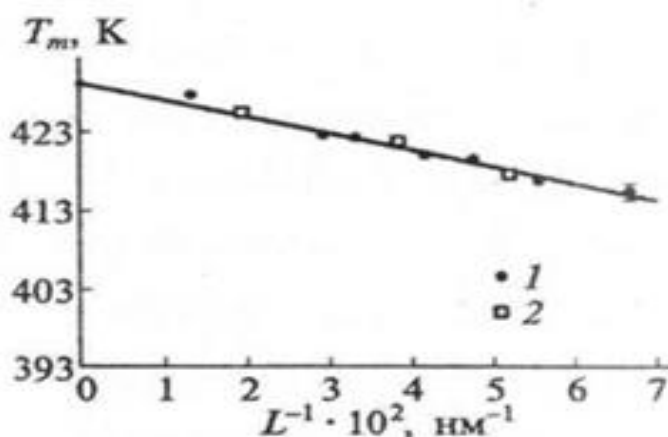


Рис. 4.5. Залежність температури плавлення частинок індія в алюмінієвій матриці від їхнього розміру:

1 – частки після подрібнення; 2 – частки після відпалу

Розрахунки та окремі експерименти показали, що температура плавлення графіту у випадку вуглецевих кластерів, що складаються з $10^3 \dots 10^4$ атомів (нанометровий розмір частинок), зсувається у бік нижчих температур на декілька сотень градусів.

Помітне зменшення температури плавлення нанорозмірних середовищ, як показують експериментальні дані, спостерігається при розмірі частинок менше 10 нм.

Пояснюється це тим, що для більшості атомів, що знаходяться на міжзеренних границях, потрібна набагато менша теплова енергія для критичного зміщення атомів.

4.4.3. Теплопровідність кристалічної ґратки в наноматеріалах

Відповідно до визначення, решіткова теплопровідність обумовлена перенесенням тепла шляхом поширення коливань кристалічної ґратки – фононів – під впливом прикладеного градієнта температури.

Коливання атомів у ґратці носять колективний характер. При цьому кожен з фононів вільно поширюється в об'ємі, що займає тіло. Таким чином, поняття фононів виникає як спосіб квантового опису процесу коливання ґратки.

Для крупнокристалічних матеріалів в умовах низьких температур ґраткова теплопровідність $\lambda_{\text{ґрат}}$ визначається вкладом трьох складових: розсіюванням фононів на фононах, розсіюванням фононів на границях зерен та розсіюванням фононів на дислокаціях та точкових дефектах.

Характер внеску цих факторів у теплопровідність наноматеріалів відрізняється порівняно з крупнокристалічними аналогами. Це зумовлено, зокрема, особливостями наноструктури.

Наприклад, в рівноважному стані в наноматеріалах практично відсутні дислокації. Нанокристали також вільні від вакансій. Отже, на цих дефектах не буде відбуватися розсіювання фононів. Що стосується домішкових атомів, то вони збагачуватимуть поверхневий шар наночастинок, якщо поверхнева енергія при цьому зменшується, і навпаки. З цього випливає, що домішкові атоми не розподілені рівномірно в об'ємі наночастинок, і розсіювання на них фононів не може бути визначальним. Таким чином, можна зробити висновок, що у наноматеріалах має переважати розсіювання фононів на фононах і границях структурних елементів.

При низьких абсолютних температурах із зменшенням розміру частинки вклади цих механізмів розсіювання збільшуються. Відповідно, решіткова теплопровідність має зростати.

Зниження температури має призводити до такого ж ефекту, оскільки середня довжина вільного пробігу фононів зростає. При

цьому як тільки довжина вільного пробігу фононів перевищить лінійні розміри кристала, переважним механізмом виявиться розсіювання фононів на границях зерен.

При зміні механізму розсіювання під час зменшення розміру частинки теплопровідність має спадати.

На рис. 4.6 наведено експериментальні залежності ґраткової теплопровідності фториду літію від температури.

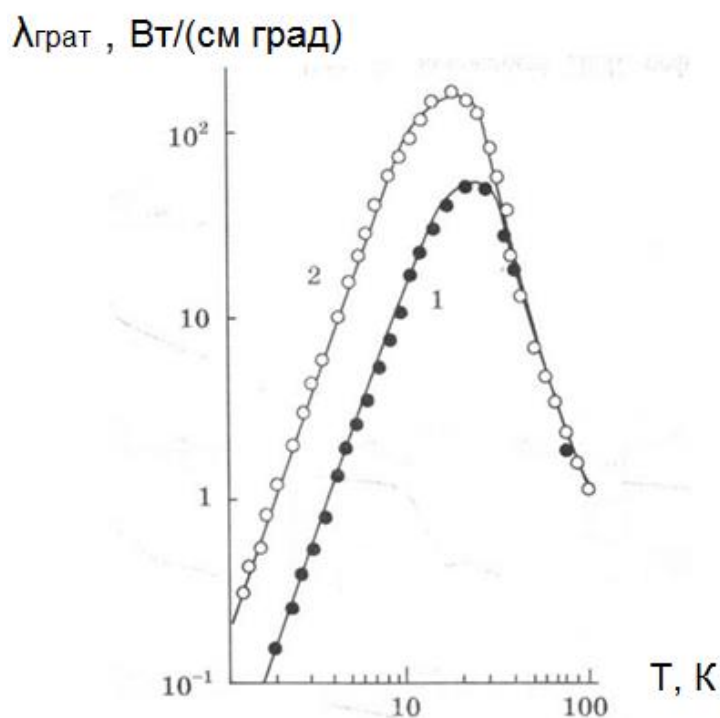


Рис. 4.6. Експериментальні температурні залежності решіткової теплопровідності монокристалів LiF, що мають поперечний переріз:

$$1 - 0,123 \times 0,091 \text{ см}^2; 2 - 0,755 \times 0,697 \text{ см}^2$$

Даний графік показує сумарний вплив різних механізмів розсіювання фононів на теплопровідність. В обох зразках до деякої температури теплопровідність зростає, що зумовлено збільшенням середньої довжини вільного пробігу фононів. У цій низькотемпературній ділянці крива теплопровідності зразка меншого розміру проходить нижче. Як тільки довжина вільного пробігу фононів стає порівнянною з розміром матеріалу,

теплопровідність починає спадати, змінюючись пропорційно T^3 . На температурній залежності теплопровідності утворюється максимум, зумовлений зміною механізму розсіювання фононів, причому у частинок меншого розміру він досягається за більш високих температур. Цей факт пояснюється тим, що рівність між лінійним розміром частинки та довжиною вільного пробігу фононів у менших зразках досягається при більш високих температурах.

4.4.4. Температура Дебая в наноматеріалах

Температура Дебая в наноматеріалах, як і інші теплові властивості, також змінюється порівняно з масивними речовинами.

Температура Дебая – це характеристична температура твердого тіла, вище якої збуджуються всі коливання кристалічної ґратки, а нижче якої деякі коливальні стани починають «вимерзати».

В наноматеріалах, як показують експериментальні дані, температура Дебая зменшується порівняно з крупнокристалічними зразками,. Причиною цього є зміна виду та границь фононного спектра малого кристалу. Причому, чим менше радіус наночастинки, тим більша її температура Дебая відрізнятиметься від величини, характерної для масивного кристала.

Пов'язане зі зменшенням розміру частинок зниження температури Дебая спостерігалось у багатьох дослідженнях.

4.5. Електричні властивості наноматеріалів

Зміна електричних властивостей наноматеріалів зі зменшенням їх розмірів, в основному, обумовлено особливостями поведінки електронів провідності. На властивості останніх, у свою чергу, впливають різні причини: мірність фази, морфологія поверхні, агрегованість частинок, спотворення структури, товщина меж зерен та багато іншого.

4.5.1. Зміна довжини вільного пробігу електронів у наноматеріалах

Відомо, що електричний опір металевих твердих тіл визначається в основному розсіюванням електронів на фононах, дефектах структури та домішках. Розсіювання електронів, в свою чергу, визначається довжиною вільного пробігу.

Під довжиною вільного пробігу l розуміють відстань, яку проходить електрон між двома послідовними актами розсіювання. Її значення обумовлено взаємодією електронів, що рухаються під дією зовнішнього електричного поля, з іонним остовом решітки. Виходячи з експериментально визначених значень питомої електропровідності в різних великокристалічних матеріалах, l за порядком величини становить від 6 до 100 нм, що еквівалентно 3...100 міжатомних відстаней.

В класичній теорії виведено таке співвідношення для питомої електропровідності металів λ :

$$\lambda = \left(\frac{ne^2}{m}\right) \cdot \left(\frac{l}{v}\right)$$

де n – концентрація електронів провідності; e – заряд електрона; m – маса електрона; v – швидкість електрона.

Отже, при зменшенні довжини вільного пробігу електронів має зменшуватися електропровідність матеріалу.

В матеріалі, розміри якого значно більші за довжину вільного пробігу електронів, можна знехтувати взаємодією електронної хвилі з поверхнею. Однак при сумірності довжини вільного пробігу та розмірів структурних складових, їх границі слід розглядати як додаткове джерело розсіювання електронів провідності. Отже, слід очікувати зміни електричних властивостей у масивних наноматеріалах, тонких плівках і ниткоподібних кристалах, товщина чи діаметр яких менше довжини вільного пробігу електронів. При цьому, якщо середня довжина вільного пробігу електронів в монокристалічному металі за даної температури дорівнює l_0 , то

середня довжина вільного пробігу електронів у плівці $l_{\text{пл}}$ порівняно з l_0 відповідно до співвідношення:

$$l_{\text{пл}} = h \left[1 + \ln \frac{l_0}{h} \right]$$

Слід зазначити, що у моделях перенесення в тонких плівках і ниткоподібних кристалах допускаються різні випадки: електрони можуть відбиватися дзеркально, а можуть розсіюватися дифузно, тобто рівномірно по всіх напрямках, незалежно від початкового напрямку їх падіння на поверхню зразка. Для реалізації різних ситуацій вводиться параметр дзеркальності, і вся різноманітність поведінки електронів полягає в інтервалі зміни параметра дзеркальності від нуля, коли поверхня вважається абсолютно шорсткою, до одиниці, коли вона вважається абсолютно дзеркальною.

При розгляді явища розсіювання передбачається, що розсіювання від поверхні плівки відбувається повністю дифузно. Даний вид розсіювання можливий при відхиленні поверхні матеріалу від ідеальної у зв'язку з розупорядкуванням атомів, наявністю домішок, адсорбційних центрів, зміною електронної структури поверхні. При дифузному відбиванні має місце непружне розсіювання на довільні кути, тобто носії заряду відбиваються від поверхні зі швидкостями, незалежними від вихідних швидкостей. Зміна імпульсу носіїв, що виникає при цьому, і призводить до зміни провідності.

У випадку ідеальної поверхні реалізується дзеркальне відбиття. У цьому випадку поверхня розсіювання не впливає на провідність, оскільки втрат енергії не відбувається.

Таким чином, залежність довжини вільного пробігу електрона тонкої плівки від її товщини спостерігається тільки у випадку повного чи часткового дифузного розсіювання від поверхні. Тільки в цьому випадку електронна хвиля, відбившись від поверхні, втратить повністю або частково складову швидкості спрямованого

руху. В результаті відбудеться розсіювання енергії і, отже, зменшення середньої довжини вільного пробігу.

На основі експериментальних даних вдалося оцінити довжину вільного пробігу електронів у нанокристалічній міді при розмірі зерен 7 нм. Вона становила приблизно 4,7 нм.

4.5.2. Електропровідність

Значення електропровідності наноматеріалів обумовлена низкою конкуруючих факторів.

По-перше, в рівноважному стані кристалічна гратка наноматеріалів вільна від вакансій та дислокацій. Це має призводити до збільшення провідності в наноструктурах порівняно з крупнокристалічними речовинами.

По-друге, в наноматеріалах не можна нехтувати впливом границь зерен, і, очевидно, вони повинні вносити найбільший вклад у зміну провідності.

По-третє, в нанокристалах розмір зерен стає порівняним з довжиною вільного пробігу електронів провідності.

Останні дві причини виявляються домінуючими і призводять до збільшення розсіювання електронів і, отже, зменшення питомої електропровідності наноматеріалів порівняно з крупнокристалічними речовинами.

У випадку, коли розсіювання на поверхні та в об'ємі статистично незалежні, справедливе співвідношення:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_0} + \frac{1}{l_s}$$

де l_0 і l_s - середні довжини вільного пробігу при розсіюванні в об'ємі та на поверхні, відповідно.

З цього виразу, після певних перетворень, випливає, що при зменшенні лінійних розмірів матеріалу величина його питомого електроопору ρ збільшується.

Цей висновок підтверджується численними експериментальними даними. Значне збільшення значення ρ зі

зменшенням розміру зерна виявлено в нанодисперсних Cu, Pd, Fe, Ni, Ni-P, Fe-Cu, Si-B, NiAl.

На рис. 4.7 наведено температурні залежності електроопору наноструктурних зразків нікелю, отриманих імпульсним електроосадженням ($L = 22 \dots 3 \cdot 10^5$ нм; товщина зразка 30...150 мкм).

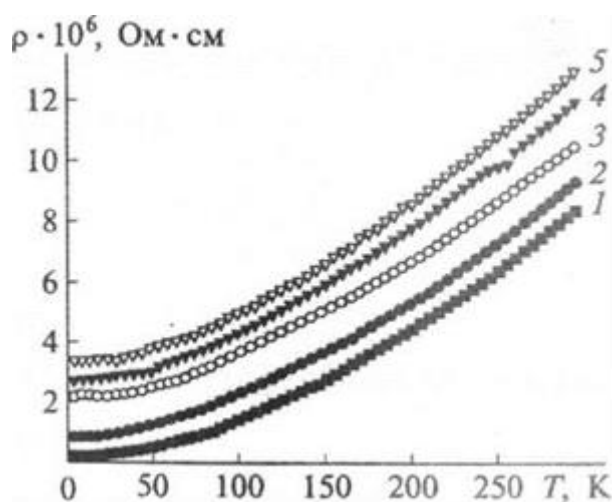


Рис. 4.7. Температурна залежність електроопору зразка нікелю з кристалітами розміром:

1 – $3 \cdot 10^5$; 2 – 55; 3 – 30; 4 – 27; 5 – 22 нм

Електроопір збільшується із зменшенням розміру зерна у зв'язку з відзначеними раніше дефектами структури, але слід брати до уваги також зміну фононного спектру та можливий вплив домішок. В принципі, практично для всіх металоподібних наноматеріалів характерний значний залишковий електроопір при $T = 1 \dots 10$ К і мале значення температурного коефіцієнта електроопору (ТКЕ).

Помітна зміна електроопору зазвичай починається при $L \leq 100$ нм. Оцінки показують, що питомий електроопір на міжзеренній границі становить $\rho_{г.м.} \approx 3 \cdot 10^{-12}$ Ом · см і є практично однаковим для нано- і крупнокристалічних матеріалів.

Таким чином, загальний електроопір наноматеріалу можна розрахувати за формулою

$$\rho_{\Sigma} = \rho_0 + \rho_{\text{г.м.}} \left(\frac{S}{V} \right)$$

де ρ_0 – електроопір монокристалічного матеріалу із заданим вмістом домішок та дефектів;

S – площа межзеренних кордонів;

V – об'єм.

Зі зменшенням L зменшується ТКЕ (температурний коефіцієнт електроопору), який дорівнює $(1/\rho)(\Delta\rho/\Delta T)$, що спостерігається на зразках Pd, Ni, сплаву Ni – P та ін. Так, при переході від монокристалів до полікристалів та нанокристалів значення ТКЕ дибориду титану складають $3 \cdot 10^6$, $1,5 \cdot 10^3$, $0,3 \cdot 10^3$ K^{-1} відповідно. Така зміна пов'язана головним чином із значним збільшенням електроопору наноб'єктів.

При аналізі електроопору плівок слід враховувати можливість розсіювання електронів зовнішніми поверхнями, а також топографію останніх, наявність стовпчастої або багат шарової структури. Плівки за характером залежності ρ від товщини без урахування нанокристалічності прийнято умовно поділяти на три групи:

1. товсті, провідність яких можна порівняти з провідністю крупнокристалічних об'єктів. Мінімальна товщина таких монокристалічних плівок більше, ніж 100 нм;

2. тонкі ($\delta \sim 10$ нм), провідність яких значно менша, ніж товстих, а ТКЕ близький до нуля;

3. острівцеві ($\delta \sim 1$ нм), провідність яких відрізняється від компактного матеріалу на декілька порядків, а ТКЕ набуває негативних значень.

Температурні залежності електроопору наноструктурної міді з розміром частинок 7 нм представлені на рис. 4.8. Для порівняння на графіку наведені дані для звичайного мідного дроту.

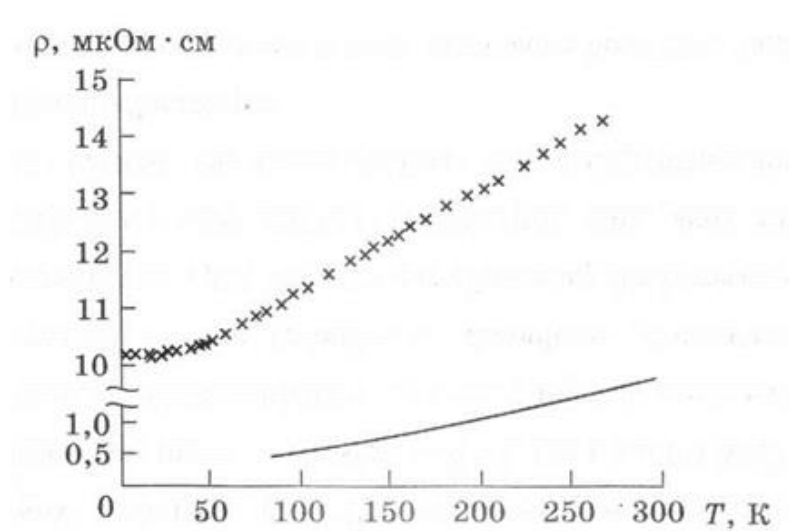


Рис. 4.8. Температурна залежність електроопору наноструктурної міді. Суцільною лінією показані дані для крупнокристалічного мідного дроту

Експериментальні залежності зміни електроопору зі зростанням температури для системи Ni-P з розміром частинок від 14 до 102 нм показано на рис. 4.9.

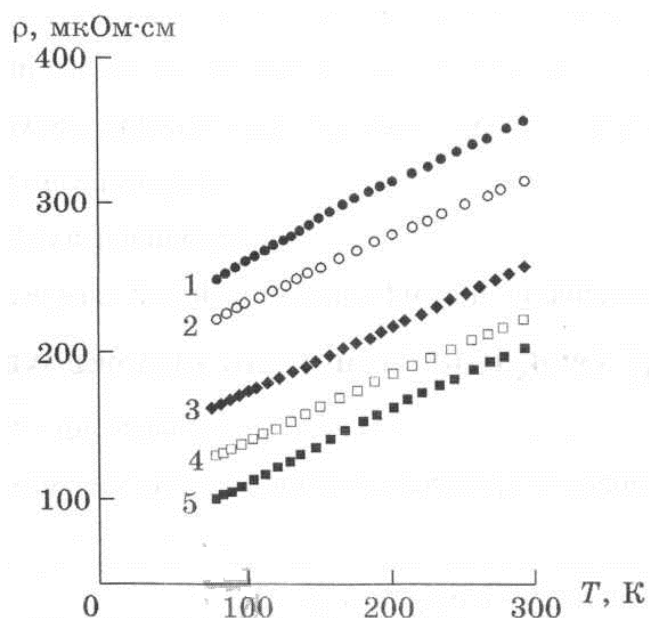


Рис. 4.9. Температурна залежність електроопору нанопорошків Ni-P з різним розміром частинок: 1 – 14; 2 – 30; 3 – 51; 4 – 102 нм; 5 – крупнокристалічний зразок

З наведених результатів видно, що зі збільшенням розміру частинок опір зразків зменшується, але все одно залишається вищим, ніж у крупнокристалічному матеріалі.

Залежність електроопору зразків наноструктурної міді, отриманих методами інтенсивної пластичної деформації, від зворотної величини середнього розміру зерен представлена на рис. 4.10. У процесі отримання в матеріалі сформувалися зерна величиною близько 100 нм. З метою визначення розмірної залежності електроопору від величини зерна зразки відпалювали. На графіку ρ виражений у відносних одиницях, де за ρ_0 прийнято значення, до якого прагне електроопір при наближенні до температури плавлення.

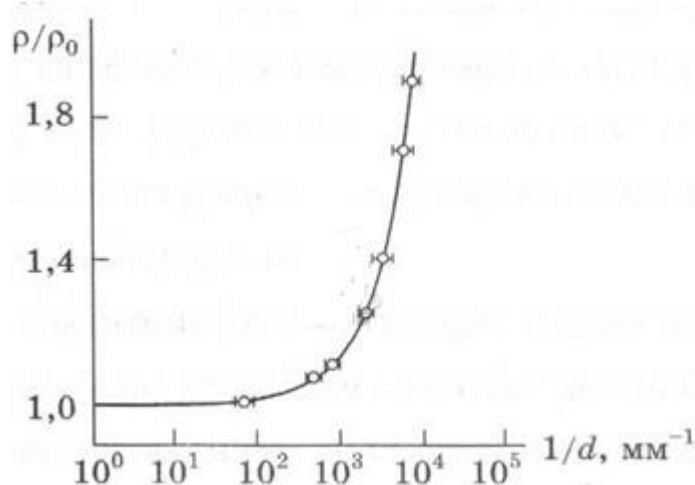


Рис. 4.10. Залежність відносного питомого електроопору наноструктурної Cu від середнього розміру зерен.

Суцільною лінією представлена розрахована крива:
 ρ_0 - питомий електроопір монокристалічної міді.

Як видно з рисунка, отримана залежність має нелінійний характер. Поки розмір зерен перевищує 10 мкм, електроопір незначно змінюється. Більш очевидним зростання електроопору стає під час подальшого зменшення розміру зерен, і різкі зміни спостерігаються при наближенні до нанообласті.

Отримана розмірна залежність є справедливою і для керамічних матеріалів.

На рис. 4.11 представлені залежності електроопору плівок TiB_2 від їх товщини та температури відпалу, а також вплив величини зерна на електропровідність.

Важливу роль при аналізі електричних властивостей наноматеріалів відіграють параметри $k = \delta/l$ і L/l , тобто товщина плівки і розмір зерен, нормовані на довжину l вільного пробігу носіїв заряду, а також коефіцієнти дзеркального відбивання електронів від зовнішніх поверхонь і тунелювання через поверхні розділу.

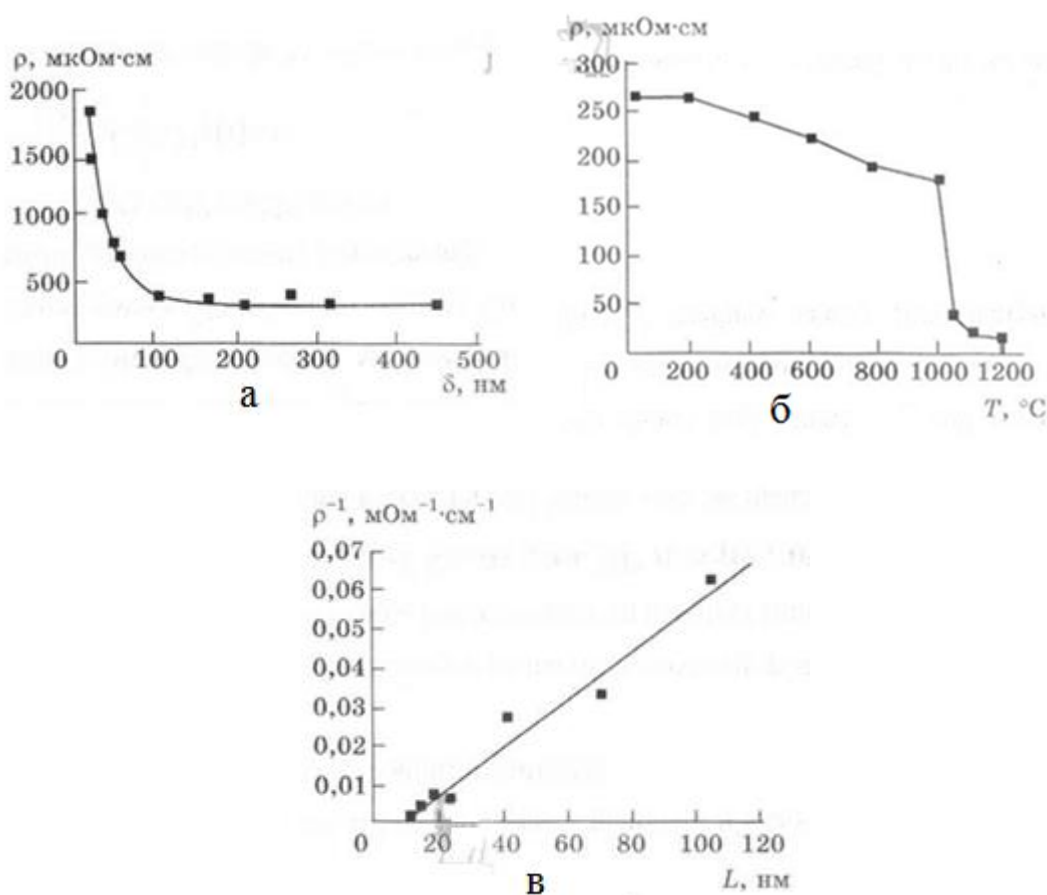


Рис. 4.11. Вплив товщини (а), температури відпалу (б) та величини зерна (в) на електроопір (а, б) та провідність (в) плівок TiB_2

На рис. 4.12 наведено розрахункові залежності зміни відносного електроопору плівок ρ/ρ_0 від їх приведеної товщини δ/l з урахуванням коефіцієнта дзеркальності, тобто частки електронів, дзеркально розсіюваних поверхнями плівки.

З даних рис. 4.12 випливає, що для коефіцієнта дзеркальності $p = 1$, тобто повного дзеркального розсіювання, коли після зіткнення електрона з поверхнею зберігається його енергія і паралельна поверхні складова імпульса, електроопір плівок не залежить від їх товщини. Найбільш різка розмірна залежність спостерігається при $p = 0$ (так зване дифузне розсіювання, коли після зіткнення характеристики електрона стають іншими).

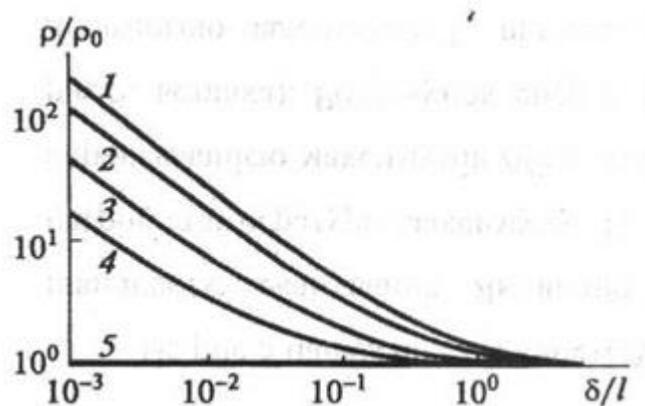


Рис. 4.12. Залежність електроопору ρ/ρ_0 плівок від їх товщини при різних значеннях коефіцієнта дзеркальності p :
1 – $p = 0$; 2 – 0,3; 3 – 0,7; 4 – 0,9; 5 – 1,0

Таким чином, вплив розміру кристалітів на електроопір наноматеріалів вимагає врахування багатьох факторів і не завжди піддається точному аналітичному опису. Але в загальному випадку якщо товщина плівки та розмір кристаліту менше довжини вільного пробігу носіїв, то розсіювання останніх на поверхнях розділу стає суттєвим, що і призводить до значного зростання електроопору, а електрон-фононна взаємодія відіграє другорядну роль.

4.5.3. Явище надпровідності в наноматеріалах

Експериментально виявлено, що у деяких метали і сплавів відбувається різке падіння питомого електроопору поблизу певної температури T_c , званої температурою переходу в надпровідний стан.

При цьому електрони провідності рухаються в надпровіднику безперешкодно – без тертя об вузли кристалічної решітки. Теорія розглядає явище надпровідності як надплинність електронів у металі з відсутністю тертя.

Явище надпровідності речовини пов'язане з можливістю утворення у ньому пов'язаних пар електронів. Виникнення зв'язаного стану можливе, якщо кулонівське відштовхування між електронами компенсується їх фононним обміном, який при досить низьких температурах призводить до слабкої притягальної взаємодії. Це явище називається електрон-фононою взаємодією. Воно полягає в тому, що електрон деформує решітку у своїй околиці, що еквівалентно народженню фонону, який, поширюючись по кристалу, поглинається другим електроном.

Оскільки різні фактори діють протилежним чином щодо зміни T_c , відносно розмірної залежності температури T_c переходу частинок у надпровідний стан теоретично важко зробити однозначні прогнози.

Насамперед, на температуру переходу в надпровідний стан повинні впливати зміни у фононному спектрі наночастинки. Оскільки розмірний фактор накладає ряд обмежень на частоти коливань фононів, то виникають ефекти жорсткості або розм'якшення спектра.

В наночастинці виникає обмеження фононного спектру з боку низьких частот, тому що в ній не можуть бути реалізовані коливання решітки з довжиною хвилі, більшої, ніж розмір частинки. Отже, фононний спектр з боку довгих хвиль (або малих частот) виявляється обрізаним. Таку зміну фононного спектра визначають як посилення його жорсткості. З іншого боку, у наночастинках за рахунок поверхневих коливань відбувається посилення вкладу довгохвильових мод фононного спектру. Цей процес еквівалентний його розм'якшенню.

В результаті в наночастинках порівняно з твердим тілом великих розмірів фононний спектр деформується, причому його жорсткість і розм'якшення спостерігаються одночасно.

В свою чергу, розм'якшення фононного спектру наночастинок, обумовлене вкладом поверхневих коливальних мод, призводить до зниження середньої частоти фононів і, як наслідок, зростання параметра електрон-фононної взаємодії. Результатом розм'якшення фононного спектра є підвищення критичної температури T_c .

До зростання температури переходу в надпровідний стан призводить також посилення жорсткості фононного діапазону. При цьому через обрізання довгохвильового спектру для досягнення точки, в якій число фононів на одиницю об'єму в масивному металі та наночастиці буде однаковим, необхідно збільшити температуру останньої. Звідси випливає, що T_c в наночастиці має бути більшою за температуру надпровідного переходу крупнокристалічного матеріалу.

В ансамблі наночастинок існує ще одна причина зростання T_c . Вона пов'язана зі збільшенням густини ρ упаковки наночастинок, яка визначається як відношення густини зразка до густини масивного матеріалу. Як видно із рис. 4.13 збільшення щільності упаковки частинок олова радіусом 10 нм призводить до зростання температури переходу в надпровідний стан.

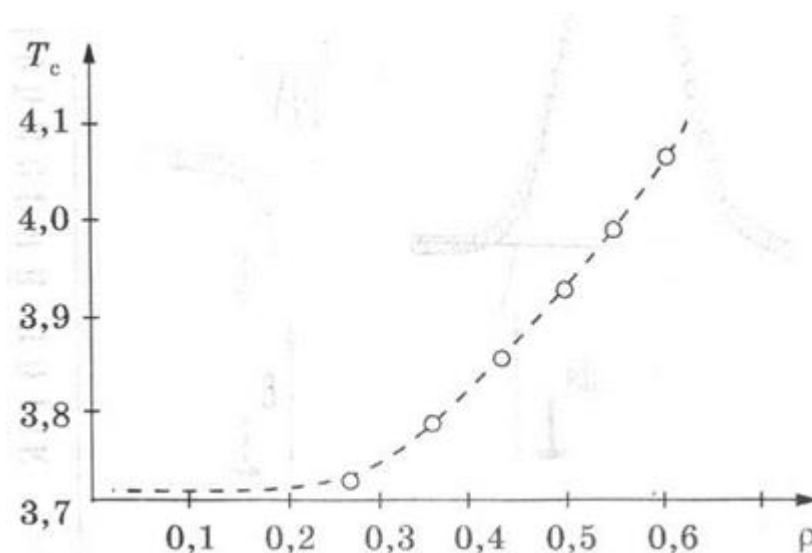


Рис. 4.13. Залежність температури переходу в надпровідний стан частинок Sn радіусом 10 нм від густини ρ їх упаковки

Дане явище можна пояснити наступним чином. Нехай електрони, що знаходяться на близько розташованих частинках, утворюють пари через бар'єр між ними ефективніше, ніж у суцільному металі. Тоді при збільшенні щільності упаковки частинок кількість пар збільшиться, що призведе до посилення надпровідності. При цьому матеріал діелектрика, що розділяє частинки істотної ролі не відіграє.

До зменшення критичної температури призводить інша група ефектів, пов'язана з флуктуаціями заряду, параметра порядку та електромагнітного поля. Найбільший внесок дає флуктуація числа електронів на частинці. Якщо електростатична енергія, пов'язана із зарядовими флуктуаціями, перевищує енергію утворення електронної пари, то надпровідність руйнується. З урахуванням цього критичний радіус, при якому матеріал переходить в звичайний стан, становить приблизно 10 нм. При екрануванні електростатичної взаємодії про шарком, наприклад, діелектричного оксиду, яким оточена частка, критичний радіус стає меншим.

Кореляційну довжину або довжину когерентності, якій відповідає відстань ξ між електронами пари, можна оцінити з рівняння:

$$\xi = \frac{h\nu_F}{k_B T_c}$$

де h – стала Планка; ν_F – швидкість електрона на рівні Фермі; k_B – постійна Больцмана; T_c – температура переходу в надпровідний стан.

Розрахунок показує, що $\xi \approx 10^{-6}$ м. Це означає, що електрони, що утворюють пару, знаходяться один від одного на відстані близько 10^4 періодів кристалічної ґратки. Іншими словами, вся електронна система надпровідника являє собою пов'язаний колектив, що простягається на величезні, за атомними масштабами, відстані.

Виходячи з наведених розрахунків, можна зробити неправильний висновок, що перехід у надпровідний стан

неможливий для частинок, розмір яких менший за кореляційну довжину. Насправді, це не зовсім так. Довжина когерентності вказує тільки, на якій відстані електрони можуть утворювати пари шляхом обміну фононами через решітку. Але процес взаємодії відбувається також і у електронів, що знаходяться один від одного і на меншій відстані.

Розроблено кілька методів оцінки мінімального розміру частинок, які ще можуть бути переведені у надпровідний стан.

Згідно з одними оцінками для переходу матеріалу у надпровідний стан кількість електронів N_e в наночастинці повинна задовольняти умові $N_e > 10^3$. Отже, в наночастинці з $N_e \sim 10^3$ не буде достатньої кількості електронів для переходу матеріалу у надпровідний стан.

Інший метод пов'язаний з оцінкою величини так званого критичного об'єму V переходу в надпровідного стан. Згідно з ним для частинок, об'єм яких менший за розрахований за формулою

$$V = \lambda_F 2 \xi_0 ,$$

де λ_F – довжина хвилі електронів на рівні Фермі, ξ_0 -довжина когерентності при $T = 0$ К для крупнокристалічного металу,

Для частинок, об'єм яких менший за розрахований за даною формулою, необхідно враховувати також квантування електронного спектра. Надпровідність стає неможливою, коли відстань між електронними енергетичними рівнями виявляється порівнянною з енергією утворення електронних пар. Проведені розрахунки показують, що для частинок свинцю діаметром 2,2 нм, що містять 736 електронів, стан надпровідності вже не досягається. Для частинок олова ця величина становить 5 нм.

Необхідно звернути увагу на ще одну обставину, що впливає на розмірну залежність T_c наночастинок. Як правило, експерименти здійснюються на великій сукупності частинок, які так чи інакше взаємодіють одна з одною і з навколишнім середовищем. Наслідком цього буде розмиття переходу до надпровідного стану, яке збільшується при зменшенні розмірів частинок. Даний ефект, часто

званий флуктуаційним, стає помітним, коли $\xi/k_B T_c \sim 0,001$. Як тільки в ансамблі наночастинок починають переважати флуктуаційні ефекти, зростання критичної температури змінюється спадом, а потім спостерігається зникнення надпровідності.

В деяких нанопорошках чистих металів T_c збільшується при зменшенні розміру частинок до ~ 5 нм. Зростання критичної температури надпровідності зі зменшенням розміру частинок спостерігається, наприклад, у Al (рис. 4.14).

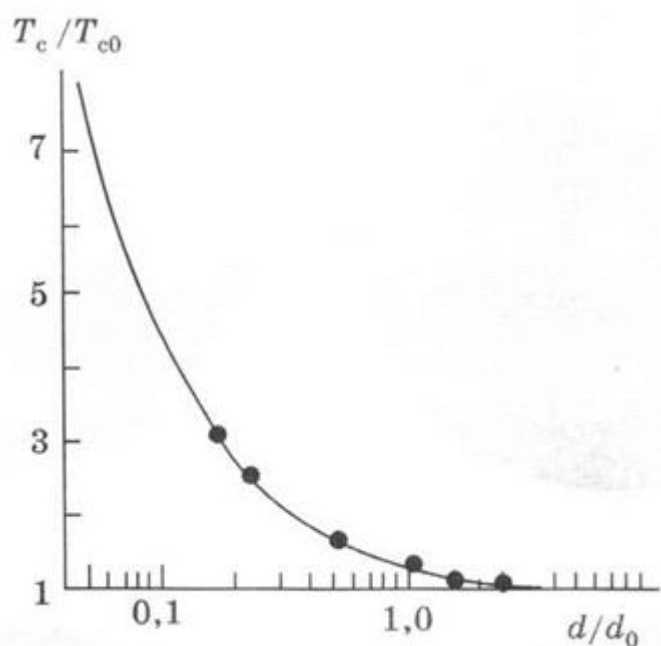


Рис. 4.14. Залежність відносної температури надпровідності T_c від відносного діаметра частинок Al:

T_{c0} – температура надпровідного переходу масивного металу;
 d_0 – деякий діаметр, при якому $T_c = T_{c0}$; суцільна лінія –
результати розрахунку

В системах типу плівки металу на інородній підкладці спостерігалось досить значне збільшення T_c із зменшенням розмірів кристалітів. Зростання температури переходу в надпровідний стан In (рис. 4.15), Al, а також Sn, Mo, Ga починається приблизно при товщині плівки близько 100 нм.

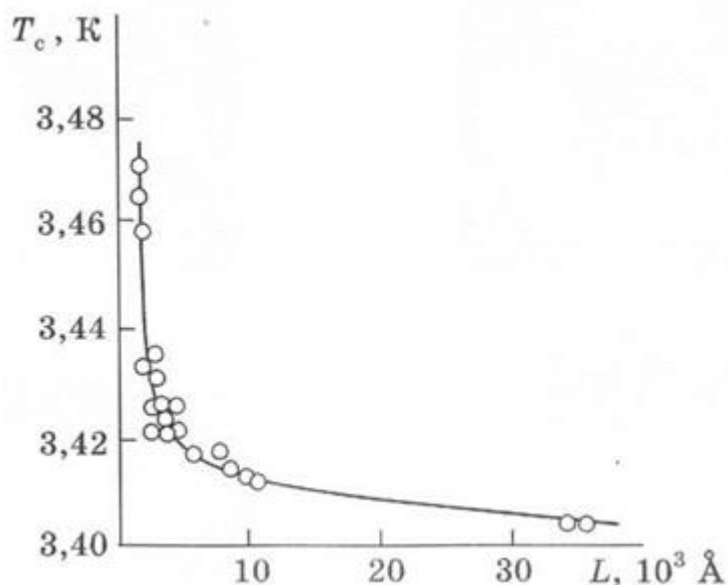


Рис. 4.15. Залежність T_c від товщини плівки індія

Однак існує ряд експериментальних результатів, що свідчать про зниження температури переходу в надпровідний стан. Це спостерігалось, наприклад, в наночастинках Pb, у яких T_c зменшувалася при зменшенні їхнього розміру.

Також зниження температури переходу в надпровідний стан встановлено для нанопорошку нітриду ніобію $\text{NbN}_{0,9-1,05}$ з розміром частинок 28...44 нм. Аналогічні результати спостерігалися для оксидного надпровідника Bi-Sr-Ca-Cu-O з розміром частинок 10 нм, отриманого кристалізацією з аморфного стану.

В ряді систем, зокрема Mo – SiO_2 , Mo-Ge, Mo-Y, Al – Al_2O_3 , In, Tl у пористому склі, зі зменшенням розміру металевих частинок спостерігається спочатку підвищення T_c до максимуму, а потім її зменшення.

Таким чином, розмірна залежність температури переходу до надпровідного стану в даний час однозначно не встановлена. З викладеного вище випливає, що в залежності від природи, форми, умов приготування та зберігання зразка T_c може бути як вище, так і нижче температури переходу в надпровідний стан крупнокристалічного матеріалу.

4.6. Механічні властивості наноматеріалів

Створення об'ємних полікристалічних матеріалів з розміром зерна менше 100 нм, привернуло увагу до вивчення їх структури та механічних властивостей.

Механічні властивості наноматеріалів, а саме: твердість, міцність, пластичність, пружні характеристики – інтенсивно вивчаються при кімнатних, низьких та високих температурах. Незалежно від області застосування будь-які матеріали повинні відповідати певним механічним характеристикам, що зумовлює інтерес до дослідження проблем деформації та руйнування, до розробок у галузі конструкційних матеріалів, експлуатація яких визначається насамперед рівнем механічних властивостей.

Міцність і особливо пластичність є надзвичайно структурно-чутливими параметрами, і для них проблема атестації стосовно наноматеріалів набуває першорядного значення.

Механічні властивості матеріалів зазнають значних змін при зменшенні розмірів зерен. Відомо, що міцність, пластичність та інші механічні характеристики матеріалів визначаються, насамперед, наявністю різних дефектів, їх концентрацією та розподілом. Особливості механічних властивостей наноматеріалів обумовлені особливим розподілом дефектів, відмінним від їх розподілу в об'ємному матеріалі. Саме він відіграє основну роль при прояві тих чи інших механічних властивостей наноматеріалів.

Зокрема було встановлено закономірне збільшення міцності на розрив при витонченні волокон скла. Так, для скляних волокон діаметром 2,5 мкм межа міцності на розрив становить 3500 МПа, тоді як для звичайного скла вона дорівнює ~ 100 МПа.

Така залежність пояснюється зменшенням ймовірності дефектоутворення (насамперед мікротріщин) при зменшенні лінійних розмірів елементів системи.

Окрім міцності, дефекти кристалічної структури впливають на пластичні властивості матеріалів. Так, наявність дислокацій зумовлює непружні деформації, при яких матеріал незворотно

змінюється при прикладанні навантаження більшого, ніж межа пружності. Матеріали, які не містять дефектів (індивідуальні вуглецеві нанотрубки), характеризуються великими значеннями межі пружності і модуля Юнга.

При дослідженні механічних властивостей наноречовин було виявлено новий ефект, який полягає в одночасному збільшенні міцності та зростанні пластичності. Ці властивості визначають можливість розробки нових високоміцних, зносостійких, надпластичних виробів, що викликає значний інтерес до дослідження та отримання об'ємних матеріалів з наноструктурою.

Механічні властивості суттєво залежать від структури матеріалу і пов'язані з методом його отримання. Наявність пор, мікротріщин та інших дефектів структури, залишкові напруження, зміна розмірів зерен, домішки в об'ємі зерен і на поверхнях розділу – все це повинно враховуватися при аналізі механічних властивостей наноматеріалів.

При розгляді механічних властивостей полікристал зазвичай представляють як сукупність довільно орієнтованих монокристалів, відокремлених один від одного кутовими межами. За цією моделлю на початкових стадіях накладання навантаження картина деформації всередині кожного зерна має бути такою ж, якби це зерно деформувати окремо. Оскільки орієнтація зерен по відношенню до прикладеного напруження різна, деформація в них починається не одночасно і розвивається неоднорідно. Таким чином, вважається, що особливості поведінки механічних властивостей в крупнозернистих полікристалах обумовлені насамперед двома факторами: наявністю кутових границь та розорієнтацією зерен.

Наноструктурний матеріал також можна уявити як сукупність дуже дрібних кристалів, відокремлених один від одного великокутовими границями розділу. З цього випливає, що механічні властивості та поведінка нано- крупнокристалічних речовин під впливом навантаження мають бути подібними. Експерименти показують, що це припущення виправдане лише до певних розмірів зерен.

Через труднощі у виготовленні нанокристалічних зразків для випробування на розтягування переважного поширення набули випробування на твердість. Для виконання останніх використовують невеликі зразки довільної форми. Для наноструктурних плівок також широко поширений метод з використанням спеціальної апаратури - наноінденторів, що застосовують дуже невеликі навантаження (близько 0,01 Н і менше) та вимірювання у процесі навантаження. Однак, незважаючи на відносну простоту дослідження твердості, завжди потрібно звертати увагу на інтервал навантажень, що використовуються, товщину плівок, топографію їх поверхні, залишкові напруження та інші фактори, що впливають на твердість.

4.6.1. Твердість наноматеріалів

Твердість – це одна із основних механічних властивостей матеріалу. Дослідження цієї властивості застосовується щодо фазових і структурних перетворень, і навіть як засіб контролю якості виробу.

Твердість – це опір матеріала пластичній деформації при вдавлюванні в нього більш твердого тіла (індентора), наприклад, алмазу.

Серед механічних властивостей нанокристалічних матеріалів насамперед слід відзначити надзвичайно високу твердість.

Твердість, переважно, визначається межею плинності (текучості). Розмір зерен суттєво впливає на твердість.

Для металевих крупнозернистих матеріалів з розміром зерен L більше 1 мкм залежність твердості від величини зерна $H(L)$ визначається законом Холла-Петча:

$$H(L) = H_0 + kL^{-1/2}$$

де H_0 – твердість тіла зерна, Па; k – коефіцієнт пропорційності; L – розмір зерна, м.

Закон Холла-Петча виконується і для деяких наноматеріалів

Отримане співвідношення показує, що зменшення розміру зерен має призводити до зміцнення матеріалу. Дійсно, при кімнатній температурі твердість наноматеріалів у 2...7 разів вища, ніж у крупнокристалічних аналогів.

Збільшення твердості матеріалів відповідно до закону Холла-Петча пов'язане безпосередньо із взаємодією дислокацій та міжзеренних границь. Деформація матеріалу пов'язана з переміщенням дислокацій, при цьому границі зерен є ефективними бар'єрами для їх руху. Рух дислокацій гальмується на границі, що пов'язано з неможливістю переходу в сусіднє зерно через різну орієнтацію шарів та наявність межзеренної границі.

Зрозуміло, що чим дрібніше зерно, тим частіше зустрічаються ці бар'єри на шляху ковзних дислокацій, і, отже, потрібні більші напруження для пластичної деформації матеріалу вже на її початкових стадіях. При навантаженні матеріалу відбувається витіснення дефектів на поверхню зерна та неможливість їх подальшого поширення, що призводить до збільшення пружних характеристик матеріалу. Як наслідок, у міру подрібнення зерна твердість зростає. Однак після досягнення деякої критичної величини зерен, у більшості випадків відбувається її зменшення (рис. 4.16).

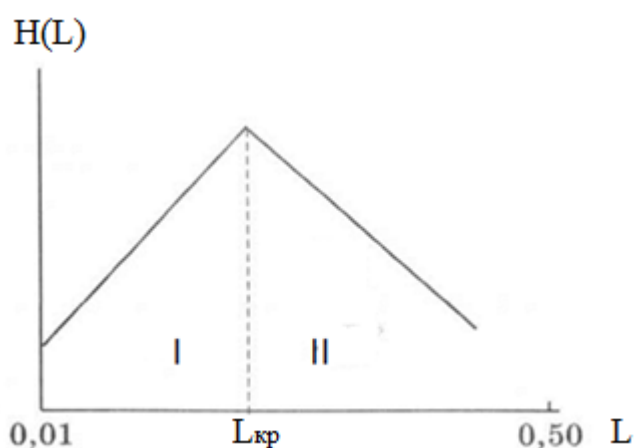


Рис. 4.16. Схема залежності твердості матеріалу від розміру зерна: I - область, що підпорядковується закону Холла-Петча; II - область аномальної залежності

Видно, що твердість зростає при зменшенні розміру зерна до деякого критичного значення $L_{кр}$, а при $L < L_{кр}$ твердість у загальному випадку зменшується.

Чинники, що визначають величину критичного розміру зерна, на даний час не з'ясовані. Очевидно, на величину твердості помітно впливають пори, мікротріщини та інші особливості макроструктури об'ємних нанокристалічних матеріалів, пов'язані з методом одержання.

Таким чином вплив розміру зерен на твердість нанокристалічного матеріалу неоднозначний і залежить від співвідношення між межею текучості і швидкістю пластичної деформації.

Слід зазначити, що відхилення від закону Холла-Петча спостерігається не завжди. Аналіз експериментальних даних мікротвердості компактних нанокристалічних матеріалів показав, що закон Холла-Петча виконується при зміні розміру зерна L в інтервалі від 20 до 500 нм.

До певної межі твердість наноструктури може перевищувати твердість крупнозернистих матеріалів в декілька разів.

Для нанорозмірного стану закон Холла-Петча не є універсальним. Так, згідно з експериментальними даними, при зменшенні розміру зерен наноміди від 5 мкм до 16 нм твердість збільшується приблизно в 2,5 рази, проте при зміні величини зерен від 16 до 8 нм твердість знижується приблизно на 25%. Зменшення твердості спостерігалось також при подрібненні зерен наноструктурного Pd від 13 до 7 нм, наносплавів Ni-P, TiAlNb, TiAl, NbAl від 100 до 6...10 нм. Суперечливість експериментальних даних щодо розмірної залежності твердості наноматеріалів може бути наслідком різної структури границь розділу.

Для нанокристалічних металів Ag, Se, Fe, Ni спостерігалось збільшення твердості зі зменшенням розміру кластера до 4... 6 нм, згідно із законом Холла – Петча, для різних зразків одного й того самого металу різного розміру. Однак, якщо збільшувати розмір нанокластерів на одному і тому самому зразку шляхом відпалу

наноматеріалу, то закон Холла – Петча виконується тільки для $D > 12...20$ нм. Такі результати можуть бути наслідком залежності твердості і від структури границь розділу.

На рис. 4.17 а, б показано вплив розміру зерен на твердість, міцність та відносне подовження зразків заліза, отриманих методом гарячого пресування порошків, підданих інтенсивному подрібненню.

Якщо твердість як найменш структурно-чутлива характеристика закономірно збільшується із зменшенням розміру зерна, то міцність і особливо пластичність суттєво знижуються.

Електронно-мікроскопічне дослідження зразків виявило наявність у структурі несучільностей та пор з надрізами (рис. 4.17, в), які провокували зародження тріщин, що сприяло зниженню показників міцності і особливо пластичності, нівелюючи позитивний вплив наноструктури.

Наявність пор та інших дефектів, залишкові напруження, домішки в об'ємі зерен та на поверхнях розділу, текстура – все це має враховуватися при аналізі механічних властивостей наноматеріалів.

Самі по собі поверхні розділу (границі зерен) є перешкодами на шляху розповсюдження дислокацій та тріщин, що й визначає підвищення міцності та твердості наноматеріалів, якщо немає спотворюючих факторів, подібних до представлених на рис. 4.17, в.

Твердість за Віккерсом пов'язана з межею плинності σ при температурах нижче $(0,4-0,5)T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавлення) приблизним емпіричним співвідношенням $H/\sigma \approx 3$.

Таким чином, для межі плинності наноматеріалів $\sigma(L)$ справедливий вираз, аналогічний формулі (4.1):

$$\sigma(L) = \sigma_0 + k_y L^{-1/2}$$

де σ_0 – напруження, необхідне для переміщення дислокацій всередині зерна, Па; k_y – коефіцієнт, що визначає труднощі передачі деформації від зерна до зерна.

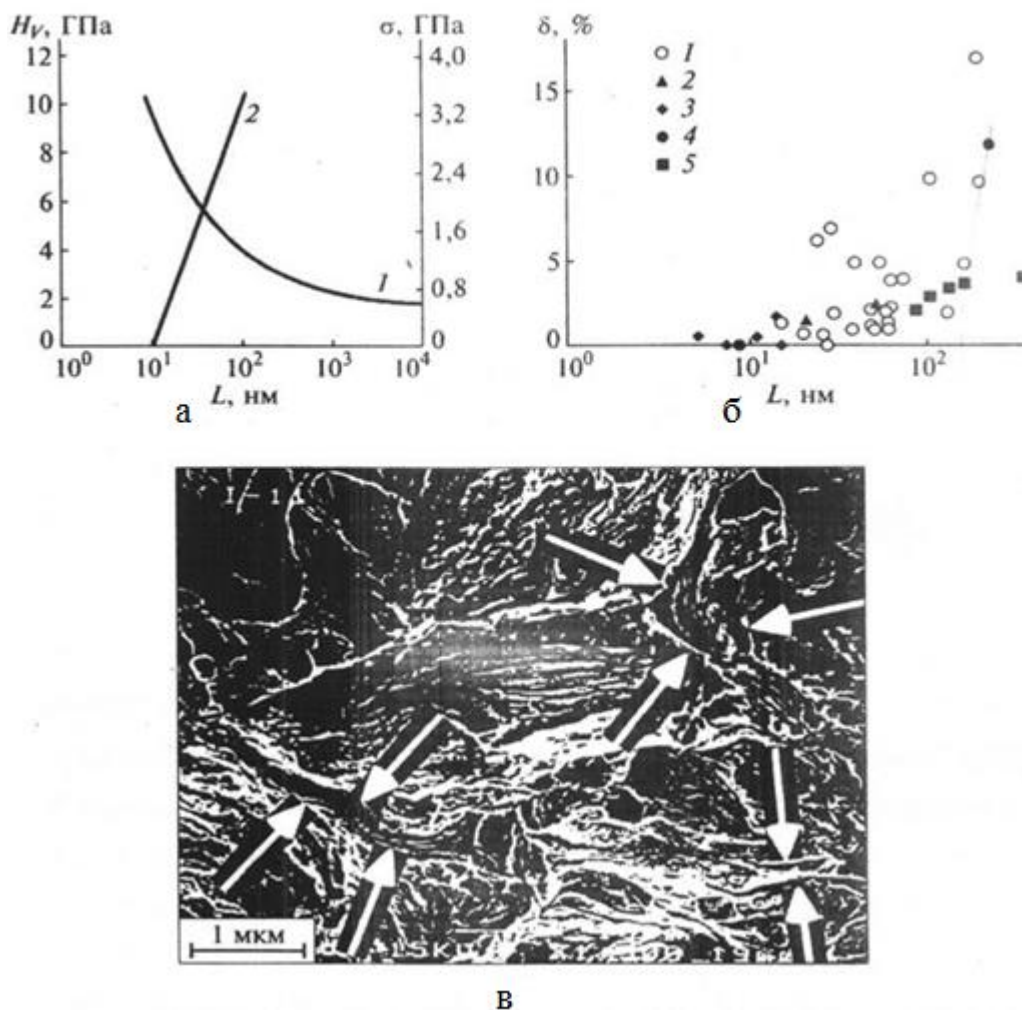


Рис. 4.17. Вплив розміру зерен на властивості матеріалів:
 а – залежність твердості (1) та межі міцності (2) залізного компакту від розміру зерен;
 б - залежність відносного подовження зразка міді (1), срібла (2), паладію (3), сплаву алюмінію з цирконієм (4), алюмінію з титаном (5);
 в – мікрофотографія залізного компакту, отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопа (стрілками показані пори та розриви)

Дослідження твердості та випробування на вигин титану показали, що після інтенсивної пластичної деформації твердість та міцність наноматеріалу досягають максимальних значень, які більш ніж утричі вищі, порівняно з відпаленим крупнозернистим станом. Подальший відпал, до температур 300–350 $^{\circ}\text{C}$, майже не змінює

значення твердості. Проте вище $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, коли починається зростання зерен, вона різко зменшується. При цьому значення межі плинності σ значно зменшується вже після відпалу при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, що пов'язано з початком змін структури.

Дефектна структура зерен також може впливати на властивості міцності наноматеріалів.

Вплив відносної густини τ ($\tau = 1 - \theta$, де θ – пористість) на твердість та модуль пружності нанокристалічного TiN, отриманого обробкою ультрадисперсного порошку TiN в умовах високих тисків і температур показано на рис. 4.18.

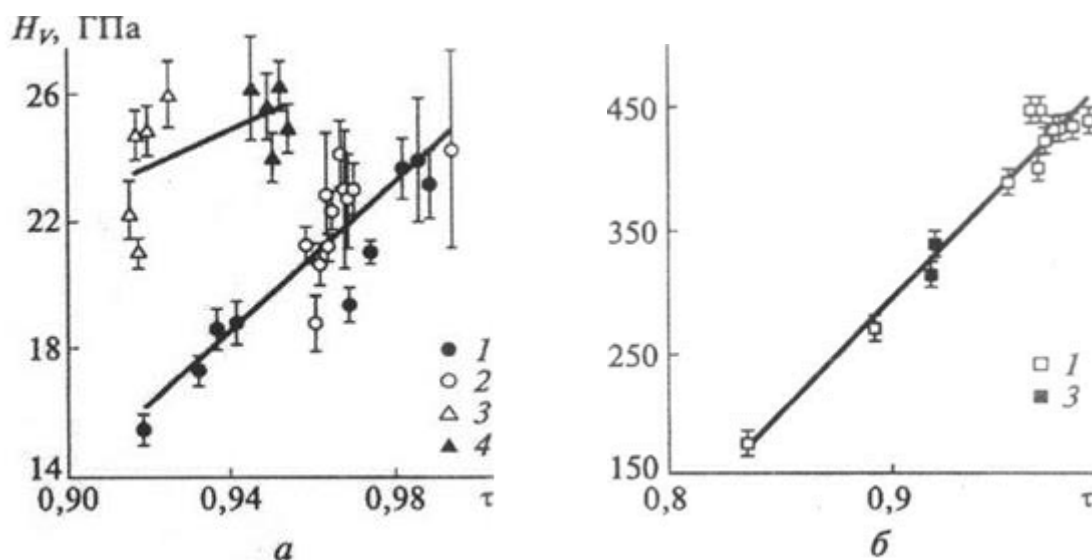


Рис. 4.18. Залежність мікротвердості H_V (а) та модуля Юнга E (б) від відносної густини τ нанокристалічних зразків TiN, отриманих при високих значеннях тиску та температури з ультрадисперсного порошку TiN з частинками розміром:

1 – 80; 2 – 70; 3 – 18; 4 – 16 нм

Як видно, залежність має лінійний характер, причому щодо модуля пружності ефект наноструктури не виявляється.

У випадку багат шарових плівок TiN – NbN та TiN – ZrN, судячи з даних рентгеноструктурного аналізу, двофазна структура та поверхні розділу зберігаються аж до товщин ~ 10 нм, і твердість продовжує зростати, досягаючи значень, близьких до таких для

алмаза. Ці дані наочно демонструють роль поверхонь розділу як перешкод на шляху поширення дислокацій та тріщин.

Збільшення твердості металевих наноматеріалів може становити 500–600 %, для крихких об'єктів таке збільшення дещо нижче, але також досить значне – до 200–300 %.

Твердість деяких наноматеріалів наведено у табл. 4.1.

Таблиця 5.1. Твердість і розмір зерна деяких наноматеріалів, отриманих методами компактування

| Склад | Метод отримання | Відносна густина | Розмір зерна, нм | Твердість по Віккерсу, ГПа |
|--------------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|----------------------------|
| Fe | Теплове пресування | 0,94 | 15 | 8,0 |
| Fe – NiN (63%) | Динамічне пресування | 0,92 | 12 | 13,5 |
| Ni – TiN (64%) | Динамічне пресування | 0,97 | 10 | 13,0 |
| Ag – MgO (76%) | Пресування | – | 2...50 | 2,5 |
| Nb ₃ Al | Електророзрядне гаряче пресування | 0,97 | 30 | 18...22 |
| TiAl | Гаряче ізостатичне пресування | 0,99 | 20 | 6,0 |
| WC – Co (10 %) | Рідкофазне спікання | 1,0 | 200 | 24.0 |
| TiN | Високі тиски і температури | 0,98...0,99 | 30...50 | 29...31 |
| TiN – TiB ₂ (50%) | Високі тиски і температури | 0,98...0,99 | – | 34 |
| Si ₃ N ₄ | Високі тиски і температури | 0,99 | – | 38 |

| | | | | |
|-------|-------------------------------------|------|----|---------|
| SiC | Гаряче ізостатичне пресування | 0,97 | 70 | 27 |
| BN | Спікання в ударних хвилях | 0,96 | 25 | 43...80 |
| Алмаз | Динамічне пресування | 0,91 | - | 63...68 |

4.6.2. Міцність та пластичність наноматеріалів

Іншою важливою характеристикою наноструктурованих матеріалів є міцність на розтягування.

Міцність – це опір руйнуванню (розриву). Характеризується межею міцності – напруженнями, що відповідають максимальним (до руйнування зразка) значенням навантаження.

До властивостей міцності відноситься і опір пластичній деформації.

Пластичність – це властивість твердих тіл незворотно деформуватися під дією зовнішніх сил або внутрішніх напружень без руйнування. Характеризується подовженням (відносною зміною довжини при розтягуванні) та зміною поперечного перерізу зразка після припинення рівномірного подовження.

Пластична деформація характеризується напруженнями, необхідними для досягнення певної заданої величини залишкових деформацій. Так, межа плинності визначає напруження, що викликають при розтягуванні пластичні деформації, що складають 0,2%.

Визначення межі плинності та межі міцності при одновісному розтягуванні можливе, коли поздовжній розмір наноматеріалу набагато перевищує поперечні розміри, які, у свою чергу, суттєво більші за середній розмір зерна. При цьому спостерігається підвищення даних характеристик міцності матеріалів, аналогічне підвищенню твердості.

При вивченні плинності полікристалів найважливішим фактором є залежність межі плинності від розміру зерна.

В тих випадках, коли нанокристалічні зразки мають розміри, достатні для проведення випробувань на розтягування (подовжній розмір такого зразка повинен набагато перевищувати поперечний розмір, а останній, у свою чергу, повинен істотно перевищувати розмір зерна), може бути отримана інформація про межу плинності, межу міцності та відносне подовження при одновісному розтягуванні. Через особливості технології наноматеріалів останні дані є лише для металевих зразків, отриманих методами інтенсивної та пластичної деформації та імпульсного електроосадження.

У крупнозернистих речовин збільшення ступеня пластичної деформації від початку до моменту руйнування зразка супроводжується підвищенням опору матеріалу прикладеному навантаженню. Іншими словами, для продовження деформації потрібне постійне збільшення прикладеного напруження. Цей ефект називається деформаційним зміцненням. Воно зумовлене гальмуванням дислокацій. У свою чергу, чим важче переміщатися дислокаціям у матеріалі, тим більший коефіцієнт деформаційного зміцнення (похідна напруга по деформації), що визначається кутом нахилу кривої деформації.

В наноматеріалах цей процес виглядає дещо інакше. Зокрема, проведено порівняльні випробування зразків міді, титану та інтерметаліду Ni_3Al . Досліджувалися різні стани кожного з матеріалів: крупнозернистий стан та стани, отримані в результаті інтенсивної пластичної деформації при двох ступенях навантаження. Інтенсивна пластична деформація здійснювалася при кімнатній температурі.

Результати механічних випробувань на розтягування трьох різних матеріалів показали, що під впливом інтенсивної пластичної деформації, яка призводить до подрібнення структури, їхня поведінка якісно змінюється: вони демонструють одночасно дуже високі міцність та пластичність.

Для пояснення особливостей твердості, міцності та пластичності наноматеріалів на даний час запропоновано кілька гіпотез.

Дуже поширеним останнім часом є пояснення особливостей міцності та пластичних властивостей наноматеріалів з позиції двофазної будови речовини. У даній моделі наноматеріал представляється у вигляді композиту, що складається з двох фаз: внутрішньозеренної кристалічної та аморфної зернограничної. Механічні властивості цієї системи визначаються сумарною дією обох фаз. При цьому вважається, що твердість кристалічної фази підпорядковується закону Холла-Петча, а зерногранична фаза має постійну міцність, що відповідає міцності аморфного стану. Однак, ця модель не пояснює перехід в область аномальної залежності твердості від величини $L^{-1/2}$.

Ще одним варіантом пояснення пластичної деформації наноматеріалів є так званий «сумісний» механізм: у відносно великих зернах пластичний зсув відбувається за класичною дислокаційною моделлю, що підпорядковується закону Холла-Петча, а у відносно малих за розміром зернах — за допомогою зернограничного ковзання.

У свою чергу, основним механізмом зернограничного ковзання вважається переміщення зернограничних дислокацій вздовж поверхні границь. Дислокації породжуються джерелами, що існують на неплоскій в атомному масштабі поверхні границі, і під дією напружень рухаються вздовж цієї поверхні. Такий процес призводить до зсуву одного зерна щодо іншого.

У таблиці 4.2 міститься інформація про механічні властивості звичайної та електроосадженої нанокристалічної нікелевої стрічки.

Таблиця 4.2. Механічні властивості звичайної і наноструктурованої стрічки з нікеля при кімнатній температурі

| Характеристика | Крупнокристалічний зразок | Нанокристалічний зразок | |
|----------------------------|---------------------------|-------------------------|----------|
| | | L~ 100 нм | L~ 10 нм |
| Межа текучості, МПа | 103 | 690 | > 900 |
| Межа міцності, МПа | 403 | 1100 | > 2000 |
| Відносне подовження, % | 50 | > 15 | 1 |
| Модуль пружності, ГПа | 207 | 214 | 204 |
| Твердість по Віккерсу, ГПа | 1,4 | 3,0 | 6,5 |
| Втомна міцність, МПа | 241 | 275 | – |
| Знос*, мкм ² | 1330 | – | 7,9 |
| Коефіцієнт тертя* | 0,9 | – | 0,5 |

* В сухому повітрі

З даних табл. 4.1 випливають очевидні переваги в механічних та експлуатаційних характеристиках нанокристалічного нікелю в порівнянні зі звичайною нікелевою стрічкою. Причому, якщо для стрічки з розміром зерна близько 100 нм спостерігається цілком прийнятний рівень пластичності (відносне подовження близько 15%), то для стрічок із зерном близько 10 нм, що відрізняються вищими показниками міцності та твердості, пластичність практично відсутня. Зниження пластичності для стрічок з розміром зерен ~ 100 нм можна пояснити наявністю невеликої кількості пор.

Високі показники пластичності для дрібнозернистої міді були реалізовані в результаті наступних технологічних операцій: прокатка при температурі рідкого азоту та утворення мікроструктури із зернами розміром менше 300 нм; короткочасний відпал при $T = 200$ °С, внаслідок чого за рахунок аномального зростання утворюються кристаліти розміром 2...3 мкм, що займають за об'ємом приблизно 25%. У цих зразків за високих показників

міцності ($\sigma_B \approx 200$ МПа) відносно подовження до розриву становить приблизно 65 %.

Із загальних міркувань та відомостей про дислокації у наноматеріалах цілком природно пов'язати механічну поведінку з особливостями дислокаційної структури в цих об'єктах. Починаючи з деяких розмірів, наявність дислокацій у кристалітах наноматеріалів стає малоймовірним. Внаслідок цього пластична деформація в таких наноструктурах також малоймовірна і руйнація має крихкий характер, чому сприяє також наявність пір.

Значення модуля пружності для наноматеріалів практично не відрізняється від аналогічних значень стосовно звичайних крупнокристалічних об'єктів (табл. 4.2). Цей висновок вірний лише для об'єктів, у яких частка поверхонь розділу в загальній наноструктурі дуже велика. При розмірі кристалітів < 10 нм (особливо $< 4 \dots 5$ нм), коли ця частка становить десятки відсотків, значення пружних характеристик повинно зменшуватися, оскільки за адитивним співвідношенням модулі пружності аморфних речовин менші, ніж кристалічних.

Отже, можна відзначити наступні особливості механічних властивостей наноматеріалів.

1. Багаторівневий характер впливу на міцність і особливо на пластичність не тільки розміру зерна, а й пористості, наявності домішок, прикордонних сегрегацій та включень, текстури, залишкових напружень, природи кордонів тощо.

2. При аналізі розмірних залежностей використання такого поняття, як середній розмір кристалітів не завжди може дати вичерпну інформацію і в багатьох випадках слід брати до уваги розподіл зерен за розмірами. Невеликі кількості великих зерен можуть бути досить значними за об'ємом і відповідно можуть впливати на ті чи інші властивості наноматеріалів.

3. Через обмеженість кількості зразків багато результатів є недостатньо надійними і потребують додаткової та незалежної перевірки.

Все це робить проведення досліджень у цьому напрямку та аналіз отриманих результатів досить непростим і свідчить про необхідність проведення додаткових робіт.

4.6.3. Явище надпластичності наноматеріалів

Надпластичність – це аномальна зміна опору пластичному деформуванню, яка полягає в різкому падінні міцності та дуже сильному підвищенні пластичності.

Надпластичність характеризується виключно великим відносним подовженням матеріалу при розтягуванні, що становить сотні та тисячі відсотків.

Надпластичність зазвичай проявляється у полікристалічних матеріалах з розміром зерен менше 10 мкм при їх деформуванні у певному температурно-швидкісному інтервалі. Як правило, це температури, що становлять $(0,5-0,6)T_{пл}$, та швидкості деформації $10^{-4} \dots 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Вперше явище надпластичності було виявлено при розтягуванні сплаву Sn – В, коли зразок подовжувався більш ніж у 20 разів. Згідно з теоретичними розрахунками надпластичність кераміки повинна з'являтися при розмірі зерен, менше 1 мкм. При цьому розмір зерен нанокристалічного матеріалу повинен залишатися незмінним якнайдовше при підвищенні температури.

Металеві наноструктури дозволяють отримувати надпластичні матеріали при температурах набагато нижче температури плавлення. Так, для Ni і Ni₃Al низькотемпературна надпластичність спостерігалася при температурах, втричі менших за температуру плавлення.

Високу міцність та надпластичність можна пояснити залежністю дефектів від розміру кластера. В наносистемах, побудованих із кластерів з розміром частинок менше 10 нм, дефекти структури та дислокації нечисленні, і такі системи мають велику міцність. У той же час в наносистемах проміжних розмірів ($10 < D <$

100 нм) кількість дефектів максимальна, що забезпечує їх високу пластичність.

Надпластичність надзвичайно важлива для отримання виробів з керамічних матеріалів формуванням, твердофазним спіканням, гарячим пресуванням при досить низьких температурах. Завдяки надпластичності, досягається висока точність розмірів керамічних виробів дуже складної форми, що мають внутрішні порожнини і поверхні з кривизною, що змінюється.

Точний математичний опис процесу надпластичності мікрокристалічних матеріалів є досить складним завданням, оскільки величина деформації залежить від багатьох факторів. Проте найзагальніші закономірності цього процесу вже винайдені. Виходячи з них, слід очікувати, що зменшення розміру зерна має призвести до різкого підвищення надпластичних властивостей та досягнення надпластичності при відносно низьких температурах або високих швидкостях деформації.

Дійсно, при вивченні ряду мікрокристалічних систем було виявлено збільшення пластичності на сотні відсотків при помірно високих температурах: 650-725⁰С для Ni₃Al, 700⁰С для TiO₂, 1150-1250⁰С для ZrO₂. За рахунок переведення цих матеріалів у наностан температуру прояву надпластичності вдалося знизити приблизно на 300-400⁰С.

Природа надпластичності при низьких температурах і при високих швидкостях деформації, як передбачається, полягає у нерівноважному стані границі зерен у наноструктурних матеріалах, що призводить до прискорення динамічних процесів на границях.

Слід зазначити, що вплив середнього розміру зерен на надпластичну поведінку не є однозначним. Отримані на даний час результати свідчать, що зменшення середнього розміру зерна до 100 нм призводить до підвищення надпластичності. Однак роль подальшого подрібнення структури у прояві цього ефекту потребує більш ретельних досліджень. Оскільки в нанорозмірних матеріалах з величиною зерна, менше деякого критичного значення, може бути

утруднена генерація дислокацій, це повинно призвести до зниження рівня надпластичності.

Використання цієї унікальної властивості наноструктурних сплавів дозволяє значно розширити можливості практичного застосування високошвидкісної та низькотемпературної надпластичності для ефективного формування різних деталей та виробів складної форми. Природа надпластичності при низьких температурах і при високих швидкостях деформації, як передбачається, полягає у нерівноважному стані границь зерен у наноструктурних матеріалах, що призводить до прискорення динамічних процесів на границях зерен.

Слід зазначити, що вплив середнього розміру зерен на надпластичну поведінку не є однозначним. Отримані на цей час результати свідчать, що зменшення середнього розміру зерна до 100 нм призводить до підвищення надпластичності. Однак в нанорозмірних матеріалах з розміром зерна, менше деякого критичного значення, може бути утруднена генерація дислокацій, що призводить до зниження рівня надпластичності.

4.7. Оптичні властивості нанокластерів, наносистем та наноматеріалів

Оптичні властивості будь-якого матеріалу визначаються через його взаємодію з електромагнітним випромінюванням різних довжин хвиль.

При розгляді цих процесів можна вважати, що фізичні співвідношення не залежать від лінійних розмірів матеріалу. Однак при подрібненні речовини на безліч малих частинок відбувається зміна її властивостей, зокрема і оптичних.

Оптичні властивості металів, напівпровідників та діелектриків сильно відрізняються через різне розташування зони провідності, валентної зони, рівня Фермі та ширини забороненої зони.

Наприклад, атомарний метал поглинає світло не так, як об'ємна речовина. Так само спектр молекулярного поглинання діелектрика

мало схожий на спектр кристала, що складається з цих молекул. Відповідно, заздалегідь очікується, що оптичні постійні дисперсних частинок будуть сильно відрізнятися від характеристик об'ємної речовини. При цьому важливим є питання, за якого розміру ця відмінність починає проявлятися.

Нанометровий розмір призводить до доповнення зонної структури окремими електронними рівнями і вплив поверхні кластера обмежує довжину вільного пробігу носіїв. Це призводить до зміни правил відбору, появи нових оптичних переходів, зміни енергії переходів, зміни часу флуоресценції та люмінесценції, збільшення сили осциляторів.

Експеримент показує, що оптичні властивості об'ємних тіл, матеріалів мікронних розмірів та частинок, діаметри яких менші за довжину хвилі падаючого випромінювання, відрізняються. Крім цього, закони взаємодії світлових хвиль з твердими тілами в залежності від їх розмірів описуються різними теоріями.

Класична теорія оптичних характеристик для об'ємних тіл була розроблена Г. А. Лоренцем. У цьому наближенні електрони та іони речовини є простими гармонічними осциляторами, на які діють електричні сили падаючого випромінювання.

Що ж до малих частинок, то експериментальні дослідження виявили низку особливостей їх оптичних властивостей в порівнянні з макроскопічним твердим тілом.

На даний час отримано ряд нових матеріалів, що мають особливі оптичні властивості. Це, наприклад, суспензії наночастинок в матриці, гранульовані плівки, кермети, композиційні матеріали. Основною особливістю даних речовин є те, що їх лінійні розміри менші за довжину хвилі світлового випромінювання.

Розмірні ефекти оптичних властивостей істотні для наночастинок, розмір яких значно менше довжини хвилі і не перевищує 10...15нм. Розмір частинки при цьому стає співмірним з довжиною хвилі де Бройля λ_B для електрона і починається розмірне квантування.

Отже, унікальні фізичні властивості речовин у нанокристалічному стані обумовлені хвильовою природою частинок, наприклад, електронів, поведінка яких підпорядковується законам квантової механіки. Найбільш явно при цьому проявляється зміна оптичних властивостей наносистем.

Так, навіть незначна зміна розміру наночастинок призводить до помітного зсуву смуги поглинання в оптичних спектрах наноматеріалів, що зумовило їх широке застосування в оптиці. Значний інтерес становлять і нелінійно-оптичні властивості наносистем, такі як резонансний ефект, ефект подвоєння частоти падаючого випромінювання (генерація другої гармоніки) тощо.

Відмінності спектрів поглинання наночастинок і масивних металів обумовлені відмінністю їхньої діелектричної проникності $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Діелектрична проникність наночастинок з дискретним енергетичним спектром залежить як від розміру частинок, так і від частоти випромінювання. Окрім того, значення діелектричної проникності залежить від частоти не монотонно, а осцилює внаслідок переходів між електронними станами.

Мінімальна кількість частинок, необхідна для експериментального дослідження оптичних властивостей, становить щонайменше 10^{10} . Отримати $10^{10} \dots 10^{13}$ частинок одного розміру та форми неможливо. Тому в реальному експерименті для ансамблю частинок ці осциляції згладжуються. Проте навіть усереднене за ансамблем значення ε відрізняється від значення діелектричної проникності масивної речовини.

4.7.1. Оптичні ефекти в металевих наночастинках

В металевих частинках спектральні характеристики поглинання мають ряд особливостей і суттєво відрізняються від спектрів об'ємних матеріалів. Оскільки в металах внесок вільних електронів у поглинання переважає над усіма іншими механізмами, то він виявляється домінуючим у смузі частот від радіодіапазону до далекого ультрафіолету.

Розсіювання та поглинання світла наночастинками порівняно з макроскопічним твердим тілом має ряд особливостей. Експериментально ці особливості найбільш чітко виявляються при вивченні великої кількості частинок. Так, колоїдні розчини і гранульовані плівки можуть бути інтенсивно пофарбовані внаслідок специфічних оптичних властивостей наночастинок.

При поглинанні світла тонкозернистими плівками металів у видимій частині спектра з'являються піки поглинання, відсутні у масивних металів (в металах оптичне поглинання електронами провідності відбувається у широкому діапазоні довжин хвиль λ).

Розмірні ефекти оптичних властивостей суттєві для наночастинок, розмір яких помітно менший за довжину хвилі і не перевищує 10...15 нм. Відмінності спектрів поглинання наночастинок та масивних металів обумовлені відмінністю їхньої діелектричної проникності.

На рис. 4.19, а представлений розрахований спектр поглинання в полідисперсній системі сферичних алюмінієвих наночастинок із середнім діаметром 10 нм. Масштаби по обох осях – логарифмічні. На рис. 4.19, б для порівняння наведено спектр поглинання масивного алюмінію.

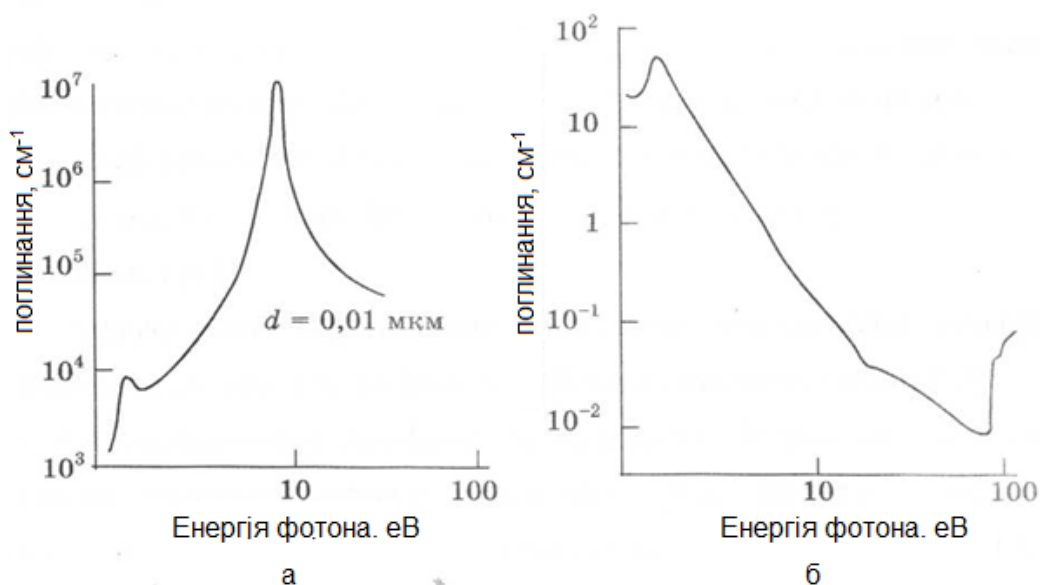


Рис. 4.19. Розрахований спектр поглинання для сферичних наночастинок алюмінію (а) та спектр поглинання об'ємного алюмінію (б)

На відміну від об'ємного матеріалу, в наночастинках Al у видимій частині спектру поглинання, при енергії близько 8 еВ, з'являється пік поглинання. Як видно з рисунка, максимум припадає на область, де поглинання об'ємного матеріалу монотонно зменшується. Цей факт можна пояснити резонансом, який виникає в колективному русі вільних електронів при обмеженні коливань границями нанооб'єму.

Згідно з розрахунками, збільшення розміру частинок призводить до зсуву максимуму поглинання у бік менших енергій, його розширенню, а при діаметрі 20 нм – роздвоєнню (рис. 4.20).

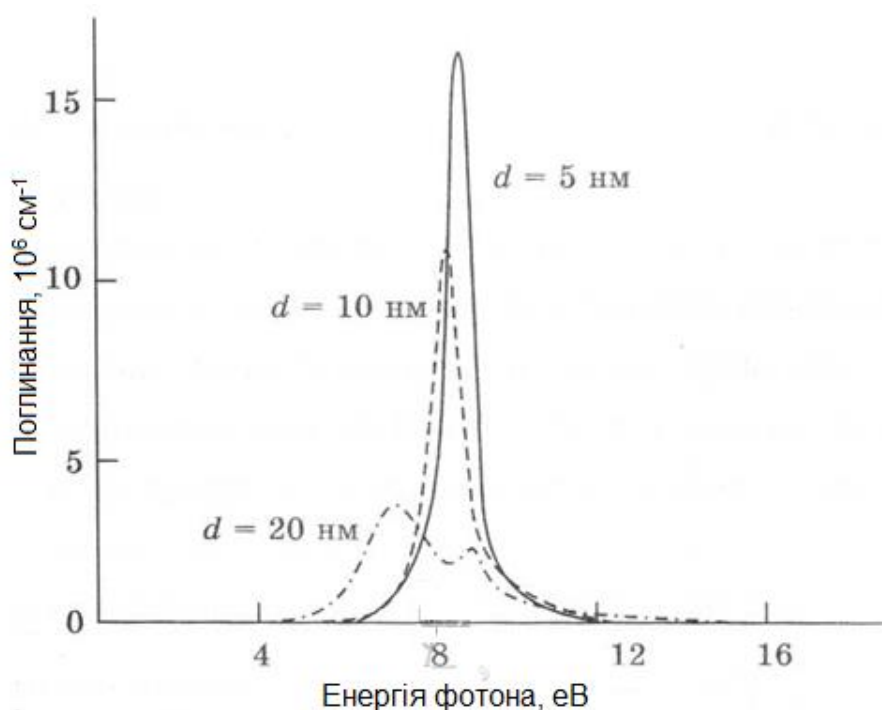


Рис. 4.20. Розраховане на одиницю об'єму поглинання для сферичних наночастинок Al різного діаметра

Експеримент узгоджується з результатами розрахунків. Зокрема, гранульовані плівки з частинок золота Au діаметром 4 нм мають явно виражений максимум поглинання в області $\lambda = 560 \dots 600$ нм. Спектри поглинання наночастинок Ag, Cu, Mg, Li, In, Na, K, Ca також мають максимуми в оптичному діапазоні

Результати вимірювань для ізольованих наночастинок Ag, Au та Cu діаметром 10 нм представлені на рис. 4.21.

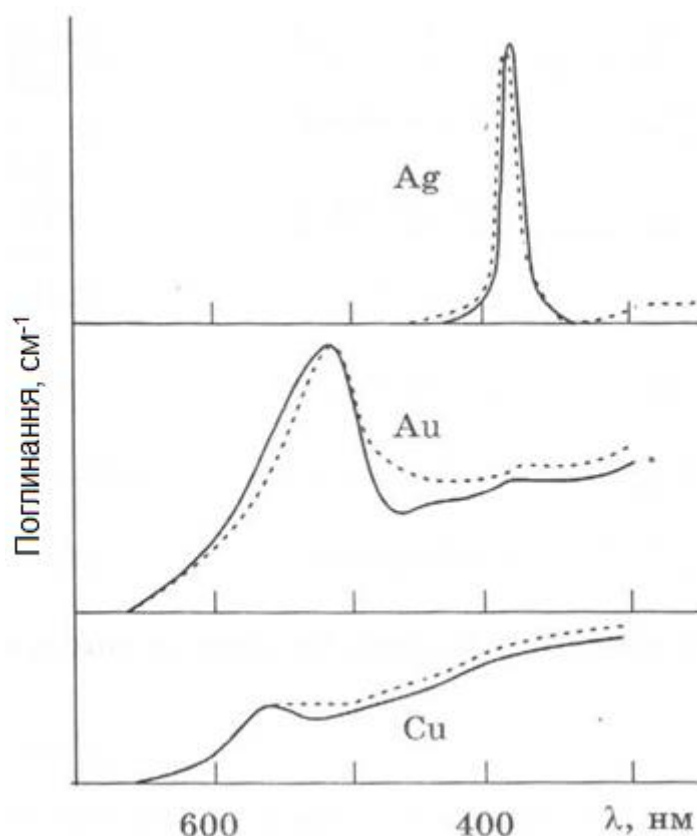


Рис. 4.21. Спектри поглинання наночастинок Ag, Au, Cu

В металевих наночастинках необхідно також враховувати ефекти, пов'язані з обмеженням середньої довжини вільного пробігу електронів. Результати розрахунків поглинання для сферичних наночастинок алюмінію, що враховують зміну середньої довжини вільного пробігу електронів в залежності від розміру матеріалу наведено на рис. 4.22. Зменшення діаметра частинок призводить до розширення піку поглинання, одночасно зменшується його висота, але положення максимуму при цьому не змінюється.

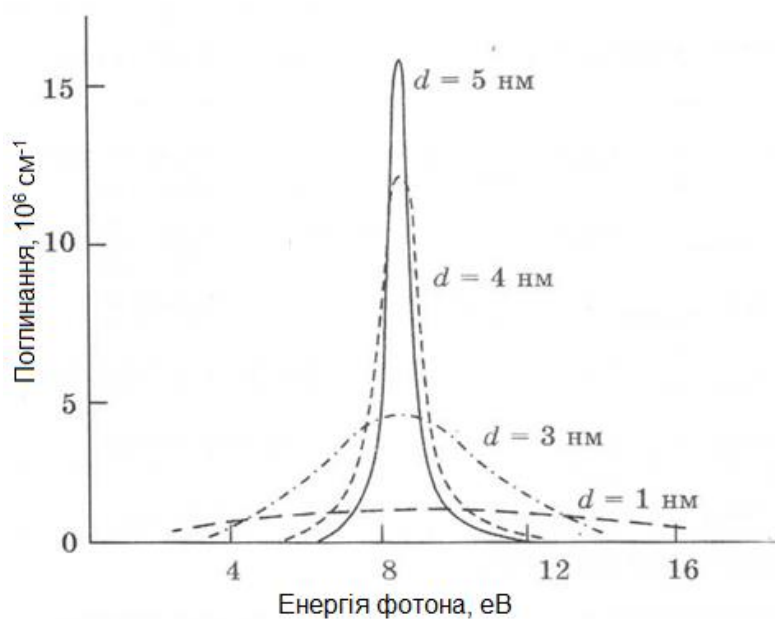


Рис. 4.22. Спектр поглинання наночастинок Al різного діаметра

Експериментальні залежності поглинання від розмірів частинок в колоїдних розчинах золота наведено на рис. 4.23.

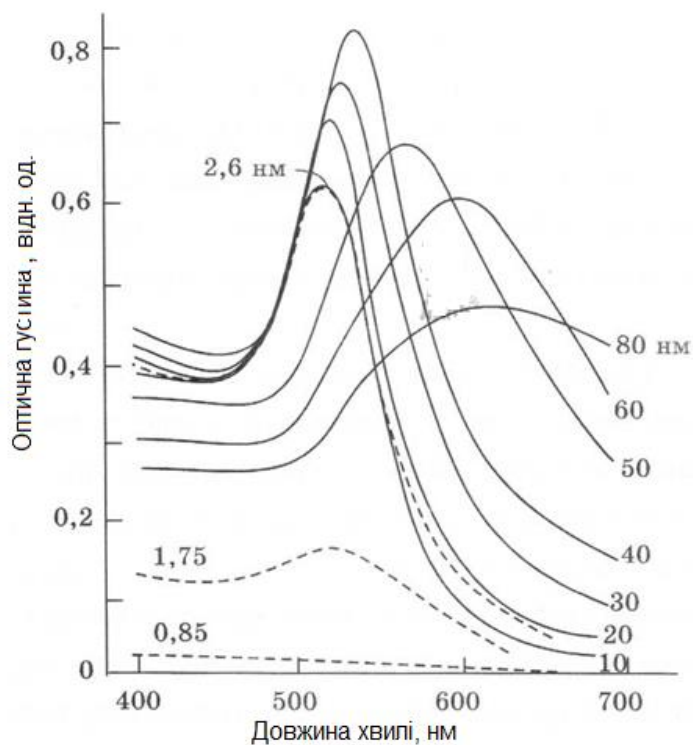


Рис. 4.23. Спектри поглинання наночастинок золота різного діаметра

Отримані криві ілюструють оптичні ефекти, що виявляються в металевих наночастинках через обмеження об'єму колективних коливань та зменшення середньої довжини вільного пробігу електронів. Залежності для радіусів, менше 2,6 нм (штрихові лінії) відповідають постійному числу частинок, а для великих радіусів – постійній масі.

З рисунка видно, що поглинання наночастинками з діаметрами від 2,6 до 10 нм має максимум поблизу довжини хвилі $\lambda = 520$ нм, положення якого слабо залежить від розміру частинок.

Однак від розміру частинок залежать ширина смуги поглинання та форма низькочастотного краю смуги поглинання.

При зміні розміру наночастинок в діапазоні 10...80 нм спостерігається розширення та зменшення максимуму смуги поглинання при зменшенні розміру наночастинок, що можна пояснити зменшенням середньої довжини вільного пробігу електронів провідності.

Іншим розмірним ефектом є зсув резонансного піку поглинання світла. Довжина вільного пробігу електрона в металевих частинках, діаметр яких менший за довжину вільного пробігу електронів в масивному металі, дорівнює радіусу частинки r . Через це, як показують розрахунки, резонансна частота зменшується при зменшенні розміру частинки, тобто смуга поглинання повинна зміщуватися в низькочастотну область.

З іншого боку, квантовомеханічні розрахунки передбачають підвищення частоти резонансного піку при зменшенні розміру наночастинок, тобто зсув смуги поглинання у високочастотну область (блакитне зміщення).

Експериментальні результати зі зміщення частоти резонансного поглинання залежно від розміру наночастинок також суперечливі. У деяких роботах при зменшенні розміру частинок Ag від 10 до 1 нм спостерігали сильне червоне зміщення піка поглинання, тоді як за даними інших робіт положення піка поглинання частинок Ag і Au діаметром 2,5...10,0 нм не залежить від розміру частинок. В ряді робіт встановлено блакитне (синє)

зміщення піку поглинання наночастинок Ag при зменшенні їх розміру до 1...2 нм.

Ще однією особливістю гранульованих плівок є зменшення їх поглинання при переході з видимої в інфрачервону область спектра на відміну від суцільних металевих плівок, у яких поглинання випромінювання зростає зі збільшенням довжини хвилі.

На великих довжинах хвиль поглинання в матеріалі сильно спадає, що призводить до рубіново-червоного забарвлення, яке спостерігається при проходженні білого світла через колоїдні рідкі розчини золота. Максимум поглинання у частинок розміром більше 10 нм і зсувається у бік великих довжин хвиль. Одночасно спостерігається зміна забарвлення розчину від рубіново-червоного до пурпурного і далі до фіолетового та блідо-блакитного для найбільших крупних частинок розміром 80 нм.

В сферичних наночастинках срібла вплив розміру на оптичні властивості аналогічний до золота. Розширення та зменшення максимуму поглинання спостерігається для дуже дрібних частинок. Для більших розмірів пік зсувається у бік великих довжин хвиль.

Оскільки максимум кривої поглинання дуже дрібними сферичними частинками припадає на блакитну ділянку спектра, збільшення розмірів матеріалу призводить до зміни забарвлення пройденого світла, яке охоплює практично весь діапазон кольорів. При зміні діаметру частинок від 10 до 130 нм колір колоїдних розчинів срібла змінюється від жовтого, для найдрібніших частинок, до темно-зеленого, проходячи послідовно через червоний, пурпурно-червоний, фіолетовий, темно-синій та світло-синій колір.

Широко вивчалася поведінка срібла в різних світлочутливих матеріалах внаслідок його важливості для фотографічного процесу. Останній характеризується тим, що при експозиції виникає певна кількість частинок металу, які при прояву виростають. На основі цих даних можна створювати фотоплівки та фотознімки необхідної якості.

Отже, можна констатувати, що результати експериментальних досліджень на сферичних та ізольованих один від одного частинках золота та срібла добре узгоджуються з теоретичними розрахунками.

4.7.2. Оптичні явища в напівпровідникових наноматеріалах

Іншим широко відомим типом матеріалів, оптичні властивості яких визначаються розмірним ефектом, є напівпровідникові матеріали.

Оптичні властивості наночастинок напівпровідників та об'ємного напівпровідникового матеріалу різко відрізняються. При зменшенні розмірів частинок оптичні спектри поглинання суттєво зсуваються у бік менших довжин хвиль (синє зміщення). Фотони з енергією, що дорівнює або перевищує ширину забороненої зони напівпровідника, можуть створювати електронно-діркові пари.

Великий інтерес до дослідження характеру прояву розмірних ефектів в оптичних і люмінесцентних властивостях напівпровідникових речовин обумовлений тією обставиною, що оптичне поглинання є одним із основних методів вивчення зонної структури напівпровідників.

З фундаментальної точки зору на даний час відсутнє повне розуміння природи залежності властивостей напівпровідникових наночастинок від розміру.

В напівпровідниках енергія міжмолекулярних взаємодій велика, тому при описі електронних властивостей макроскопічний напівпровідниковий кристал можна розглядати як одну велику молекулу. Електронне збудження напівпровідникових кристалів призводить до утворення слабозв'язаної електронно-діркової пари – екситона.

Екситон – електрично нейтральна квазічастинка, що складається з електрона та дірки, зв'язаних кулонівським полем.

Екситонні переходи в низькорозмірних системах спостерігаються навіть за кімнатних температур.

Існує два типи екситонів:

1. Екситони Ваньє-Мотта – слабкозв'язані електронно-діркові пари. Причому область делокалізації екситона може у багато разів перевищувати період кристалічної решітки напівпровідника. Ця модель придатна для органічних напівпровідників та іонних кристалів.

2. Екситони Френкеля – сильнозв'язані електронно-діркові пари, з розміром близько одного періоду ґратки, характерні для діелектриків. Екситон міцно пов'язаний з молекулою і міжмолекулярні сили слабкі.

На рис. 4.24 показано зв'язані стани екситона та енергія іонізації екситона.



Рис. 4.24. Енергетичні стани екситонів:

E_1 – енергія іонізації екситону; E_g – ширина забороненої зони;

$n = 1, 2, 3, \dots$ – квантове число

Енергії зв'язаних станів екситона розташовані у забороненій зоні напівпровідника, близько до дна зони провідності. Спектр оптичного поглинання екситонів має піки.

При зменшенні наночастинок до розмірів, порівнянних з розмірами екситону, виникають два режими: слабкої та сильної локалізації екситона.

В режимі слабкої локалізації радіус частинки більший за радіус екситона, але область переміщення екситона обмежена, що призводить до зміщення спектру поглинання у блакитну сторону (частота поглинання зростає).

У режимі сильної локалізації, коли радіус частинки менший за радіус орбіти електронно-діркової пари, рух електрона і дірки стає незалежним і екситон перестає існувати. Електрон і дірка мають власний набір енергетичних рівнів. Це призводить до появи нового набору ліній поглинання та до блакитного зміщення.

Для напівпровідникових наноструктур квантоворозмірний ефект виражений набагато сильніше, ніж для металів та діелектриків. Крім того, для напівпровідників велике значення має також і форма наночастинок.

Перехід від крупнокристалічних напівпровідників до наноструктур супроводжується збільшенням ширини забороненої зони: нижній дозволений рівень енергії в зоні провідності зсувається доверху, а верхній енергетичний рівень у валентній зоні зсувається вниз.

Щоб пояснити таку відмінність властивостей напівпровідників, було вивчено вплив розміру частинок на зонну структуру твердого тіла.

При утворенні частинки з окремих атомів атомарні рівні формують узагальнені молекулярні орбіталі, які потім делокалізуються в зонну структуру, властиву твердому тілу.

Для металевих наночастинок рівень Фермі лежить в центрі зони, і прояв розмірного фактора виражений досить слабо. Таким чином, зменшення розмірів частинок металів, рівень Фермі яких лежить у центрі зони, аж до 3...5 нм при температурі, вище за кілька градусів Кельвіна не призводить до зміни їх електричних та оптичних властивостей порівняно з об'ємними металами.

З іншого боку, у напівпровідників рівень Фермі лежить між енергетичними зонами, і саме краї зон визначають оптичні та електричні властивості. Таким чином, оптичні переходи між зонами сильно залежать від розмірів частинок напівпровідника аж до 20...30 нм, після чого зони мають повністю безперервний енергетичний спектр. Крім того, зі зменшенням розміру нанокристалу зменшується ширина електронних та діркових зон, що призводить до зростання загальної енергії оптичних переходів. Цим

пояснюється і сильна анізотропія властивостей напівпровідникових частинок, коли зонна структура виявляється анізотропною. Так, наночастинки різної геометрії мають різний енергетичний спектр, а отже, і різні властивості.

Відповідно до теорії розмірного квантування, поведінка електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні напівпровідникової частинки розглядається у наближенні потенціальної ями оточеної нескінченним потенційним бар'єром.

Для сферичного нанокристалу при зменшенні радіусу кристала збільшується енергія електрона та дірки, і, відповідно, зростає найменша енергія оптичного переходу з валентної зони в зону провідності, збільшуючи тим самим саму заборонену зону.

Так, якщо для звичайного крупнозернистого селеніду кадмію CdSe ширина забороненої зони становить 1,8 eV, то для наночастинок розміром 3,0... 3,5 і 1,0... 1,2 нм ця характеристика збільшується відповідно до 2,3 і 3, 0 eV, що призводить до зміни оптичних та інших властивостей.

Такий самий ефект спостерігається також на наночастинках CdTe: при переході від масивного кристала до наночастинок діаметром 4 і 2 нм ефективна ширина забороненої зони збільшилася з 1,5 eV до 2,0 і 2,8 eV відповідно.

Зростання ширини забороненої зони у наночастинок в порівнянні з об'ємним матеріалом може досягати дуже великих значень. Наприклад, для нанокристалів CdS ця величина становить 1,3 eV. Змінюючи розмір частинок від 20 до 2 нм, може варіювати ширину забороненої зони сульфід кадмію від 1,7 eV (об'ємний матеріал) до 3 eV, тобто фактично в межах всього оптичного спектра.

Таким чином, специфічні властивості напівпровідникових наночастинок обумовлені тим, що розмір наночастинок порівняний як з розмірами молекул, так і з Борівським радіусом екситонів в макроскопічному кристалі. Теоретичний аналіз показав, що оптичні властивості нанокристалів сильно залежать від співвідношення їхнього радіусу до Борівського радіусу екситону об'ємного

матеріалу $a_B = \hbar^2 k / \mu e^2$, де k – хвильовий вектор, μ – приведена маса екситона. При аналізі експериментальних даних необхідно розглядати три випадки: $R \gg a_B$, $R \sim a_B$, $R \ll a_B$.

Коли розмір кристаліту R набагато більший за ефективний Борівський радіус a_B , енергія зв'язку екситону E_{ex} більша за енергію квантування електронів і дірок, внаслідок чого оптичні спектри таких нанокристалів визначаються розмірним квантуванням центру мас екситону. У цьому випадку поведінка електронно-діркової пари аналогічна до поведінки екситону у потенціальній ямі. Така поведінка характерна для досить великих наночастинок з невеликим Борівським радіусом, наприклад, CuCl , для якого $a_B = 0,68$ нм.

На рис. 4.25 показано зміну спектра поглинання для наночастинок CuCl в залежності від їх розміру. Ці спектри містять два екситонні піки, пов'язані із двома дірковими підрівнями.

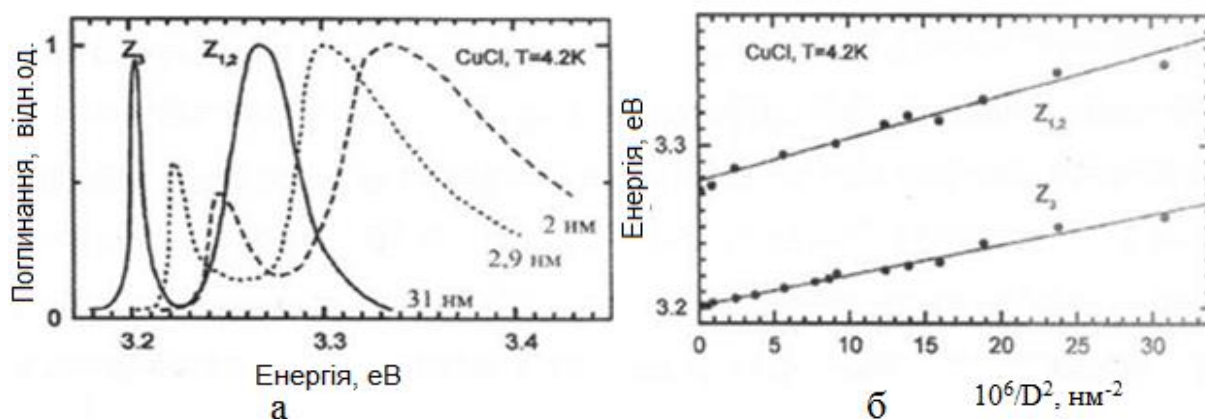


Рис. 4.25. Спектр поглинання наночастинок CuCl різного радіусу (а) та залежність положення екситонного піку від розміру наночастинок (б); D – діаметр наночастинок

Випадок $R \sim a_B$ реалізується в напівпровідниках з різними значеннями ефективної маси електронів і дірок. В цьому випадку дірка переміщається в потенціальному полі більш швидких електронів і локалізується в центрі нанокристалу. Оскільки область руху дірки навколо центру наночастинок набагато менша її радіуса, то екситонний спектр у цьому випадку може бути описаний як

осциляція дірки біля центру кристала. Такий спектр із значним зміщенням краю смуги поглинання спостерігається при дослідженні наночастинок CuBr різного розміру (рис. 4.26).

У випадку, коли $R \ll a_B$, рух як електрона, так і дірки буде квантованим, а їх поведінка аналогічна поведінці невзаємодіючих частинок у потенціальній ямі. Необхідно відзначити, що внесок кулонівської електрон-діркової взаємодії буде досить малий.

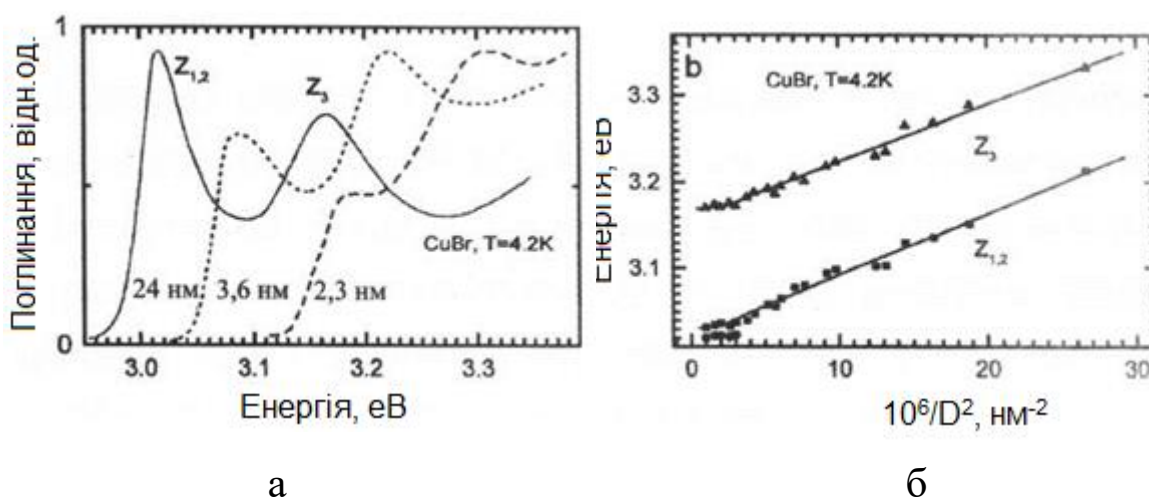


Рис. 4.26. Спектр поглинання наночастинок CuBr різного радіусу (а) та залежність положення екситонного піку від розміру наночастинок (б); D – діаметр наночастинок

Цей випадок реалізується для матеріалів з порівняно низькою ефективною масою та досить великим радіусом Борівської орбіти, таких як CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe тощо. Збільшення ширини забороненої зони в цих матеріалах призводить до такого явища, як зсув краю смуги поглинання у бік коротких довжин хвиль (високих енергій) при зменшенні розмірів частинок (рис. 4.27)

Як показує практика, найбільший Борівський радіус екситону мають напівпровідники типу $A^{IV}B^{VI}$. Наприклад, для сульфїду та селенїду свинцю ця величина становить 2 і 4,6 нм відповідно (для порівняння, у CdS $a_B = 0,6$ нм). Такі напівпровідникові наночастинок представляють найбільший інтерес для досліджень,

так як у них вдається спостерігати максимальний квантоворозмірний ефект, і вони виявляють сильні нелінійно-оптичні властивості.

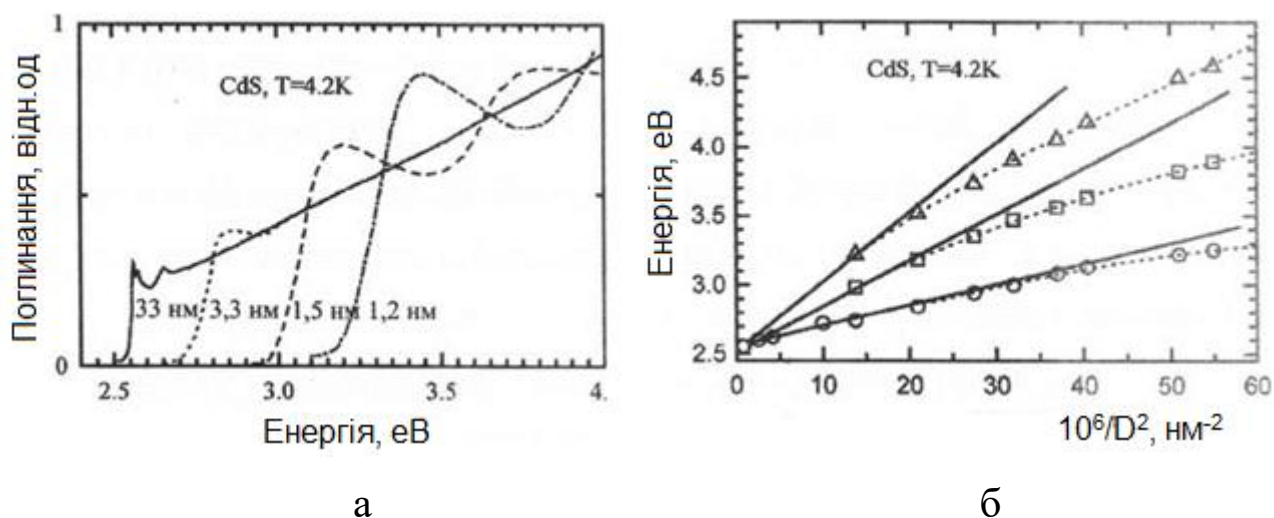


Рис. 4.27. Спектр поглинання наночастинок CdS різного радіусу (а) та залежність положення екситонного піку від розміру наночастинок (б); D – діаметр наночастинок

Для напівпровідників Борівський радіус ексітона змінюється у межах від 0,7 нм для CuCl до 10 нм для GaAs. Енергія електронного збудження ізольованої молекули зазвичай значно більша за енергію міжзонного переходу (ширини забороненої зони) в макроскопічному напівпровіднику. Звідси випливає, що при переході від кристала до молекули, тобто при зменшенні частинки має існувати область розмірів, в якій енергія електронного збудження плавно змінюється від меншого значення до більшого.

Інакше кажучи, зменшення розміру напівпровідникових наночастинок повинно супроводжуватися зміщенням смуги поглинання високочастотної області. Проявом цього ефекту є блакитне (синє) зміщення екситонної смуги поглинання напівпровідникових наночастинок при зменшенні їх розмірів. У найбільш вивченому напівпровіднику CdS блакитне (синє) зміщення смуги поглинання спостерігається для наночастинок з радіусом $R < 5 \dots 6$ нм. Вплив розмірів наночастинок на оптичні спектри виявлено для багатьох типів напівпровідників.

На рис. 4.28 показані спектри поглинання наночастинок CdSe та залежність енергії максимуму смуги поглинання від радіусу R наночастинок.

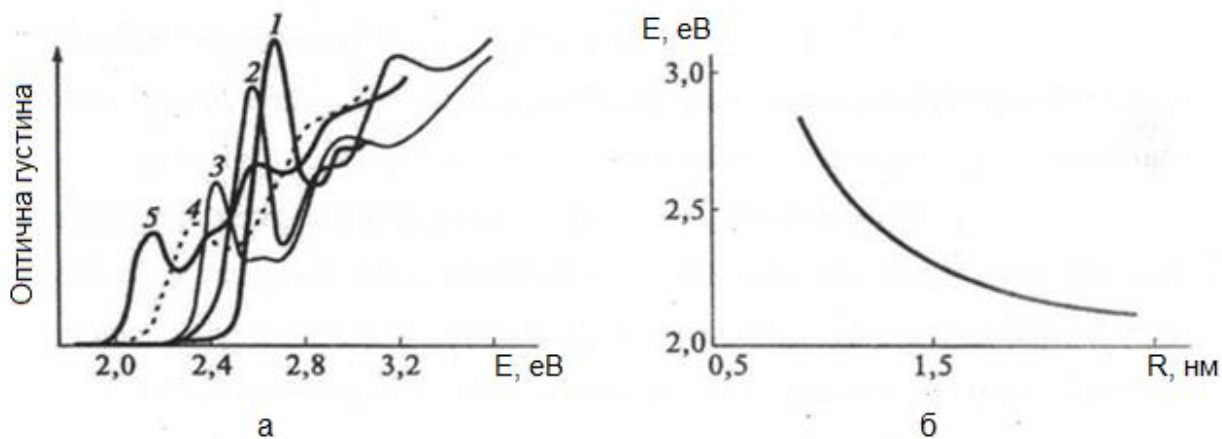


Рис. 4.28. Оптичні властивості нанокристалів CdSe:

а – спектри поглинання кристалітів з радіусом $R = 1,05$ (1), $1,15$ (2), $1,35$ (3), $1,5$ (4), $2,0$ (5) нм;

б – залежність енергії максимуму смуги поглинання від радіуса нанокристала

При зменшенні радіуса наночастинок CdSe смуга поглинання зсувається в область більш високих енергій, тобто спостерігається блакитне (синє) зміщення. У першому наближенні енергія максимуму смуги поглинання обернено пропорційна квадрату радіусу частинок CdSe: $E \sim 1/R^2$. Значна ширина смуг поглинання ($\sim 0,15$ eV, або 1200 cm^{-1}) обумовлена дисперсією розміру наночастинок – відхилення діаметра частинок від середнього значення становило $\pm 5\%$.

Дійсно, навіть при вивченні найбільш монодисперсних зразків спостерігаються уширені спектри поглинання, тобто так зване немоногенне уширення. Виключення немоногенного уширення шляхом застосування фемтосекундної фотон-ехо техніки дозволило визначити гомогенну ширину ліній, яка точно відповідає даному розміру частинок. В результаті було показано, що зменшення

діаметра наночастинок призводить до збільшення ширини ліній поглинання (рис. 4.29).

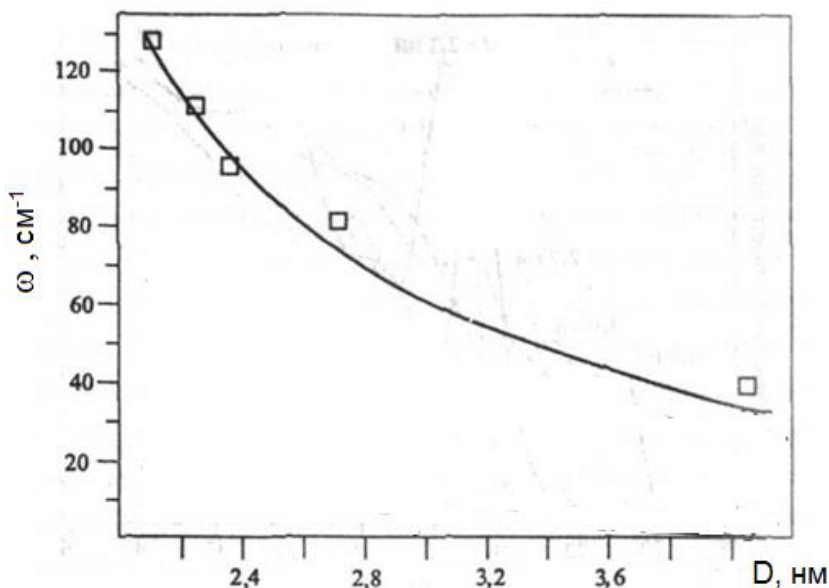


Рис. 4.29. Залежність істинної ("гомогенної") ширини ω оптичної лінії поглинання від діаметра D наночастинок CdSe при 15 К

Зсув (до 0,1 eV) смуг поглинання в область високих енергій спостерігався також в спектрах наночастинок CuCl ($R = 15, 5$ і 1 nm), диспергованих у склі.

Рекомбінація генерованих світлом зарядів призводить до люмінесценції наночастинок. Вивчення спектрів люмінесценції наночастинок ZnO, ZnS, CdS і CdSe також виявило блакитне (синє) зміщення, тобто зсув спектрів в короткохвильову область при зменшенні розміру частинок. При заданому розмірі наночастинок час згасання люмінесценції залежить від довжини хвилі. Причому, чим більша енергія (менша довжина хвилі) кванта світла, що випромінюється, тим менш виразною є ця залежність.

Залежність часу життя збудженого стану від довжини хвилі λ люмінесценції обумовлена вкладом кулонівської взаємодії електрона та дірки в енергію випромінюваного світлового кванта.

Таким чином, до оптичних ефектів, пов'язаних з характером залежності електронних властивостей напівпровідників від розміру частинок слід віднести:

1. збільшення ширини забороненої зони із зменшенням розміру частинок (“синій зсув” в поглинанні та фотолюмінесценції напівпровідника).

2. зсув енергії глибинних рівнів із зменшенням розміру частинок.

3. значне зменшення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних напівпровідників через зростання ширини забороненої зони (“синій зсув” в поглинанні).

Зменшення діелектричної постійної може призводити до збільшення електростатичної взаємодії між електронами та дірками, та збільшувати енергію зв'язку екситонів.

4.8. Магнітні властивості наноматеріалів

Магнітні властивості наноматеріалів дуже різноманітні і відрізняються від масивного матеріалу. Основний внесок здійснюють розмірні ефекти, вплив поверхні, взаємодії між частинками (міжкластерні взаємодії) та взаємодії кластера із матрицею.

Відомо, що за магнітними властивостями всі речовини поділяються на діамагнетики (наприклад, Cu, Ag, Au), парамагнетики (Pd, Ti, Zr), феромагнетики (Fe, Ni, Co), антиферомагнетики (Cr, CuO, NiO₂) і феримагнетики (Fe₃O₄, γ – Fe₂O₃).

Найбільший інтерес для досліджень представляють магнітоупорядковані нанокристалічні матеріали, такі як феромагнетики, феримагнетики та антиферомагнетики, тому що їх властивості значно змінюються при зменшенні розмірів магнітних частинок. Магнітні властивості діамагнетиків і парамагнетиків практично не залежать від розмірного чинника.

Розуміння та контроль унікальних магнітних властивостей наночастинок представляє величезний інтерес не тільки з точки зору таких фундаментальних досліджень, як розуміння квантового походження магнетизму, але і з точки зору найважливіших

практичних застосувань у пристроях зберігання інформації з надвисокою щільністю запису, в технології феромагнітних рідин, при магніто-калориметричному охолодженні, магнітної доставки ліків, або в якості агентів для збільшення контрасту магнітного резонансного зображення.

Магнітні наноматеріали за типом організації системи та факторами, що визначають її магнітні властивості поділяють на такі групи:

1. Ізольовані невзаємодіючі магнітні частинки – магнітні рідини, композити "феромагнетик/немагнітний діелектрик" з низькою концентрацією магнітної фази. Властивості такої наносистеми визначаються лише розмірним фактором.

2. Наночастинки «ядро в оболонці» – нанопорошки металів, покритих шаром відповідного оксиду. Властивості наносистеми повністю визначаються характером взаємодії ядра з оболонкою.

3. Магнітні частинки в магнітоактивній або неактивній матриці. Властивості наносистеми визначаються як розмірами частинок, так і характером їх взаємодії з матрицею та одна з одною.

4. Наносистеми з високою концентрацією наночастинок – самоорганізовані наносистеми. Властивості визначаються взаємодіями між частинками.

До магнітних властивостей нанокластерів та наноструктур відносяться:

1. Суперпарамагнетизм, що проявляється при розмірах магнітних кластерів 1...10 нм.

Зменшення розмірів магнітних нанокластерів при збереженні в них мимовільної намагніченості збільшує ймовірність теплових флуктуацій в напрямку магнітного моменту нанокластера. Це явище отримало називу суперпарамагнетизм.

2. Магнітна однодоменність нанокластерів та наноструктур при розмірах до 20 нм.

3. Магнітне квантове тунелювання, при якому намагніченість змінюється стрибками.

4. Гігантський магнетоопір.

5. Магнітні фазові переходи першого роду: магнітне упорядкування в наносистемі зникає стрибком і наносистема переходить в парамагнітний стан, минаючи суперпарамагнітний стан магнітного упорядкування нижче точки Кюрі.

Магнітні властивості низькорозмірних систем досліджуються давно. Проте щодо консолідованих наноматеріалів багато фундаментальних питань залишаються недостатньо вивченими. Так, не зовсім зрозумілі закономірності зміни магнітної сприйнятливості в залежності від розміру кристалітів для діа- і парамагнетиків. Для зразків Pd і Cu, отриманих шляхом інтенсивної пластичної деформації, тобто. з високою концентрацією деформаційних дефектів, відзначено підвищення магнітної сприйнятливості, що пов'язується з надмірною концентрацією вакансійних комплексів (Pd) та впливом магнітного внеску від домішок міді (Cu). У той же час для ізольованих наночастинок Pd розміром 8 нм зафіксовано зниження магнітної сприйнятливості при температурах 10... 300 К.

У зв'язку з тим, що магнітні властивості твердих тіл істотно залежать від відстані між атомами, природно припустити, що намагніченість насичення I_s , температура Кюрі T_c та інші параметри феромагнітного стану наноматеріалів будуть змінюватися порівнянно із звичайними крупнокристалічними об'єктами. Так, значення I_s для нанокристалічного Fe ($L = 6$ нм) на 40% нижче, ніж у випадку звичайних полікристалів Fe.

Для нанокристалічного Ni це зниження було суттєвимо менше – лише 5 % при зменшенні розміру зерна від 1000 до 10 нм.

4.8.1. Магнітні властивості наночастинок

Як відомо, магнітні властивості всіх речовин пов'язані з магнітними моментами електрона та ядра. Магнітні моменти електрона виникають через обертання його як зарядженої частки навколо ядра – орбітальний момент, і через обертання навколо власної осі – спиновий момент. Повний магнітний момент атома отримується векторним сумуванням моментів його електронів і

ядра. Однак зазвичай ядерним магнітним моментом нехтують через його малість.

На енергетичних рівнях, зайнятих парною кількістю електронів, магнітні моменти останніх попарно протилежні, так що повний момент атома дорівнює нулю. Тому більшість атомів у твердих тілах не мають магнітного моменту. Однак, існують атоми перехідних металів (Fe, Ni, Co), у яких внутрішні d-орбіталі заповнені не повністю, і, отже, частинки цих атомів можуть мати магнітний момент. Якщо магнітні моменти великої кількості подібних атомів спрямовані однаково, кристали цих атомів можуть мати феромагнітні властивості.

Різні способи застосування магнітних матеріалів вимагають різних типів кривої намагнічування та її характеристик. В загальному випадку крива намагнічування – це залежність магнітних властивостей матеріалу від величини напруженості магнітного поля (рис.4.30).



Рис. 4.30. Крива намагнічування феромагнітного матеріалу та її основні параметри:

I – намагніченість; H – напруженість магнітного поля

Ділянка, що знаходиться між двома гілками подібної кривої називається петлею гістерезису. В деяких випадках спостерігається різний хід кривої для процесів намагнічування та перемагнічування (розмагнічування) у разі зміни напрямку магнітного поля.

Феромагнітні системи описують з використанням декількох параметрів, що визначають їх властивості. До них відносять коерцитивну силу H_c , намагніченість насичення I_s , залишкову намагніченість I_R і форму петлі гістерезису.

При цьому намагніченість насичення визначається магнітним моментом кожного атома в системі та їх взаємним розташуванням і, фактично, не залежить від розмірного фактора. Водночас значення коерцитивної сили та форма петлі магнітного гістерезиса визначаються, в основному, розміром та формою частинок. Зменшення розміру зерна феромагнетика до значень 1...10 нм сприяє формуванню магнітом'яких властивостей.

В кластерних молекулярних кристалах можуть відбуватися квантово-тунельні переходи. Вони супроводжуються дискретною зміною намагніченості нанокластера та всього кристала. Така наноструктура характеризується ступінчастим характером кривої намагніченості.

Характеристики петлі магнітного гістерезису феромагнетиків багато в чому визначають області їх застосування.

Так, магнетики, що використовуються в трансформаторах, електромоторах тощо, піддаються впливу змінного магнітного поля високої частоти і перемагнічуються багато разів на секунду, що призводить до перегріву робочого тіла і високих втрат енергії за рахунок її розсіювання на дефектах решітки. Величина втрат енергії, яка дорівнює величині теплової енергії, що виділяється протягом кожного циклу перемагнічування, пропорційна площі петлі гістерезису (коерцитивній силі H_c). У зв'язку з цим для використання магнетиків в електромоторах необхідно мінімізувати площу петлі гістерезису, і, відповідно, коерцитивну силу матеріалу. Такі матеріали з малою петлею гістерезису називають «магнітом'якими матеріалами».

З іншого боку, для використання магнетиків в якості постійних магнітів, пристроїв зберігання інформації або частин високопольових систем, потрібні високі коерцитивні сили і намагніченості насичення. Такі матеріали з великою петлею

гістерезису називають «магнітожорсткими матеріалами». Вони використовуються для створення великих потужних магнітних полів.

Нанокристалічні феромагнетики є магнітом'якими матеріалами, тобто мають високі значення магнітної проникності.

Для магнітом'яких матеріалів, основні вимоги до яких полягають у мінімальному значенні H_c і високих значеннях початкової, а також максимальної магнітної проникності $\mu = B/H$ та індукції насичення B_s , оптимальні характеристики реалізуються при розмірі кристалітів менше 20 нм.

Характеристики (коерцитивна сила, залишкова індукція B_r і магнітна енергія $(BH)_{max}$) магнітотвердих матеріалів типу Fe – Nd – В і Fe – Sm – N тощо також істотно залежать від розмірів зерен. Для цих матеріалів, що використовуються, наприклад, як постійні магніти, важливим є забезпечення максимальної магнітної енергії.

На рис. 4.31 показано вплив розміру зерна на H_c , B_r і $(BH)_{max}$ швидкозагартованих сплавів Fe – Nd – В – Si. Як видно, найвищі показники забезпечуються при розмірі зерна близько 20 нм.

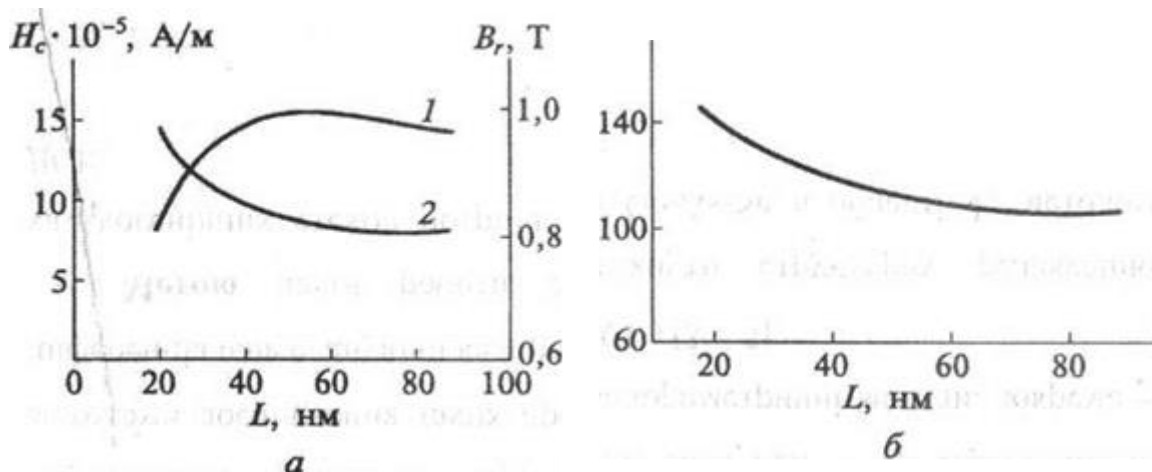


Рис. 4,31. Вплив розміру зерна сплаву $Fe_{79,6}Nd_{13,2}B_{0,6}Si_{1,2}$:
 а – на коерцитивну силу H_c (1) і залишкову індукцію B_r (2);
 б – на максимальну магнітну енергію $(BH)_{max}$

Таким чином, зменшення розміру кристалітів у феромагнетиках впливає на характер кривої намагнічування як у випадку магнітом'яких матеріалів, так і у випадку магнітожорстких.

У антиферомагнетиків типу CuO і NiO в наностані залежність намагніченості від прикладеного магнітного поля має характерний для феромагнетиків вигляд, тобто виявляються гістерезисні властивості.

Наноструктурування об'ємних магнітних матеріалів може застосовуватися для створення матеріалів із заданим видом кривої намагнічування.

Довгий час вважалося, що подрібнення магнітного матеріалу або зменшення розміру зерна в полікристалічних системах неминуче призводить до збільшення коерцитивної сили, зменшення магнітної проникності, збільшення величини залишкової намагніченості.

Іншими словами, зменшуючи розмір зерна, можна покращити якості магнітотвердих матеріалів. Дійсно, результати досліджень феромагнітних нанокристалів низки речовин показали, що коерцитивна сила зростає при зменшенні нанокристалів до певного критичного розміру. Зокрема, максимальні значення H_c досягаються для нанокристалів Fe , Ni та Cu із середніми діаметром 20...25, 50...70 та 20 нм відповідно.

В кластері магнітний момент кожного атома взаємодіє з моментами інших атомів, що може спрямувати всі моменти в одному напрямку по відношенню до будь-якої осі симетрії кластера. Такий кластер має сумарний ненульовий магнітний момент; кажуть, що він намагнічений.

Магнітний момент окремого кластера взаємодіє з прикладеним постійним полем таким чином, що його розташування по полю стає більш вірогіднішим, ніж проти поля. Повний магнітний момент зменшується при підвищенні температури обернено пропорційно до температури. Цей ефект називають суперпарамагнетизмом.

Одна з найцікавіших властивостей наночастинок, що не отримали досі пояснення, – це наявність повного магнітного моменту у наночастинок (кластера), що складається з немагнітних

атомів. Вперше подібне явище спостерігалось для кластерів ренію з числом атомів, менше 20 (рис. 4.32), потім подібне явище виявили і для кластерів ртуті.

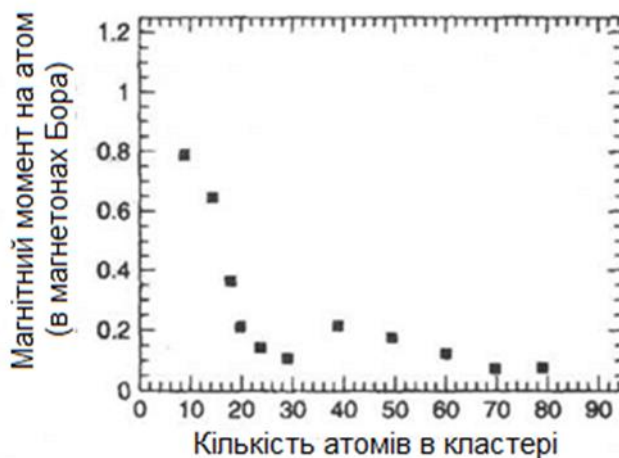


Рис. 4.32. Залежність магнітного моменту атомів в наночастинках ренію від кількості атомів в них

4.8.2. Доменна структура феромагнітних матеріалів

Найбільша зміна магнітних властивостей наноматеріалів пов'язана із зміною доменної структури магнітоупорядкованих систем при зменшенні розмірів частинок.

Магнітний домен – це область речовини, у межах якої всі електронні спини атомів орієнтовані в одному напрямку та мають однаковий магнітний момент. Домени розділені в просторі доменними стінками, що мають характеристичну товщину та енергію, пов'язану з їх формуванням та існуванням.

При зменшенні розмірів феромагнетика, наприклад, при дробленні його на дрібні порошинки, діаметри частинок поступово стають співмірними з рівноважними розмірами домену. Таким чином, внаслідок подрібнення матеріалу настає такий момент, коли весь об'єм частинки займає один домен, тобто виникає однодомений стан.

Однодоменість багато в чому визначає специфічні магнітні властивості феромагнітних наночастинок. При зменшенні розмірів

матеріалів такий стан може бути енергетично вигіднішим, ніж багатодоменна структура масивного феромагнетика.

На рис. 4.33 наведено можливі зміни доменів у феромагнітних матеріалах.

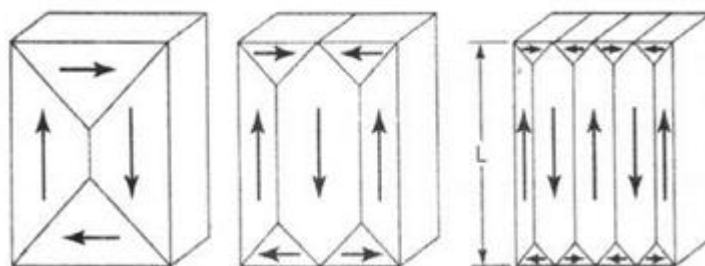


Рис.4.33. Приклади доменних структур у феромагнетиках

При застосуванні зовнішнього магнітного поля магнітний момент може зростати в результаті руху доменних стінок або обертання вектора намагніченості (рис. 4.34).

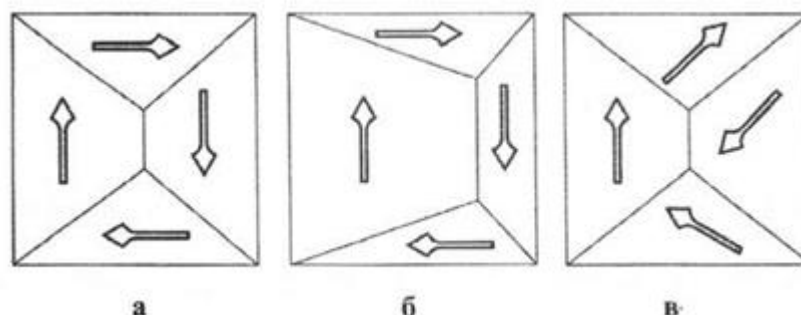


Рис.4.34. Зміна доменної структури під впливом постійного магнітного поля в результаті різних механізмів:

- а) вихідна конфігурація, б) зростання доменів, в) обертання доменів.

Перший механізм здійснюється при прикладанні слабких магнітних полів: в цьому випадку об'єм доменів, орієнтованих уздовж напрямку поля, збільшується.

Другий процес домінує при прикладанні сильних полів, які змушують домени обертатися у напрямку поля.

В розмагніченому стані домени розподілені хаотично так, що середня намагніченість дорівнює нулю. При прикладанні магнітного

поля домен, намагніченість якого найближча до напрямку поля, починає зростати за рахунок інших доменів завдяки руху доменних стінок.

Вільному руху доменних стінок перешкоджають дефекти решітки або дислокації, а об'єднана магнітостатична енергія, пов'язана з недосконалістю кристала, обумовлює гістерезис магнітних властивостей і визначає коерцитивну силу матеріалу.

Збільшення зовнішнього поля, вище значення H_c , призводитиме до повного усунення доменних стінок із зразка з утворенням єдиного домену, намагніченість якого спрямована вздовж осі легкого намагнічування. Подальше зростання намагніченості відбувається лише шляхом обертання вектора магнітного моменту від напрямку осі легкого намагнічування у напрямку прикладеного поля.

В кристалах з високою магнітокристалічною анізотропією для досягнення насичення потрібні великі поля. При зменшенні зовнішнього поля вектор магнітного моменту частинки повертається в положення вздовж осі легкого намагнічування, і магнітний момент в напрямку, паралельному прикладеному полю, зменшується.

Оскільки обертання магнітного моменту не пов'язане з рухом доменних стінок, цей процес є повністю зворотним. Потім, поле, що розмагнічує, ініціює зростання в зразку магнітних доменів, що призводить до часткового розмагнічування зразка. Однак, через розсіювання енергії на дефектах решітки, доменні стінки не повертаються у вихідне положення, внаслідок чого крива намагніченості виявляє гістерезисну поведінку, а зразок залишається намагніченим навіть при повному усуненні поля.

Коерцитивна сила визначається як додаткове поле, яке потрібно прикласти у протилежному напрямку, щоб зменшити намагніченість зразка до нуля.

4.8.3. Розмірна залежність коерцитивної сили

Вплив розміру наночастинок на коерцитивну силу H_c різних магнітом'яких матеріалів наведений на рис. 4.35. Видно немонотонний характер цього впливу, що пов'язується з трьома характерними областями залежності $H_c = f(L)$.

Екстремальний характер розмірної залежності коерцитивної сили пояснюється різною доменною структурою частинок при зміні їх розміру.

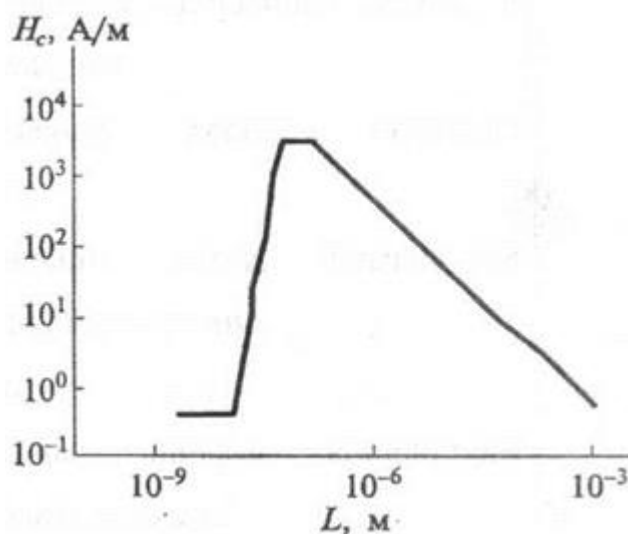


Рис.4.35. Залежність коерцитивної сили від розміру частинок

В області $L > \xi$ (ξ - ширина доменної стінки), що набагато перевищують ширину доменної стінки, границі зерен є перешкодами для руху доменів при перемагнічуванні, і теорія передбачає співвідношення $H_c \sim 1/L$, що співпадає з експериментальними даними для звичайних полікристалічних магнітів.

Для наноінтервалу $L < \xi$, коли розміри частинок набагато менші за ширину доменної стінки, суттєву роль починає відігравати обмінна взаємодія для випадково орієнтованих нанозерен і розрахунки свідчать про наявність залежності типу $H_c \sim L^6$, що також підтверджується експериментально.

Нарешті, у проміжній області $L \approx \xi$, коли розмір частинок стає порівнянним з доменними областями, спостерігається максимальне

значення H_c . Значення $\xi = 40 \dots 70$ нм у даному випадку відіграє роль верхньої межі наноструктурного стану. При розмірі кристалітів, менших розміру домену ($L = 10 \dots 20$ нм), значення H_c практично не змінюється, і цей стан визначається як суперпарамагнітний.

Розглянута теоретична залежність спостерігається в нанопорошках експериментально. Наприклад, для сферичних частинок Fe, Co та Ni значення D_{crit} становить 14 нм, 70 нм та 50 нм, відповідно, а для Fe_3O_4 та $\gamma - Fe_2O_3$ – 128 та 166 нм відповідно, що добре узгоджується з теоретичними оцінками.

Слід зазначити, що анізотропні (не сферичні) частинки можуть переходити до однодоменого стану при більших геометричних розмірах, ніж сферичні частинки. У міру подальшого зменшення розміру спостерігається спад коерцитивної сили до нуля і динаміка спинів стає все більш схильною до впливу теплових флуктуацій. В сукупності малі частинки поведуться подібно до парамагнітної речовини з великим магнітним моментом. При цьому речовина переходить в суперпарамагнітний стан, причому такий перехід є магнітним фазовим переходом другого роду.

Розмірні залежності коерцитивної сили H_c ансамблю наночастинок заліза та кобальту при температурах 4,2 та 300 К представлені на рис. 4.36.

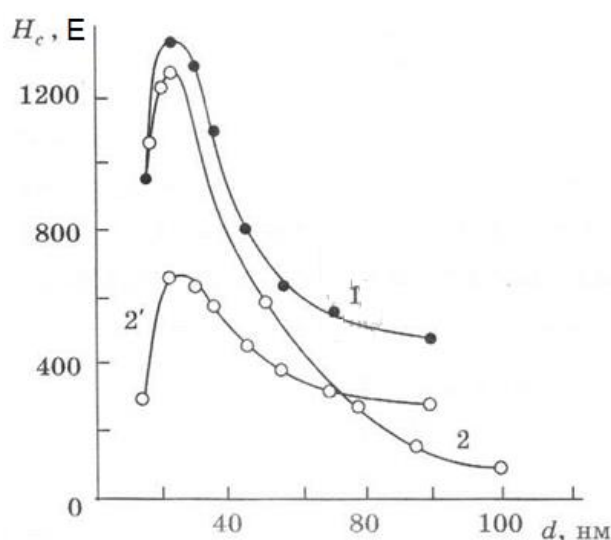


Рис. 4.36. Залежність коерцитивної сили від розміру частинок:
1 – Fe при 42 К; 2 і 2' – Co при 4,2 і 300 К відповідно

Критичні розміри однодоменності, визначені по положенню максимуму розмірних залежностей H_c , становлять 24 і 28 нм для Fe і Co, відповідно, що добре узгоджується з теоретичними оцінками.

Нанопорошки Fe, Ni і сплаву $Fe_{0,91}Si_{0,09}$ з мінімальним розміром частинок 8, 12 і 6 нм, відповідно, були отримані розмолотом у кульовому млині. Проведені вимірювання показали, що зменшення розміру наночастинок Fe від 80 до 8...10 нм супроводжується збільшенням H_c майже втричі. На розмірній залежності коерцитивної сили нанопорошку Ni спостерігається максимум, що відповідає діаметру 15...35 нм. Однак при зменшенні розміру частинок до 12 нм значення H_c різко, майже вп'ятеро, знижується. Зменшення розміру наночастинок сплаву $Fe_{0,91}Si_{0,09}$ від 40 до 6 нм призводить до збільшення H_c у 5 разів.

4.8.4. Енергія магнітної анізотропії

При розгляді магнітних властивостей речовини в нанокристалічному стані велику роль відіграє енергія магнітної анізотропії, пов'язана з відмінністю магнітних властивостей системи в різних напрямках.

Загальна енергія анізотропії системи складається з п'яти складових:

1. енергії кристалічної анізотропії (анізотропії кристалічної ґратки);
2. морфологічної анізотропії (анізотропії геометричної форми наночастинок);
3. анізотропії механічного напруження;
4. наведеної анізотропії (при дії магнітного поля);
5. обмінної анізотропії.

Для наночастинок найбільшого значення набуває енергія кристалічної та морфологічної анізотропії.

Магнітокристалічна анізотропія виникає внаслідок спін-орбітальної взаємодії і призводить до повороту вектора

намагніченості вздовж певних кристалографічних напрямків (осі легкого намагнічування).

Магнітокристалічна анізотропія залежить тільки від природи матеріалу та не залежить від форми частинок. Наприклад, для кобальта, що має гексагональну кристалічну решітку, вісь легкого намагнічування паралельна осі *c*. У кубічних системах (наприклад, Fe та Ni), зважаючи на їх симетрію, існує кілька осей легкого намагнічування. При цьому симетрія магнітокристалічної анізотропії завжди зберігає симетрію кристалічної структури.

Анізотропія форми

Зміна анізотропії форми наночастинок є одним із основних інструментів спрямованої зміни коерцитивної сили матеріалу. Навіть незначне відхилення форми наночастки від сферичної призводить до різкого зростання коерцитивної сили. Ефект анізотропії форми проявляється значно сильніше, ніж ефект магнітокристалічної анізотропії.

Найбільший інтерес для практичного використання ефекту морфологічної анізотропії в магнітних матеріалах представляють одно- та двовимірні наноструктури, фактори розмагнічування яких можуть бути розраховані теоретично.

4.8.5. Суперпарамагнетизм наночастинок

Суперпарамагнетизм - це особливий стан, який виникає в малих феромагнітних частинках при зменшенні їх розмірів значно нижче за критичні

Зменшення розмірів магнітних нанокластерів при збереженні в них самовільної намагніченості збільшує ймовірність теплових флуктуацій у напрямку магнітного моменту нанокластера. Це явище має назву суперпарамагнетизм

Для суперпарамагнетиків повна намагніченість, що виникає при достатньому для насичення магнітному полі, після зняття поля релаксує до нуля.

Суперпарамагнетизм проявляється для наночастинок (нанокристалітів) феро-, фери- і антиферомагнетиків в умовах, коли енергія теплових флуктуацій стає порівнянною з енергією повороту магнітного моменту частинок.

Це явище реалізується в ансамблі феромагнітних однодомених частинок, де внаслідок теплових флуктуацій відбувається хаотичне обертання векторів магнітного моменту. В результаті система поводить себе подібно до парамагнетика з тією лише відмінністю, що у феромагнітних частинок магнітний момент значно, до 10^5 разів, більше.

Таким чином, суперпарамагнетизм - це квазіпарамагнітна поведінка систем, що складаються з сукупності дуже дрібних феро- та феримагнітних частинок.

Виникнення суперпарамагнетизму реалізується в наноматеріалах в такий спосіб. У великих частинках вектор магнітного моменту частинки M орієнтується вздовж напрямку найлегшого намагнічування, який визначається сумарною магнітною анізотропією. Щоб повернути вектор магнітного моменту з цього напрямку, необхідно подолати енергетичний бар'єр, пропорційний енергії анізотропії.

Коли середня теплова енергія $k_B T$ стає порівнянною чи більше енергії анізотропії, стає можливим поворот магнітного моменту за рахунок теплових флуктуацій.

Теплові флуктуації стають помітними при $T \approx 100$ К у частинках, об'єм яких менший за $10^{-24} \dots 10^{-27}$ м³, що відповідає лінійним розмірам 1...10 нм. Іншими словами, поведінка сукупності наночастинок щодо до впливу температури подібна до парамагнітного газу молекул. Тільки в газі внаслідок теплових флуктуацій змінюються орієнтації самих молекул разом із їх магнітними моментами, а однодоменні частинки залишаються нерухомими. Змінюється лише орієнтація їх магнітного моменту. Але якісно вплив температури виявляється в обох випадках однаково.

З наведеного випливає, що ансамбль частинок втрачає феромагнітні властивості в міру переходу в суперпарамагнітний стан. Петля гістерезису при цьому вироджується в криву намагніченості, що означає, у свою чергу, рівність нуля коерцитивної сили та залишкової намагніченості.

Суперпарамагнітизм експериментально спостерігався у системах металевих частинок Fe, Co, Ni.

Супермагнетизм частинок заліза спостерігається при їх розмірі приблизно 7 нм, а частинок γ – Fe₂O₃ – при 30...40 нм.

Особливості переходу в суперпарамагнітний стан досліджено в основному стосовно ізольованих наночастинок (кластерів). Для консолідованих матеріалів, включаючи полімерні нанометалокомпозити, ця інформація має обмежений і не завжди систематичний характер. Тракткування експериментальних результатів для нанокпозицій типу немагнітної (наприклад, полімерної) матриці з магнітними наночастинками часто утруднено через немонодисперсний характер останніх: невеликі частинки можуть бути у суперпарамагнітному стані, а великі – у феромагнітному.

4.8.6. Розмірна залежність намагніченості насичення

На рис. 4.37 представлена типова розмірна залежність намагніченості насичення I_s .

З графіка видно, що намагніченість насичення нанопорошку нікелю зменшується майже вдвічі при зменшенні розміру частинок від 140 до 20 нм.

Намагніченість нанопорошку кобальту має аналогічний вигляд.

Намагніченість насичення сферичних частинок заліза була меншою, ніж у крупнокристалічного матеріалу, навіть при їх розмірі близько 100 нм. При зменшенні діаметра частинок намагніченість насичення спочатку зменшувалася, а починаючи з 35 нм залишалася постійною.

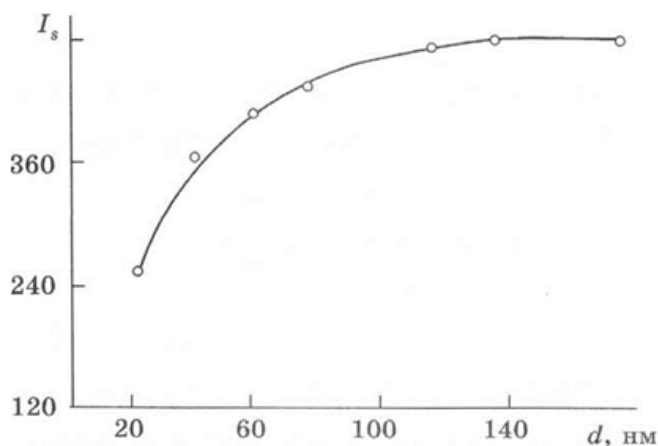


Рис. 4.37. Розмірна залежність намагніченості насичення I_s нікелю при 4,2 К

Дослідження наноструктурованого нікелю із середнім розміром зерна 70...100 нм показали, що його намагніченість насичення приблизно на 10% менше, ніж у крупнозернистого Ni.

4.8.7. Розмірні залежності температури Кюрі

Температура Кюрі T_K — це температура, вище за яку мимовільна намагніченість відсутня.

Зі зменшенням розміру частинок температура Кюрі зазнає змін.

Проведені розрахунки розмірних залежностей температури Кюрі від кількості атомів N , що становлять наночастинку, показують, що ефект зниження температури Кюрі незначний і досягає 10% для частинок розміром 2 нм.

Експериментальні результати узгоджуються з теоретичними оцінками. Для нанокристалічного нікелю, одержаного методами інтенсивної пластичної деформації та імпульсного електроосадження, багатьма дослідниками зафіксовано зниження T_K на 10...30 К із зменшенням розміру кристалітів. Так, T_K для масивного нікелю становить 631 К, а для частинок розміром 3 нм вона становить 565 К (рис. 4.38).

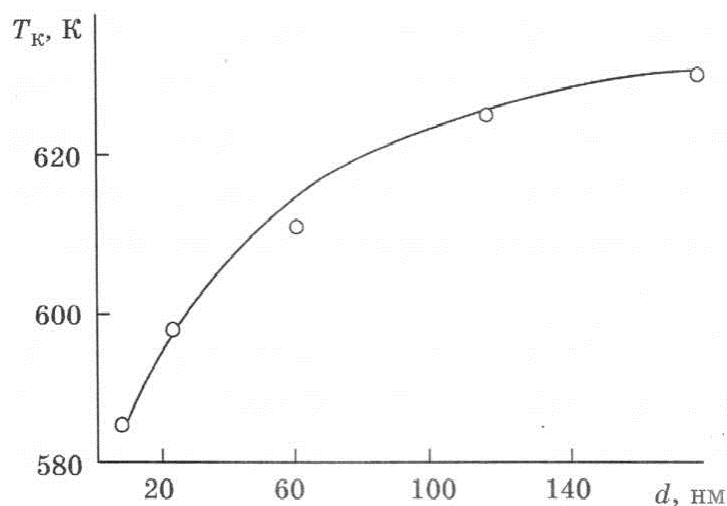


Рис. 4.38. Розмірна залежність температури Кюрі нікелю

4.8.8. Гігантський магнетоопір

Інше застосування наночастинок у техніці пов'язане з магнетоопором.

Магнетоопір – це збільшення електричної провідності матеріалу при поміщенні його в магнітне поле.

Це явище у звичайних металах відоме давно, але стає помітним лише у сильних магнітних полях та при низьких температурах.

Ефект вперше спостерігався на плівках, у яких чергувалися шари заліза та хрому. Пізніше було виявлено, що чергування шарів кобальту та міді, розділених немагнітними матеріалами, призводить до значного збільшення магнетоопору. Величина магнетоопору залежить від товщини шарів і досягає максимуму при товщині 7 нм.

Ефект спостерігається в сильних магнітних полях, при яких траєкторія електрона суттєво викривляється на довжині вільного пробігу електрона. Опір матеріалу обумовлений розсіюванням електронів при зіткненні, так як напрямок руху електронів після зіткнення змінюється. Ефект спостерігається у металах при низьких температурах. У чистій міді при 4 К та магнітній індукції 10 Тл провідність змінюється у 10 разів.

Ефект гігантського магнетоопору полягає у значному зменшенні опору наноматеріалу при дії магнітного поля (до 1000%). Магнетоопір масивних матеріалів змінюється незначно. Опір масивного пермаллоя (80% Ni – 20% Fe) у магнітному полі змінюється на 3%.

На рис. 4.39. наведено залежність електричного опору системи залізо – хром від магнітного поля.

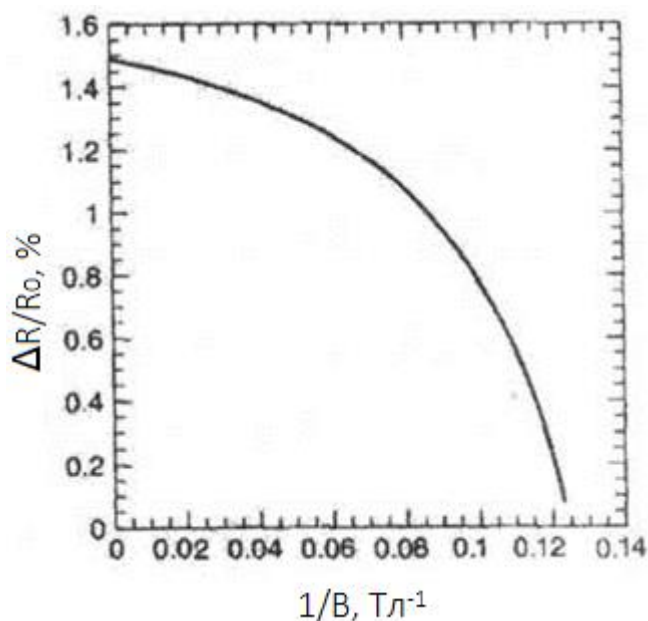


Рис. 4.39. Залежність електричного опору багат шарової системи залізо – хром від магнітного поля, прикладеного паралельно поверхні шарів

На рис. 4.40. показано залежність зміни магнетоопору від товщини магнітного шару заліза в постійному магнітному полі.

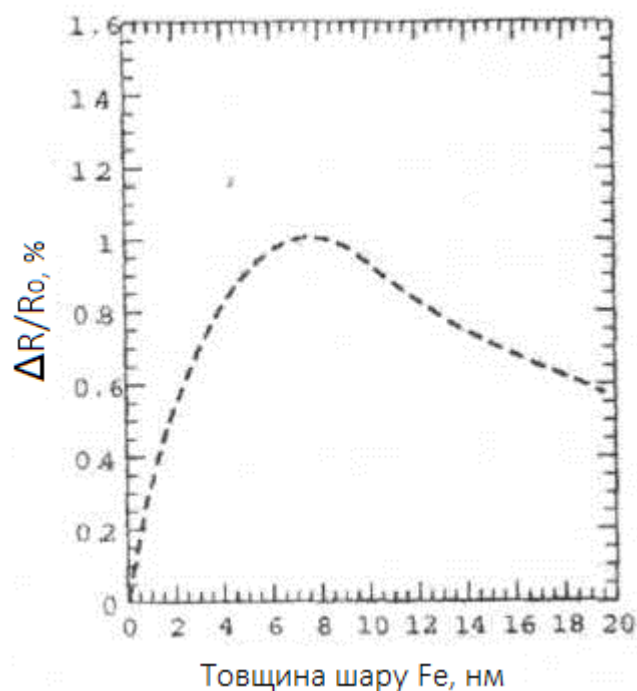


Рис. 4.40. Залежність зміни магнетоопору ΔR від товщини магнітного шару заліза у багат шаровій структурі Fe – Cr в постійному магнітному полі

Ще одним цікавим явищем, властивим наноматеріалам, є магнітокалоричний ефект. Суть його полягає в наступному. Якщо матеріал, що містить дуже малі за розмірами магнітні частинки в немагнітній або слабомагнітній матриці, помістити в магнітне поле, то магнітні спини частинок прагнутимуть вишикуватися вздовж напрямку прикладеного магнітного поля.

Це підвищує ступінь магнітного порядку і зменшує магнітну ентропію в спиновій системі. Якщо цей процес відбувається адіабатично, зниження спінової ентропії компенсується зростанням решіткової ентропії, і зразок буде нагріватися.

Подібне підвищення температури має зворотний характер. Передбачається, що магнітокалоричний ефект може бути посилений за наявності малих магнітних полів і високих температур. Подібні ефекти спостерігалися, наприклад, в нанокompозиті $Gd_3Ga_{3,25}Fe_{1,75}O_{12}$ в магнітному полі 1Тл в інтервалі температур 6...30 К.

РОЗДІЛ 5. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

5.1. Загальні відомості про методи дослідження наноматеріалів

Методи дослідження нанооб'єктів спрямовані, насамперед, на визначення розміру та структури наночастинок, встановлення впливу розмірних ефектів на властивості наноматеріалів.

Для дослідження наноматеріалів в принципі можуть застосовуватися практично ті ж самі методи, що й для дослідження звичайних кристалічних матеріалів: електронна мікроскопія, методи рентгенівської спектроскопії та дифракції, оже-спектроскопія, нейтронографія та ін.

Однак специфіка наночастинок і наноструктур висуває підвищені вимоги до роздільної здатності методів їх дослідження, а саме можливість досліджувати поверхню і структуру зразків з розмірами менше 100...200 нм.

Всі відомі на сьогодні методи дослідження параметрів нанооб'єктів можна поділити на дві принципово різні групи: інтегральні та індивідуальні.

До інтегральних методів відносяться такі, які мають справу не з індивідуальною частинкою, а з їх ансамблем або комплексом, і в яких збір інформації здійснюється шляхом аналізу інтегральних характеристик, що отримуються в процесі експериментального дослідження.

Індивідуальні методи здійснюють маніпуляції з окремими нанорозмірними об'єктами. Слід підкреслити, що будь-яка інформація про нанооб'єкти є не прямою, а опосередкованою, і є результатом тієї чи іншої взаємодії вимірювального інструменту з нанооб'єктом. По зміні параметрів і характеристик інструменту та фіксації процесів взаємодії інструменту з нанооб'єктом судять про ту чи іншу властивість або параметр нанооб'єкта.

До інтегральних методів належать:

- переважна більшість спектральних методів дослідження, включаючи катодолномінесценцію, іонізацію фотонами та електронами з подальшим аналізом одержуваних мас-спектрів;
- рентгенофлюоресцентна спектроскопія;
- вторинна іонна, лазерна та інші види мас-спектрометрії;
- практично всі методи, що використовують взаємодію короткохвильового випромінювання з кристалічною ґраткою твердого тіла, що виступає в ролі дифрагуючого елемента (рентгенографія, електроннографія, нейтронографія).

До індивідуальних методів слід віднести автоіонну мікроскопію надвисокої роздільної здатності; електронну просвічувану мікроскопію; растрову електронну мікроскопію у всьому різноманітті її різновидів; електроннографію вузькосфокусованим електронним пучком; дифракцію електронів з використанням вузькосфокусованого електронного пучка; рентгенівську мікроскопію; скануючу тунельно-зондову та атомно-силову мікроскопію.

Серед різноманітних методів дослідження наноматеріалів та наносистем особливий інтерес становлять такі, що дозволяють виявляти індивідуальні нанооб'єкти, наприклад, наночастинки шляхом безпосередньої реєстрації розмірних параметрів, а також отримувати їх зображення.

До останніх відносяться, перш за все, методи мікроскопії високої роздільної здатності, які іноді називають методами наноскопії. З них у практичному відношенні найбільш важливими є два методи: скануюча тунельна мікроскопія та атомно-силова мікроскопія.

Основою реалізації цих методів є зонди спеціальної конструкції – унікальні інструменти, що застосовуються не тільки для дослідження, але також для отримання різних видів наноматеріалів і наносистем.

До інших методів, що широко використовуються в практиці дослідження структури та властивостей наноматеріалів і

наносистем, належать методи дифракційного та спектрального аналізу.

5.2. Методи мікроскопії

Єдиними прямими та найбільш наочними методами дослідження наноматеріалів (визначення середнього розміру частинок або зерен наноматеріалів) є мікроскопічні методи.

Основне завдання будь-якої мікроскопії – надати спостерігачеві збільшене зображення дрібних об'єктів з необхідною кількістю деталей (роздільною здатністю), використовуючи відмінності тих чи інших фізичних характеристик цих деталей. Під роздільною здатністю приладу розуміють здатність реєструвати окремо два об'єкти або події, близькі один до одного в просторі або в часі.

Існують три великих розгалужених класи засобів мікроскопії (типів), що відображають принцип дії мікроскопів: оптичні, електронні та скануючі зондові (рис. 5.1). У кожному з цих класів є по кілька десятків різновидів приладів.

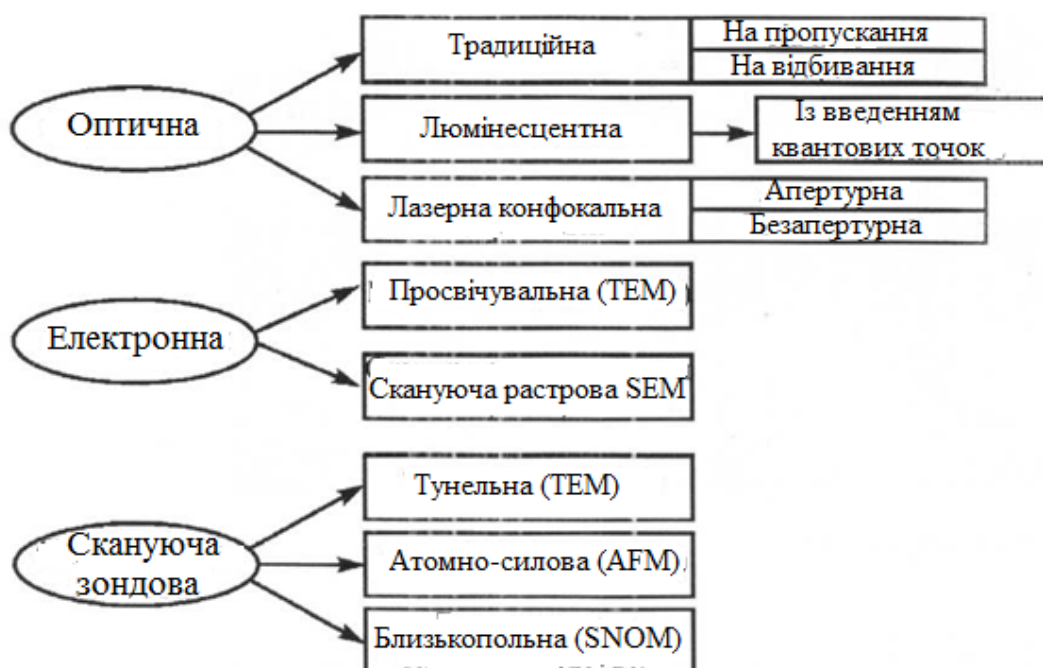


Рис. 5.1. Три типи мікроскопії та їх різновиди

При виборі типу мікроскопа для дослідження тих чи інших об'єктів (процесів) беруть до уваги його просторову і часову роздільну здатність, набір характеристик, доступних для визначення на ньому, трудомісткість підготовки зразка, продуктивність, вартість тестування і самого обладнання, а також інші обставини.

5.3. Оптична мікроскопія

Оптична мікроскопія – це найшвидший і недорогий тип мікроскопії. Вона може бути корисною для вивчення наноматеріалів, так як значно більшою мірою в порівнянні з електронною мікроскопією відповідає вимогам неруйнівного контролю.

Для отримання зображення в звичайному оптичному мікроскопі використовують світловий пучок і відмінності в коефіцієнтах поглинання, відбивання або заломлення між окремими областями об'єкта (рис. 5.2).

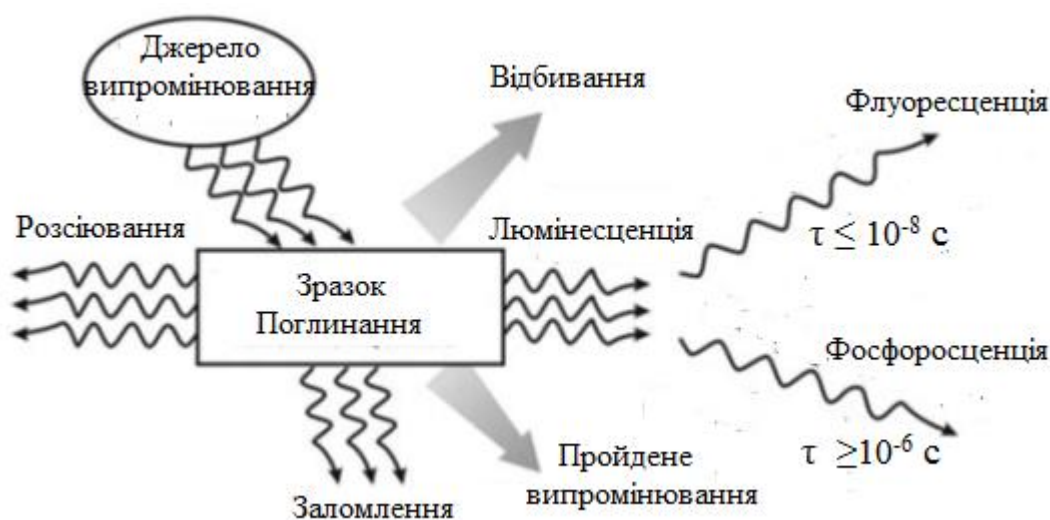


Рис. 5.2. Основні ефекти і світлові потоки, що використовуються в оптичних методах дослідження наноструктур

Однак оптична мікроскопія не має достатньої роздільної здатності (через дифракційні явища) та аналітичних можливостей для детального дослідження наноструктур. У видимій частині спектру традиційна оптична мікроскопія дозволяє отримати роздільну здатність не краще, ніж 200 нм (з урахуванням технічних похибок та інших ефектів, зазвичай вона становить 300...500 нм). Цього недостатньо для дослідження наноматеріалів, оскільки наночастинки мають розміри в межах від 1 до 100 нм.

Тому оптична мікроскопія використовується переважно для попереднього огляду зразка.

Існують також мікроскопи, які використовують короткохвильове випромінювання – ультрафіолетове і навіть рентгенівське. В останньому випадку вдається підняти роздільну здатність до 5...10 нм. Але значного поширення ці прилади не отримали через різні обмеження і складнощі роботи з ними.

Отже, незважаючи на всі досягнення оптична мікроскопія, навіть найсучасніша (конфокальна, флуоресцентна), не може забезпечити підвищення роздільної здатності більше, ніж у кілька разів, порівняно з традиційною.

5.4. Електронна мікроскопія

Найбільш потужні оптичні мікроскопи можуть забезпечити спостереження об'єктів розміром 0.1...0.2 мкм (100...200 нм). Якщо ми хочемо побачити більш тонкі деталі, необхідно скоротити довжину хвилі, яка освітлює об'єкт дослідження. Для цього можна використовувати не фотони, а, наприклад, електрони, довжина хвилі яких набагато менша. Електронні мікроскопи – результат втілення цієї ідеї.

На сьогодні електронна мікроскопія є найважливішим методом дослідження наноматеріалів. Використання електронного променя з малою довжиною хвилі дозволило суттєво збільшити роздільну здатність.

Сучасні електронні мікроскопи дають роздільну здатність 1...10 нм, а прилади найновіших конструкцій – 0,2 нм. Цей метод дозволяє:

- надійно встановити найважливіші характеристики наноматеріалів – форму частинок та зерен;
- досліджувати їх морфологію – форму, розміри, розташування фаз та структурних складових;
- вивчати дефекти кристалічної ґратки – дислокації, дефекти упаковки.

Окрім цього, сучасні прилади оснащені рядом приставок для елементного, фазового, структурного аналізу, які перетворюють електронні мікроскопи на надзвичайно інформаційні аналітичні інструменти, що забезпечують різні потреби фізико-хімічного аналізу.

На даний час використовуються кілька конструкцій електронних мікроскопів: просвічувані, растрові (скануючі), зондові, емісійні та відбивні. Найбільшого застосування при дослідженнях наноматеріалів знайшли методи електронної просвічуваної та растрової мікроскопії.

Основна ідея, покладена в основу електронної мікроскопії, базується на тому, що відповідно до принципу корпускулярно-хвильового дуалізму потоку електронів можна приписати хвильові властивості і відповідну довжину хвилі де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} \quad (5.1)$$

де h - постійна Планка; p , m_e і e - імпульс, маса і заряд електрона відповідно.

Якщо виразити прискорювальну напруга U в кіловольтах, а λ в нанометрах, то отримаємо

$$\lambda = \frac{0,0388}{\sqrt{U}} \quad (5.2)$$

Як випливає з формули (5.2), при $U = 100 \dots 400$ кВ, типовій для сучасних просвічуваних електронних мікроскопів, еквівалентна

довжина хвилі де Бройля становить тисячні долі нанометра (1 ... 100 нм), що дозволяє на кілька порядків перевищити роздільну здатність і інформаційну межу, характерну для оптичних мікроскопів. В принципі це дозволяє досягати атомної роздільної здатності і безпосередньо визначати розміри наночастинок і нанокристалітів. Тому електронна мікроскопія широко використовується як в дослідженнях наноматеріалів, так і в нанотехнологіях сучасної електроніки.

Принцип дії електронних мікроскопів базується на взаємодії потоку прискорених заряджених частинок – електронів з речовиною.

При взаємодії електронного пучка з речовиною виникає кілька видів випромінювання: вторинні і відбиті електрони; електрони, що пройшли крізь об'єкт (якщо він тонкий); характеристичне рентгенівське і гальмівне випромінювання; світлове випромінювання тощо.

Кожний тип випромінювання визначається характером взаємодії електрона з атомною ґраткою.

Найбільшого застосування при дослідженнях наноматеріалів знайшли методи просвічуваної і растрової (скануючої) електронної мікроскопії. Відповідно розрізняють просвічувані і скануючі електронні мікроскопи (ПЕМ і СЕМ відповідно).

У СЕМ можна досліджувати компактні зразки, в той час як в ПЕМ досліджувані зразки повинні бути настільки тонкими, щоб крізь них проникали електрони.

5.4.1. Просвічувана електронна мікроскопія

Просвічувана електронна мікроскопія заснована на формуванні збільшеного зображення об'єкта потоком електронів, що пройшли крізь об'єкт.

Просвічувана електронна мікроскопія дає можливість отримати в одному експерименті зображення з високою роздільною здатністю і мікродифракційні картини однієї і тієї ж ділянки зразка. В сучасних просвічуваних електронних мікроскопах роздільна

здатність може досягати 0,07 ... 0,08 нм, а розмір ділянки, з якої знімається мікродифракційна картина – до 50 нм. Це дозволяє вивчати структуру на рівні окремих атомів. У зв'язку з цим іноді вживають термін «просвічувана електронна мікроскопія високої роздільної здатності».

По електронним мікрофотографіям визначається середній розмір частинок та зерен, а по дифракційної картині – тип кристалічної решітки.

Головна вимога до зразків для дослідження на просвітлюваному електронному мікроскопі – прозорість для електронів. Тому наноматеріали вивчаються у вигляді тонких плівок, фольги або зрізів завтовшки від 1 нм до 10 мкм. З іншого боку, під час експерименту зразок не має деформуватися. Для дослідження порошкових матеріалів їх наносять на вуглецеву аморфну плівку-підкладку або вуглецеву сітку.

Просвітлюваний електронний мікроскоп (ПЕМ) – це пристрій, в якому зображення від ультратонкого зразка (товщиною порядку 0,1 мкм) формується в результаті взаємодії пучка електронів з речовиною зразка з подальшим збільшенням і реєстрацією на флуоресцентному екрані, фотоплівці або сенсорному приладі із зарядовим зв'язком (ПЗС -матриці).

Принципова схема просвічуваного електронного мікроскопа наведена на рис. 5.3.

Він складається з електронної гармати і системи електромагнітних лінз, розміщених у вертикально розташовану колону, в якій підтримується вакуум 10^{-2} ... 10^{-3} Па.

Електронна гармата складається з трьох основних частин: джерела електронів – катода, керуючого (фокусуєчого) електрода, на який подається великий негативний потенціал, і анода у вигляді пластинки з отвором. Катодом в більшості випадків є вольфрамовий дріт, що розжарюється пропусканням через нього електричного струму до температури, достатньої для розвитку ефективної термоелектронної емісії.

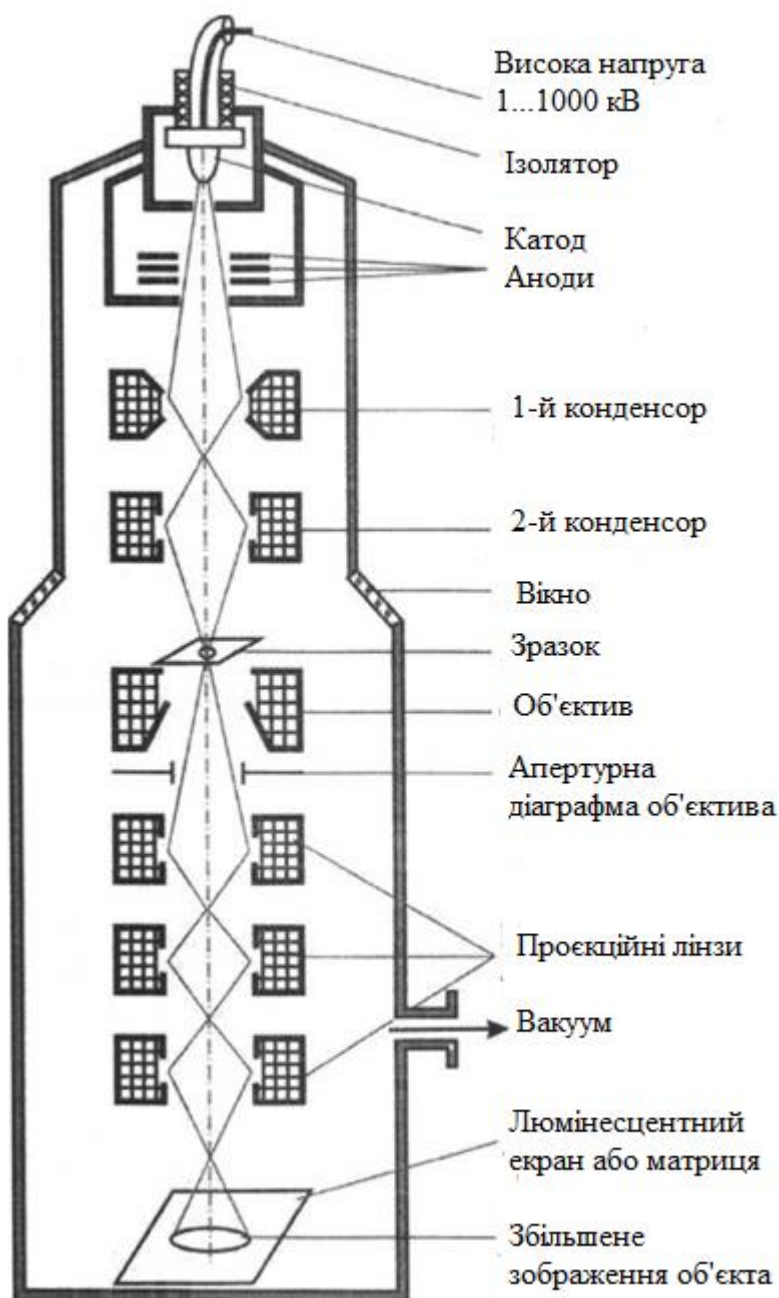


Рис. 5.3. Принципова схема просвічуваного електронного мікроскопа

Між катодом і анодом створюється потужне електричне поле з прискорювальною напругою в сучасних мікроскопах 500...3500 кВ. Електрони прискорюються до 100 кеВ або вище (до 1 МеВ), фокусуються на тонкий зразок (товщиною менше 200 нм) за допомогою конденсорної лінзової системи і проходять через зразок або відхиляючись, або не відхиляючись.

Із збільшенням швидкості електронів відбувається зменшення довжини хвилі ($\lambda = h/mv = h \cdot (2meU)^{-1/2}$) і зміна маси електрона. Із зменшенням довжини хвилі зростає роздільна здатність оптичної системи просвічуваного електронного мікроскопа. Зростання прискорювальної напруги також призводить до зростання проникаючої здатності електронів. На мікроскопах з напругою 1000 кВ і більше можливе вивчення зразків товщиною 5...10 мкм. Проходячи через отвір анода пучок електронів потрапляє в конденсори і коректор юстування, де відбувається остаточне наведення електронного променя на досліджуваний зразок.

Параметри джерела електронів (електронної гармати) і самого електронного пучка мають найважливіше значення для формування зображення в електронному мікроскопі та отримання аналітичної інформації про зразок. Розміри емітуючої області на катоді, яскравість пучка, дисперсія енергії електронів сильно впливають на роздільну здатність і якість зображення.

Пучок електронів після проходження через зразок збирається магнітною лінзою об'єктива, а потім за допомогою проєкційних лінз подається на люмінесцентний екран або цифрову матрицю, які візуалізують інформацію про зразок.

Розсіювання, яке зазнають електрони під час проходження через зразок, визначає вид отриманої інформації.

Пружне розсіювання відбувається без втрат енергії та дозволяє спостерігати дифракційні картини.

Непружні зіткнення між первинними електронами та електронами таких неоднорідностей зразка, як границі зерен, дислокації, частинки другої фази, дефекти, варіації густини тощо, призводять до складних процесів поглинання та розсіювання, що ведуть до просторових варіацій інтенсивності електронів, що пройшли крізь зразок.

Слід зазначити, що по всій траєкторії проходження електронів має підтримуватися високий вакуум, оскільки потік електронів енергійно взаємодіє з усіма речовинами.

Товщина зразків, які можна "просвітити" електронним пучком, визначається параметрами режиму роботи мікроскопа (зокрема, прискорювальною напругою, створюваною між анодом і катодом електронної гармати, яка генерує потік прискорених електронів) і становить від 1 нм до 10 мкм.

Основними перевагами ПЕМ є високе збільшення, в межах від 50 до 10^6 , та здатність отримувати як зображення, так і дифракційну картину з одного зразка. Високе збільшення або роздільна здатність всіх просвічуваних електронних мікроскопів є результатом малої ефективної довжини хвилі електрона.

Сучасна ПЕМ-техніка дозволяє спостерігати наночастинки розмірами до 0,2 нм і менше (рис 5.4).

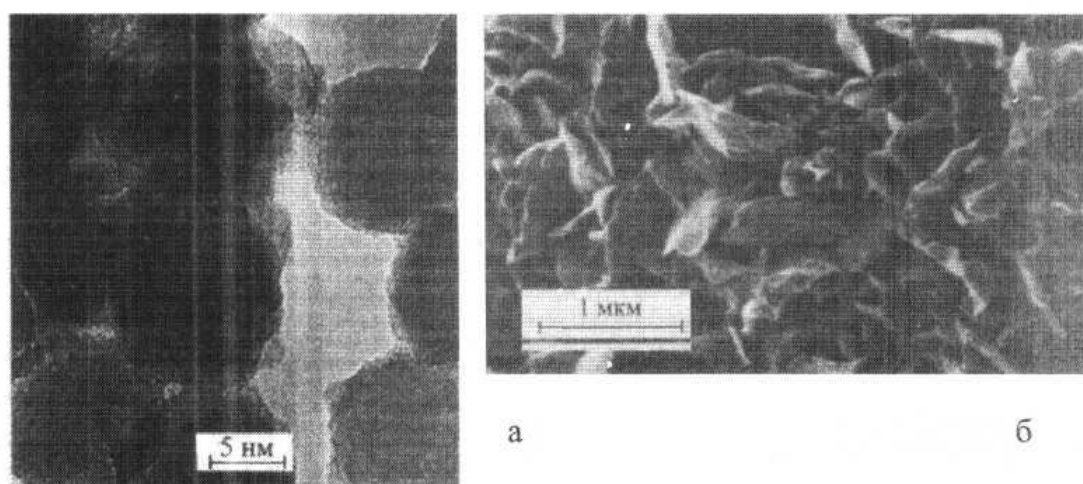


Рис. 5.4. ПЗМ-зображення наночастинок молібдену Mo (а) та карбїду ванадію V_8C_7 (б)

Основним чинником, що обмежує застосування ПЕМ для дослідження наноструктур, є проблеми приготування зразків. Зразки повинні бути дуже тонкими, мати плоскопаралельні сторони та чисту поверхню. Поглинання електронів у матеріалах збільшується у міру підвищення їх густини та атомного номера. Наприклад, при прискорювальній напрузі 80 кВ для дослідження методом ПЕМ можуть застосовуватися шари алюмінію, кремнію, германію та золота товщиною відповідно 2; 0,5; 0,15 та 0,05 мкм. При

прискорювальній напрузі 200 кВ можна досліджувати кремнієві плівки товщиною 1,5 мкм.

Зазвичай використовують два основних режими роботи ПЕМ:

1. режим формування зображення, який дає можливість отримати зображення зразка. Зображення формується внаслідок того, що різні атоми розсіюють і поглинають швидкі електрони з різною ефективністю;

2. режим реєстрації дифракційної картини (дифракційний режим), який дає можливість отримати дифракційну картину рефлексів. За допомогою дифракції електронів можна розрахувати величину структурних складових матеріалу.

Зміна режиму здійснюється роботи шляхом зміни напруженості поля електромагнітних лінз.

5.4.2. Види просвічуваної електронної мікроскопії

Існують три різновиди методу просвічуваної електронної мікроскопії: **прямий, непрямий і напівпрямий**.

Прямий метод дає найбільш повну інформацію про структуру об'єкта, але потребує виготовлення зразків у вигляді тонкої фольги, прозорої або напівпрозорої для електронів.

При дослідженні цим методом можна проводити і мікродифракційний аналіз, за допомогою якого можна також визначати орієнтацію кристалів і розорієнтацію зерен і субзерен.

Просвічувані електронні мікроскопи з дуже вузьким променем дозволяють по спектру енергетичних втрат електронів, що пройшли через досліджуваний об'єкт, проводити локальний хімічний аналіз матеріалу, у тому числі аналіз на легкі елементи (бор, вуглець, кисень, азот).

Для прямих методів дослідження гранична роздільна здатність просвічуваних електронних мікроскопів становить: 0,2...0,8 нм.

Непрямий метод використовується для дослідження структури поверхні масивних об'єктів, непрозорих для електронів. Він пов'язаний з дослідженням не самого матеріалу, а тонких реплік,

одержуваних з поверхні зразка. У методичному плані цей метод є найбільш простим, так як виготовлення фольги є складним і досить тривалим процесом. Виготовлення реплік значно простіше. Його здійснюють шляхом напилення в вакуумі на поверхню зразка плівки досліджуваної речовини, яку можна потім відокремити від зразка. Ще більш перспективним є використання реплік у вигляді полімерних або лакових плівок, що наносяться в рідкому вигляді на поверхню шліфа.

Однак, непрямий метод значно поступається в роздільній здатності прямому. Вона обмежується точністю самої репліки і досягає в кращому випадку (вуглецеві репліки) кількох нанометрів. Гранична роздільна здатність просвічуваних електронних мікроскопів для непрямих методів дослідження становить 3...5 нм.

Напівпрямий метод застосовують при дослідженні гетерофазних сплавів. В цьому випадку основну фазу (матрицю) вивчають за допомогою реплік (непрямий метод), а частинки, витягнуті з матриці в репліку, досліджують прямим методом, в тому числі і за допомогою мікродифракції.

5.4.3. Недоліки просвічуваної електронної мікроскопії

Електронна мікроскопія – потужний засіб вивчення наноструктур. Разом з тим вона має свої обмеження і проблеми.

Реальна роздільна здатність обмежується не стільки довжиною хвилі де Бройля (в сучасних просвічуваних електронних мікроскопах вона в десятки разів менше міжатомної відстані), скільки хроматичними і сферичними абераціями, а також астигматизмом в магнітній системі, низькою контрастністю і радіаційною стійкістю багатьох об'єктів (особливо біологічних), шумами в електроніці, спотвореннями структури в процесі підготовки зразка для дослідження та іншими причинами.

Хроматичні аберації виникають через наявність у зондувальному пучку електронів, що мають різну енергію. Електрони з більшими енергіями фокусуються далі від магнітної

лінзи, а з меншими енергіями – ближче, що зменшує роздільну здатність.

В оптичній мікроскопії з хроматичною аберациєю борються шляхом установки смугових фільтрів на шляху світлового пучка, що пропускають якомога вузький діапазон довжин хвиль, або заміни освітлювальних ламп на лазери, які мають дуже монохроматичне випромінювання.

В електронних мікроскопах високої роздільної здатності на шляху пучка встановлюють спеціальні фільтри – монохроматори, що звужують спектр енергій електронів.

Сферичні аберациї виникають внаслідок того, що електрони, які рухаються по траєкторіях, віддалених від оптичної осі, фокусуються сильніше (тобто ближче до магнітних лінз), ніж електрони, що рухаються поблизу оптичної осі. В результаті пучок в площині розташування реєстратора не сходиться в одній точці, а розмивається в пляму. На відміну від оптичних, магнітні лінзи можуть бути тільки збиральними. Тому сферичну аберацию в електронному мікроскопі неможливо компенсувати шляхом комбінації збиральних і розсіювальних лінз, як в оптичних об'єктивах, і вона залишається однією з головних перешкод на шляху збільшення роздільної здатності.

Дифракція обумовлена хвильовою природою електронів.

Астигматизм (радіальна несиметричність фокусуєчої системи ми) обумовлений тим, що на практиці електростатичні і магнітні лінзи не мають абсолютно ідеальної симетрії через неточності виготовлення, а також внаслідок неоднорідності магнітних властивостей використовуваних матеріалів та з інших причин. Тому лінза, а відповідно, і пляма на поверхні зразка мають не кругову, а еліптичну симетрію. Астигматизм частково можна усунути правильною юстировкою системи та різними компенсаторами.

Радіаційні ушкодження, які виникають в зразку при непружному розсіюванні електронів, завжди мають місце. Особливо значні вони при дослідженні біологічних препаратів. Їх можна зменшити шляхом використання підсилювачів зображення,

глибокого охолодження або швидкого заморожування вологого зразка та іншими прийомами.

5.4.4. Растрова електронна мікроскопія

Растрова (скануюча) електронна мікроскопія (РЕМ) також ефективна для вивчення розмірних характеристик і морфології наноматеріалів.

У цьому методі поверхня досліджуваного зразка опромінюється тонко сфокусованим електронним променем (зондом) діаметром 1,5...5 нм, що здійснює зворотно-поступальні рухи по лінії або розгортається в растр.

Растр – сукупність близько розташованих паралельних ліній, уздовж яких зонд оббігає обрану ділянку на поверхні зразка.

Відхилення пучка здійснюється магнітним, полем, створюваним електричним струмом в котушках. Магнітне поле, створюване котушкою, пропорційно прикладений до неї напрузі. За допомогою системи сканування електронний зонд рухається по поверхні об'єкта, утворюючи на ній систему рядків – **растр**.

При взаємодії електронів з поверхнею досліджуваного матеріалу протікає ряд складних процесів, що призводять до появи випромінювання різної природи (рис. 5.5).

Для формування картини поверхні використовують відбиті електрони і вторинні електрони. Створювані ними сигнали після їх реєстрації приладами підсилюють, а потім використовують для модуляції яскравості зображення на електронно-променевої трубці, розгортка якої синхронна зі зміщенням електронного зонда. Таким чином, кожній точці на поверхні зразка ставиться у відповідність точка на екрані електронно-променевої трубки. Яскравість зображення точки пропорційна інтенсивності сигналу від відповідної точки на досліджуваній поверхні.

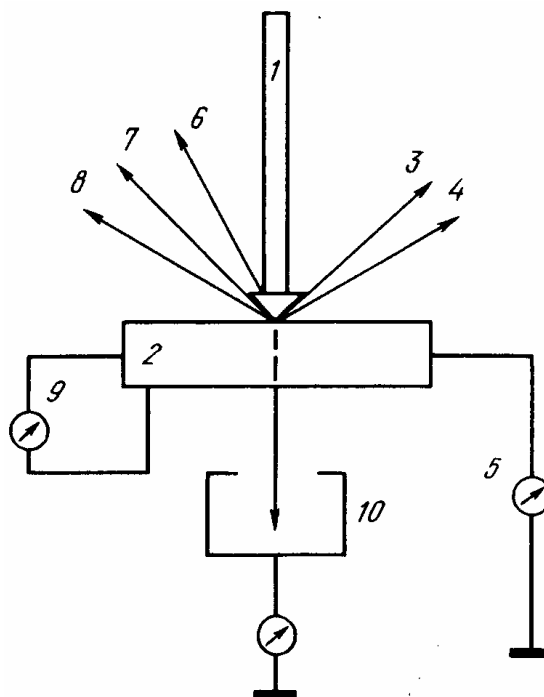


Рис. 5.5. Ефекти, що виникають при взаємодії електронного променя з речовиною:

1 – електронний промінь, 2 – досліджуваний зразок,
 3 – відбиті електрони, 4 – вторинні електрони, 5 – струм від поглинених електронів, 6 – катодолумінесценція, 7 – рентгенівське випромінювання, 8 – оже-електрони, 9 – наведений струм,
 10 – електрони, що пройшли через зразок

Принципової різниці між вторинними і відбитими електронами немає. Фізично їх розрізнити не можна. Границя між ними досить умовна і визначається їх енергетичними спектрами. Вторинними вважаються електрони, що володіють енергією не більше декількох десятків електрон-вольт.

Таким чином, скануючи досліджувану поверхню тонким, але досить інтенсивним пучком електронів, і подаючи сигнали від детектора вторинних і відбитих електронів на екран, можна отримувати збільшене зображення поверхні. При цьому, звичайно ж, необхідно узгоджувати швидкість сканування поверхні і швидкість сканування екрану.

При використанні сигналу від відбитих електронів отримується інформація від шару завтовшки 1...2 мкм і діаметром, який суттєво

більший від зони падіння електронного променя. Зображення поверхні отримується з не дуже високою роздільною здатністю, але відрізняється сильним чорно-білим контрастом. Такий режим може бути корисним при вивченні структури на металографічних шліфах.

При використанні сигналу від вторинних електронів досягається найбільша роздільна здатність, так як вторинні електрони виникають в шарі товщиною близько 1 нм, а зона їх виникнення обмежена областю навколо падіння електронного променя. Контрастність зображення трохи нижче, ніж при використанні відбитих електронів, однак воно має стереометричний характер.

Незважаючи на те що діаметр добре сфокусованого монохроматичного електронного пучка може бути менше 1 нм, більшість відгуків активується в області матеріалу, яка набагато більше. Залежно від матеріалу зразка (в основному, від атомного номера хімічних елементів, що входять до нього), прискорювальної напруги і кута падіння пучка ця область становить: для вторинних електронів 0,1...1 нм, для відбитих (розсіяних назад) електронів ~10...100 нм, для характеристичного рентгенівського випромінювання і катодолюмінесценції ~100 ...10 000 нм.

Дифракція відбитих назад електронів дозволяє отримувати інформацію про зеренну структуру полікристалів, взаємну орієнтацію зерен, текстуру тощо.

Оскільки кожний з цих відгуків має свою специфічну природу і генерується на різній глибині, у відповідних сигналах міститься незалежна інформація про опромінювальну зону, що робить РЕМ найбільш інформативним та універсальним у порівнянні з ПЕМ.

Важливою перевагою растрової електронної мікроскопії є поєднання великої роздільної здатності (до 10 нм, а при використанні спеціальних катодів з гексабориду лантану – до 5 нм) з великою глибиною фокусу. Це дозволяє проводити високоякісні дослідження поверхні зразків.

Слід зазначити, що гранична роздільна здатність шорстких зразків буде істотно меншою, ніж гладких.

Таким чином, растрова електронна мікроскопія дозволяє не тільки дослідити мікрорельєф, а й реалізовувати деякі аналітичні функції: визначати локально хімічний склад, розподіл окремих елементів за зразком, будувати карти розподілу розмірів і розорієнтацій зерен полікристалічних матеріалів в об'ємі тощо. РЕМ дає можливість отримувати зображення просторових структур з дуже великою глибиною різкості, що робить його незамінним інструментом в дослідженнях шорсткуватих поверхонь, складних просторових структур і біооб'єктів зі складною топологією, тривимірних наноелектромеханічних систем тощо. Крім того, зразки для РЕМ, на відміну від ПЕМ, майже ніколи не вимагають спеціальної складної підготовки.

Принципова схема растрового електронного мікроскопа наведена на рис. 5.6.

На катод подається висока напруга (1 ..5 кВ). Пучок електронів, що випромінюється електронною гарматою, за допомогою системи діафрагм, лінз, стігматорів і т. п., прискорюється, формується в електронний промінь (зонд) і створює на поверхні зразка невелику освітлену "пляму", розміри якої можна регулювати керуючою системою. При цьому виникають вторинні і відбиті електрони, число яких залежить від характеристик поверхні, таких як шорсткість, атомний склад, електричний потенціал освітлюваної ділянки кристала тощо.

Відхиляючі котушки, з'єднані з генератором, забезпечують синхронну з електронно-променевою трубкою розгортку (сканування) електронного зонда по досліджуваній ділянці поверхні зразка. Формування яскравості зображення здійснюється за сигналами від детекторів відбитих електронів, вторинних електронів і рентгенівського випромінювання.

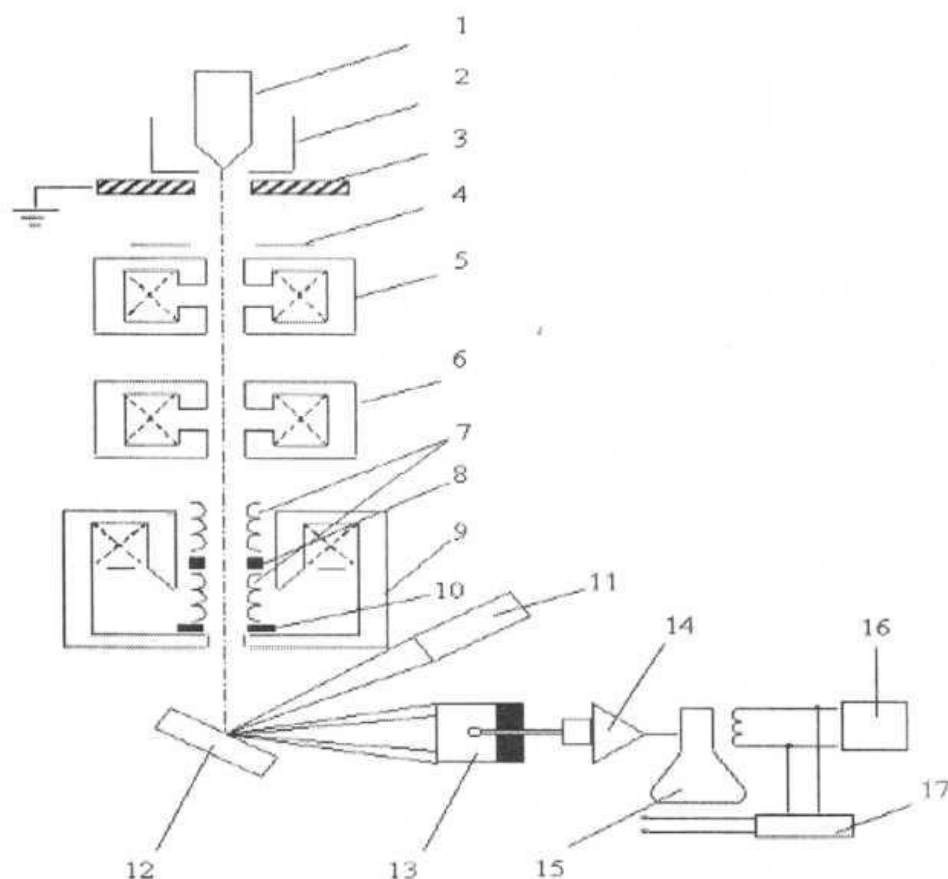


Рис. 5.6. Принципова схема растрового електронного мікроскопа: 1 – катод, 2 – електронний прожектор (циліндр Венельта), 3 – анод, 4,10 – обмежувальні діафрагми, 5,6 – конденсорні лінзи, 7 – відхиляючі котушки, 8 – стігматор, 9 – лінза об'єктива, 11 – детектор рентгенівського випромінювання, 12 – досліджуваний зразок, 13 – детектор вторинних електронів, 14 – підсилювач, 15 – електронно-променева трубка, 16 – генератор розгортки, 17 – управління збільшенням

Вимірюючи і аналізуючи інтенсивність таких електронів, можна отримати на екрані збільшену картину конкретної ділянки поверхні і переводити її у фотографічне зображення. Управління збільшенням (від 20 до 10000) здійснюється спеціальним пристроєм шляхом зміни співвідношення амплітуд розгортки променя по екрану і електронного зонда по зразку.

За допомогою растрової електронної мікроскопії можна розрізняти ділянки в об'єктах, що вивчаються, розміром 5...10 нм. Для цього методу характерна велика глибина різкості, що дозволяє досліджувати поверхню та приповерхневу структуру масивних тіл, глибоко протравлені зразки, поверхні розломів, дендритні та фрактальні структури (рис. 5.7, а). Даний вид дослідження дозволяє успішно вивчати порошкові матеріали: морфологію, компактність та середній розмір частинок, а, у ряді випадків, розподіл частинок за розмірами (рис. 5.7 б).

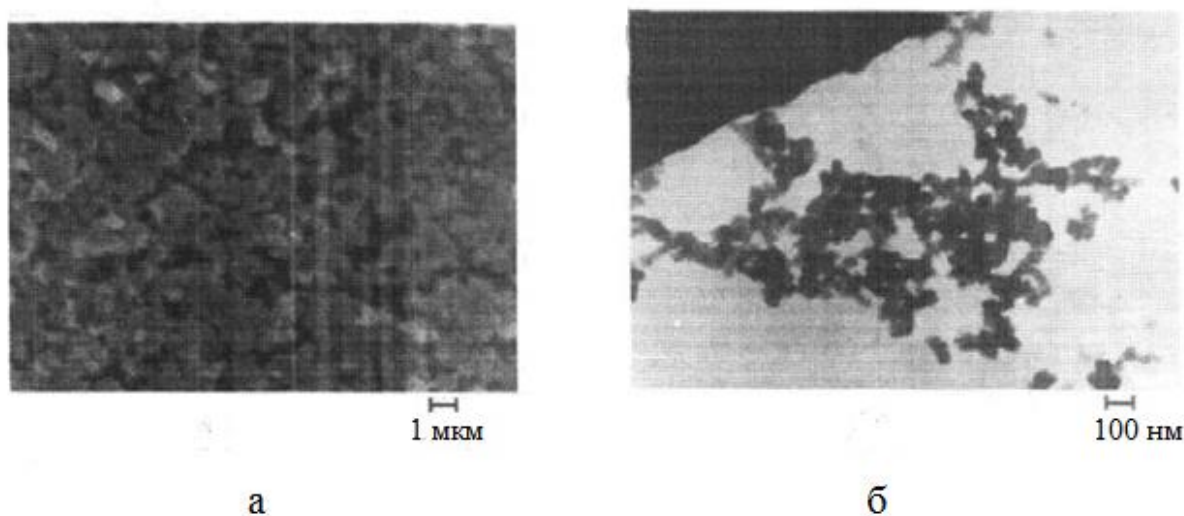


Рис. 5.7. Мікрофотографії нанопорошків нікелю, отримані на РЕМ: а – вид порошку після отримання; б – вид порошку після ультразвукового диспергування

Гранична роздільна здатність скануючих електронних мікроскопів становить 3...20 нм.

У зв'язку з тим, що при опроміненні матеріалу електронами виникає рентгенівське випромінювання в РЕМ широке застосування знаходить також метод рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА). Тому майже для всіх растрових електронних мікроскопів передбачено конструктивне поєднання цих методів. Є можливість реєструвати спектри довжин хвиль компонентів рентгенівського випромінювання і енергій рентгенівських квантів. Це забезпечує проведення високочутливого (0,1...0,01%) якісного і кількісного

аналізу хімічного складу поверхні досліджуваного матеріалу, в тому числі в окремо вибраній точці. Просторова роздільна здатність РСМА становить до 200...500 нм і сильно залежить від якості підготовки поверхні зразків.

У РЕМ, також як і в ПЕМ, необхідно підтримувати високий вакуум.

Сучасна растрова (скануюча) електронна мікроскопія високої роздільної здатності дозволяє розрізняти об'єкти розмірами 0,5 нм (рис. 5.8).

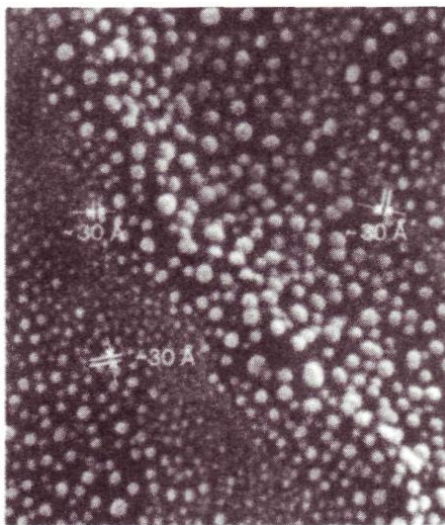


Рис. 5.8. РЕМ – зображення золотих частинок розміром 3 нм на вуглецевій підкладці

Недоліком методу РЕМ є можливість дослідження тільки провідних матеріалів. Для дослідження ізоляторів на їхню поверхню зазвичай напилюють тонку плівку електропровідної речовини, наприклад, вуглецю. Існують і інші методи пристосування РЕМ до дослідження таких об'єктів.

5.5. Методи скануючої зондової мікроскопії

Сучасні методи зондової мікроскопії дозволяють досліджувати рельєф, склад і структуру поверхні з роздільною здатністю $\sim 0,01$ нм, «бачити» та переміщати одиничні атоми та молекули. Застосування

зондової мікроскопії дозволило значно розширити знання у різних галузях фізики, хімії та біології.

Як інструмент в скануючій зондовій мікроскопії використовують зонд, що сканує поверхню з роздільною здатністю в $0,01 \dots 0,001$ нм по всім трьом координатам (рис. 5.9).

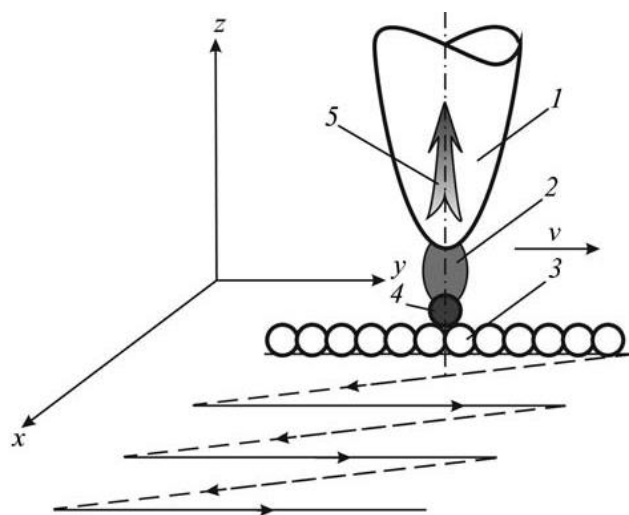


Рис. 5.9. Схема, що ілюструє принцип скануючої зондової мікроскопії:

1 - зонд; 2 - локалізоване фізичне поле тієї чи іншої природи; 3 - атоми на досліджуваній поверхні; 4 – адатом – адсорбований атом, який знаходиться на поверхні кристалу; 5 - корисний сигнал із зонду; v - швидкість сканування

Суцільними лініями показані робочі ходи розгортки при скануванні поверхні, пунктирними - зворотні неробочі ходи

У більшості випадків в якості робочого тіла зонда використовується голка з радіусом при вершині близько 10 нм. Характерна відстань між зондом та поверхнею зразків становить $0,1 \dots 10$ нм.

Процес сканування поверхні має схожість з рухом електронного променя по екрану в електронно-променевої трубі: зонд рухається уздовж лінії (рядки) спочатку в прямому, а потім у зворотному напрямку (рядкова розгортка), потім переходить на наступний рядок (кадрова розгортка)

Все різноманіття зондових методів можна звести до трьох основних груп: тунельна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія і оптична мікроскопія ближнього поля.

В основі роботи скануючої зондової мікроскопії (СЗМ) лежать різні типи взаємодії зонда із поверхнею. Відгук системи може бути обумовлений механічними, електричними або магнітними взаємодіями зонда з поверхнею зразка.

Так, для **скануючої тунельної мікроскопії** відгуком системи є тунельний струм, що протікає між зондом і сканованої поверхнею, для **атомно-силової мікроскопії** – ван-дер-ваальсови сили відштовхування зонда від поверхні, у випадку **магнітно-силової мікроскопії** зонд реагує на зміну магнітного поля над зразком, в **мікроскопії ближнього поля** оптичні властивості зразка детектуються через діафрагму, що знаходиться в ближній зоні джерела фотонів і т. д.

У загальному випадку взаємодія зонда зі сканованою поверхнею має складний характер. Зазвичай для дослідження конкретного зразка обирається будь-яка одна робоча взаємодія. Природа цієї обраної взаємодії і визначає приналежність приладу до того чи іншого типу в межах сімейства зондових мікроскопів.

Процес сканування здійснюється шляхом переміщення зонда над поверхнею зразка за допомогою системи п'єзодвигунів. Зазвичай відбувається лінійна (строкова) розгортка прямокутної або квадратної ділянки поверхні за координатами x і y . Положення голки в кожній точці описується двома координатами x_i, y_j , тоді як сигнал, що вимірюється, корелює з положенням зонда над зразком з координатою z_k .

Залежно від принципу вимірювання сигналу розрізняють два способи дослідження поверхні методом СЗМ (рис. 5.10).

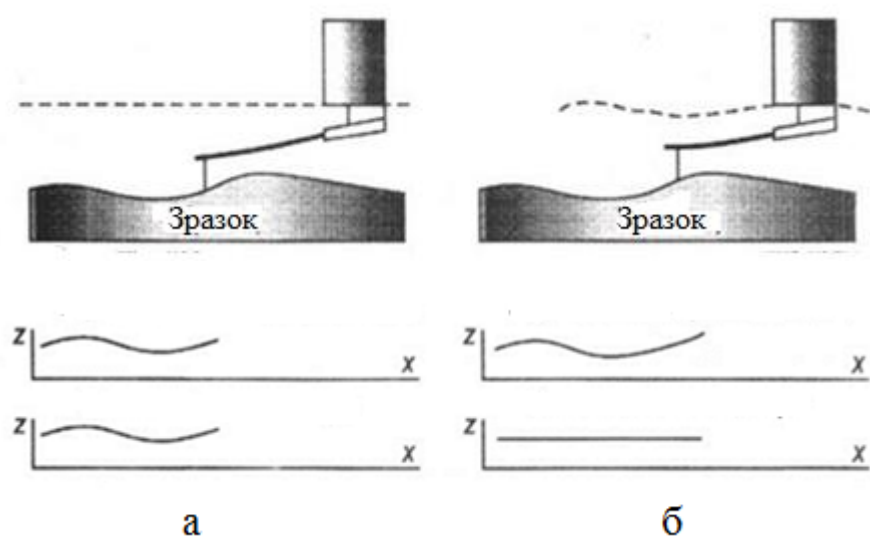


Рис. 5.10. Різновиди (режими) дослідження поверхні методом скануючої зондової мікроскопії:

а – метод постійної висоти; б - метод постійної взаємодії;
 z – вертикальне переміщення голки; x – відхилення кантилевера

Метод постійної висоти полягає у вимірюванні величини робочої взаємодії в процесі сканування при постійній відстані між зондом і поверхнею зразка (координата z). В результаті одержують залежність інтенсивності сигналу від положення зонда над зразком.

Метод постійної взаємодії полягає у вимірюванні координати зонда z над зразком у процесі сканування при постійній інтенсивності робочої взаємодії, яка фіксується через систему зворотного зв'язку. В результаті отримують залежність відстані між зондом і поверхнею зразка при постійній інтенсивності сигналу від положення зонда над зразком. Проте в даному випадку отриманий масив даних не відображає реальної картини топографії поверхні. Метод постійної взаємодії зазвичай використовується для дослідження кореляції топографічного контрасту з іншими типами робочих взаємодій (такими як, наприклад, орієнтація магнітних доменів, напруженість електростатичного поля над зразком тощо).

Як правило, є два режими переміщення зонда:

1. грубе переміщення з відносно низькою точністю та високою швидкістю;

2. точне переміщення з досить низькою швидкістю та високою точністю позиціонування до $0,1 \dots 1$ нм. Висока точність позиціонування забезпечується зазвичай по висоті.

В основі роботи зондових мікроскопів лежать різні типи взаємодії зонда із поверхнею.

Скануючий зондовий мікроскоп (СЗМ) складається з наступних основних компонентів (рис. 5.11): зонд; п'єзоелектричні двигуни для прецизійного переміщення (з точністю $\sim 0,01 \dots 0,001$ нм) зонда над поверхнею досліджуваного зразка; генератор розгортки, що подає напруги на п'єзоелектричні двигуни, які забезпечують сканування зонда в горизонтальній площині (в напрямках x і y); електронний сенсор, який визначає величину локальної взаємодії між зондом і зразком; компаратор, що порівнює поточний сигнал в ланцюгу сенсора $V(t)$ з початково заданим V_S і який, при його відхиленні, виробляє коригуючий сигнал V_{fb} ; електронний ланцюг зворотного зв'язку, що управляє положенням зонда по вертикальній осі z ; комп'ютер, що управляє процесом сканування і забезпечує отримання зображення $z(x, y)$.

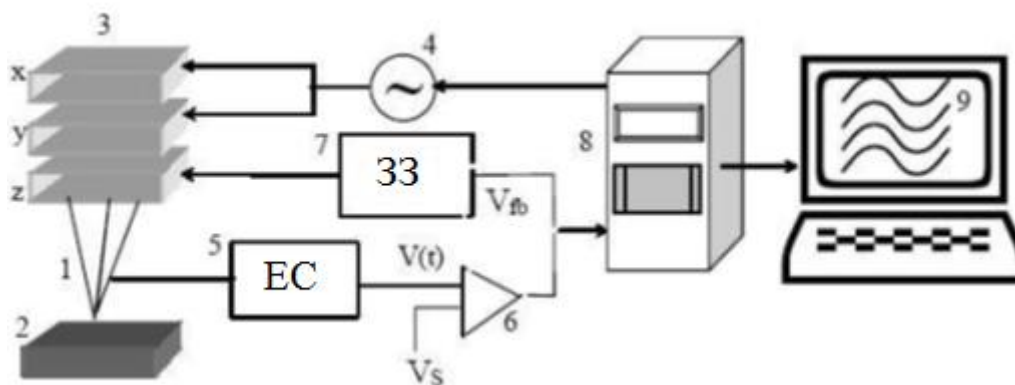


Рис. 5.11. Загальна схема скануючого зондового мікроскопа:

- 1 - зонд, 2 - зразок, 3 - п'єзоелектричні двигуни x , y , z ,
- 4 - генератор напруги розгортки, 5 - електронний сенсор;
- 6 - компаратор; 7 - електронний ланцюг зворотного зв'язку;
- 8 - комп'ютер, 9 – зображення

Ланцюг зворотного зв'язку дозволяє утримувати кінчик зонда на заданій відстані від поверхні складної топології та оберігати його від небажаних контактів із раптовими піднесеннями на ній. Сигнал зворотного зв'язку може бути джерелом інформації про точку, над якою знаходиться зонд в даний момент часу. За допомогою комп'ютера встановлюють область та режими сканування, керують усіма необхідними процедурами побудови та обробки зображення, а також збереження отриманих даних.

Сигнал від зонда обробляється за допомогою комп'ютера і перетворюється на тривимірне зображення. Для обробки сигналів, їх фільтрації та коригування використовуються спеціальні пакети програм.

В основі СЗМ-техніки лежить детектування локальної взаємодії, що виникає між зондом і поверхнею досліджуваного зразка при їх взаємному зближенні до відстані $\sim \lambda$, де λ - характерна довжина загасання взаємодії "зонд-зразок".

Залежно від природи взаємодії "зонд-зразок" розрізняють такі основні види мікроскопів:

- скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) – реєструється струм вторинних і відбитих електронів,
- скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) - реєструється тунельний струм,
- скануючий силовий мікроскоп (ССМ) - реєструється силова взаємодія,
- скануючий оптичний мікроскоп ближнього поля (СОМБП) - реєструється електромагнітне випромінювання.

Сканиуюча силова мікроскопія, в свою чергу, поділяється на атомно-силову мікроскопію (АСМ), магнітно-силову мікроскопію (МСМ) та інші - в залежності від виду силової взаємодії.

Вартість та розміри зондових мікроскопів, як правило, значно нижчі, ніж електронних, а їх можливості цілком співмірні. Тим більше, що для деяких варіантів зондової мікроскопії наявність вакууму не потрібна, матеріали дослідження можуть бути

найрізноманітнішими, у тому числі ізолятори, напівпровідники, біологічні об'єкти. При цьому дослідження можуть проводитися без суттєвого пошкодження об'єкта та з досить простою підготовкою його поверхні, наприклад, лише полірування окремої ділянки.

Сьогодні СЗМ є основними інструментами досліджень наноматеріалів. Завдяки значним удосконаленням вони дозволяють вивчати не лише топологію (геометричні особливості) досліджуваних об'єктів, а також масу інших характеристик: магнітні та електричні властивості, твердість, однорідність складу та інші, і здійснювати все це з нанометровою роздільною здатністю.

Окрім визначення різних параметрів, сучасні СЗМ дозволяють маніпулювати нанооб'єктами, забезпечувати захоплення окремих атомів і перенесення їх на нову позицію, здійснювати атомарне збирання провідників шириною в один атом, надаючи тим самим поверхням різних об'єктів нові потрібні якості.

5.5.1. Скануюча тунельна мікроскопія

Двома найважливішими методами скануючої зондової мікроскопії є **скануюча тунельна мікроскопія** і **атомно-силова мікроскопія**. Відповідно існують два основні види скануючих зондових мікроскопів: тунельний мікроскоп та атомно-силовий мікроскоп. Саме з цими методами пов'язується основний прогрес у розвитку техніки наноструктурних досліджень.

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) був винайдений в 1981 р. Г. Біннігом і Г. Рорером, що працювали у відділенні фірми «ІВМ» в Цюріху. За це відкриття у 1985 році вчені отримали Нобелівську премію, а подальший розвиток скануючої мікроскопії призвів до бурхливого розвитку нанотехнологій.

Принцип дії скануючого тунельного мікроскопу заснований на тунельному ефекті – квантовому переході електронів через область, заборонену класичною механікою. В тунельному мікроскопі такою областю є зазор між вістрям зонда і найближчою точкою на поверхні

зразка. Ширина цього зазору відповідає ширині тунельного переходу.

У квазікласичному наближенні ймовірність W тунелювання в цих умовах визначається, головним чином, величиною зазору z і прикладеною напругою U :

$$W \sim \exp\left(-\frac{4\pi}{h} z \sqrt{2m_e eU}\right) \quad (5.3)$$

де h - постійна Планка, m_e - маса електрона, e - заряд електрона, U – електричний потенціал, що характеризує потенціальний бар'єр у зазорі між зондом и поверхнею зразка.

Тунельний струм через зазор пропорційний ймовірності тунелювання. Він експоненціально залежить від ширини зазору z і дуже чутливий до структурних неоднорідностей поверхні зразка. Саме це і забезпечує високу роздільну здатність мікроскопа, оскільки незначні зміни по висоті рельєфу поверхні викликають суттєву зміну тунельного струму. Тому, переміщуючи зонд вздовж поверхні і контролюючи тунельний струм, що протікає по ньому, можна аналізувати топологію поверхні з атомною роздільною здатністю.

У скануючому тунельному мікроскопі ця ідея реалізується наступним чином (рис.5.12).

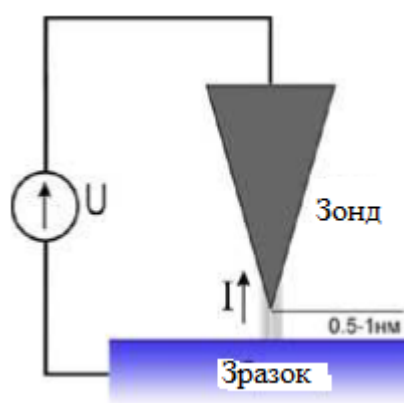


Рис. 5.12. Схема роботи скануючого тунельного мікроскопа

Металевий зонд, який зазвичай виготовляється з вольфраму, закріплюють в тримачі, просторове положення якого регулюється

трьома п'єзоелементами за допомогою керуючої напруги, що подається на них. Між зондом та поверхнею прикладається напруга 0,01 ... 10 В. Зонд підводять до зразка на відстань, що забезпечує протікання тунельного струму, і п'єзоелементами, які задають його положення в площині ху, сканують уздовж поверхні.

Коли вістря зонда виявляється на відстані $d = 0,1 \dots 0,3$ нм від поверхні електропровідного зразка, хвильові функції електронів, що належать атому зонда і найближчих атомів на поверхні зразка, будуть перекриватися, забезпечуючи, таким чином, сприятливі умови для тунелювання електронів через цей зазор. Електрони із зразка починають тунелювати через проміжок в зонд або, навпаки, в зразок – в залежності від знаку напруги. У зазорі виникає тунельний струм величиною близько 10^{-8} А, який залежить від властивостей і конфігурації атомів на досліджуваній поверхні матеріалу. Тунельний струм має квантову природу, а його значення істотно залежить від відстані між голкою і поверхнею зразка. Цей струм реєструється приладами.

При цьому системою зворотного зв'язку тунельний струм, що протікає, підтримують постійним, змінюючи відповідним чином прикладену напругу U . Залежність $U(x,y)$ відображає атомний рельєф поверхні, якщо її електронні властивості (робота виходу) однорідні. Локальна зміна роботи виходу, характерна для зразків, що складаються з різнорідних за своїми властивостями атомів, враховується за допомогою додаткової малої модуляції зазору між зондом і аналізованою поверхнею. Таким чином вдається не тільки «побачити» розташування атомів на поверхні, але і розрізнити області різного атомного складу.

Вертикальна роздільна здатність досягає 0,01...0,05 нм, горизонтальна – 0,3 нм. Розмір аналізованої поверхні зазвичай становить сотні мікрометрів. Гранична просторова роздільна здатність СТМ визначається радіусом заокруглення вістря, яке може досягати часток нанометра, та його механічною твердістю. Зі зменшенням механічної жорсткості зонда механічні, теплові та

квантові флуктуації, що в ньому відбуваються, можуть привести до істотного погіршення роздільної здатності СТМ.

Обмеженнями методу скануючої тунельної мікроскопії є обов'язковість електропровідності матеріалу досліджуваного зразка, для того щоб забезпечити протікання достатнього для реєстрації тунельного струму.

Слід зазначити одну обставину. При роботі СТМ відстань між зондом і зразком становить величину менше 1 нм, тому ймовірність перебування у робочому зазорі молекул повітря за нормальних атмосферних умов відносно мала. Протікання тунельного струму відбувається ніби у високому вакуумі, але навіть при попаданні молекули в зазор не відбувається її іонізації, так як потенціал між зондом і зразком істотно менший за потенціал іонізації. Тому виключена можливість осадження іона на зонд або зразок, що знаходяться під електричним потенціалом. Можлива лише нормальна адсорбція нейтральної молекули. Щоб уникнути цього при прецизійних дослідженнях поверхні, їх доцільніше проводити у вакуумі.

Метод скануючої тунельної мікроскопії широко використовується для дослідження окремих атомів та молекул, нанокластерів тонких плівок, квантових точок, вуглецевих нанотрубок. За допомогою тунельного мікроскопа можна спостерігати процеси перебудови поверхні на атомному рівні, переміщати окремі атоми і навіть створювати складні квантові структури шляхом переміщення атомів з вістря на поверхню зразка.

5.5.2. Режими роботи скануючого тунельного мікроскопа

Залежно від вимірюваного параметра – тунельного струму або відстані між зондом і поверхнею – можливі два режими роботи скануючого тунельного мікроскопа: режим постійного тунельного струму і режим постійної висоти.

Режим постійного струму передбачає підтримку у процесі сканування постійної величини тунельного струму за допомогою

системи зворотного зв'язку. (рис. 5.13). Тобто при збільшенні сили струму система зворотного зв'язку віддаляє зонд від зразка, а при зменшенні – наближає його.

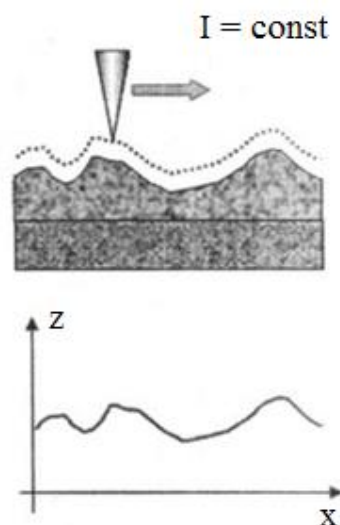


Рис. 5.13. Сканування в режимі постійного струму

Через це відстань між зондом і поверхнею залишається постійною, а досліджуваним сигналом є вертикальне зміщення зонду. Отже, сигнал зворотного зв'язку відображає топографічний рельєф поверхні. Такий режим роботи підтримує ширину тунельного бар'єру на одному і тому ж рівні при русі зонду уздовж поверхні.

Швидкість сканування в цьому режимі обмежується швидкодією системи зворотного зв'язку.

Слід зазначити, що при отриманні СТМ-зображення поверхні в режимі постійного струму присутність у зразку різних атомів викликає варіації роботи виходу електронів і, як наслідок, зміни тунельного струму для даної напруги. Все це може призвести до деякого викривлення СТМ-зображення поверхні. Ці зміни струму можна врахувати шляхом зміни напруги в межах 2...5 В.

З іншого боку, це дозволяє вивчати не тільки топографію поверхні, а й розділяти області різного хімічного складу, які різняться значеннями роботи виходу електронів.

При дослідженні атомарно гладких поверхонь кращим є отримання зображення рельєфу поверхні в режимі постійної висоти (рис. 5.14).

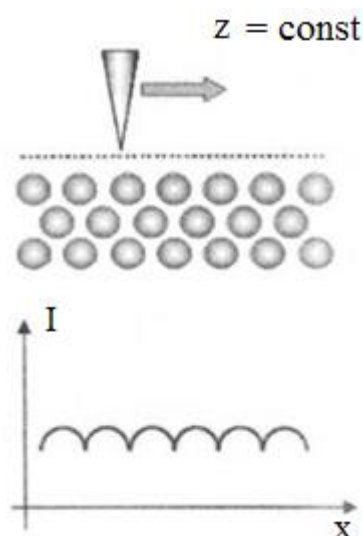


Рис. 5.14. Сканування в режимі постійної висоти

У цьому випадку вістря зонда переміщається паралельно поверхні на відстані менше нанометра. Зображення поверхні отримується через вимірювання значення тунельного струму в кожній точці сканування поверхні зразка. Воно залежить, в першу чергу, від топографії поверхні – наявності на ній виступів, западин, подряпин, сходинок (в тому числі одноатомних), адсорбованих атомів, вакансій тощо. Разом з тим природа атомів, над якими проходить вістря зонда, також може вплинути на значення тунельного струму.

Сканування здійснюється або при відключеному зворотному зв'язку, або зі швидкостями, що перевищують швидкість його реакції, так що зворотний зв'язок реагує тільки на плавні зміни рельєфу поверхні.

В даному режимі реалізуються дуже високі швидкості сканування і висока частота отримання СТМ-зображень, що дозволяє в принципі проводити спостереження за процесами, що відбуваються на поверхні практично в реальному часі.

Кожний режим має свої переваги і недоліки.

В режимі постійного струму можна з високою точністю вимірювати нерегулярні поверхні, але вимірювання займають більше часу.

В режимі постійної висоти можна швидше отримати результати, але тільки для відносно гладких поверхонь.

5.5.3. Атомно-силова мікроскопія

Основний недолік скануючої тунельної мікроскопії – можливість дослідження тільки зразків, що проводять електричний струм. Атомна силова мікроскопія, на відміну від скануючої тунельної мікроскопії, не чутлива до електронних властивостей підкладки. Тому вона може бути використана для аналізу поверхні як провідних, так і діелектричних матеріалів. Тому атомно-силова мікроскопія (АСМ) є більш універсальною, ніж скануюча тунельна мікроскопія (СТМ).

Основна відмінність між СТМ та АСМ полягає в тому, що перший вимірює тунельний струм між зондом і поверхнею, а другий – силу взаємодії між ними – міжатомні сили притягання та відштовхування.

Принцип дії АСМ ґрунтується на використанні сил атомних зв'язків, що діють між атомами речовини. В АСМ такими тілами (речовинами) є досліджувана поверхня і вістря зонду, що ковзає над нею (рис.5.15).

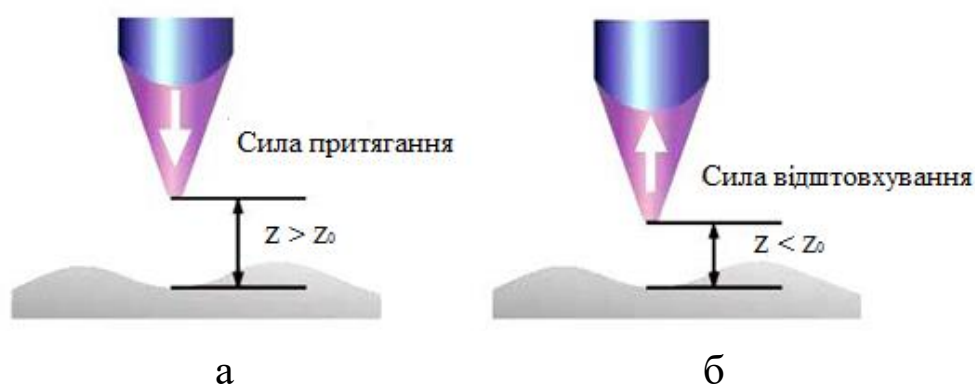


Рис.5.15. Принцип взаємодії зонда і поверхні в атомно-силовому мікроскопі

На великих відстанях між атомами двох тіл діють сили притягання (рис. 5.15,а), а на малих (близько 0,1 нм) — сили відштовхування (рис. 5.15,б).

При наближенні зонда до зразка він спочатку притягується до поверхні завдяки наявності найбільш далеко діючих сил Ван-дер-Ваальса (рис. 5.15,а), які обумовлені здатністю нейтральних атомів поляризуватися під впливом електричного поля. Сили притягання можуть бути також обумовлені електростатичною взаємодією.

При подальшому зменшенні відстані z (близько 0,1 нм) між зондом і зразком виникають сили відштовхування (рис. 5.15,б), які обумовлені взаємодією електронних оболонок найближчих атомів, коли значення z стане менше середньої міжатомної відстані z_0 , а потім, при наступному зближенні атомів, – кулонівськими силами відштовхування атомних ядер.

В якості зонда в атомно-силовому мікроскопі зазвичай використовується алмазна голка

В атомній силовій мікроскопії замість тунельного струму для аналізу поверхні реєструються сили міжатомної взаємодії у зазорі зонд – підкладка. Для визначення цих сил гострий зонд закріплюють на пружній консолі.

Принцип роботи АСМ показаний на рис. 5.16.

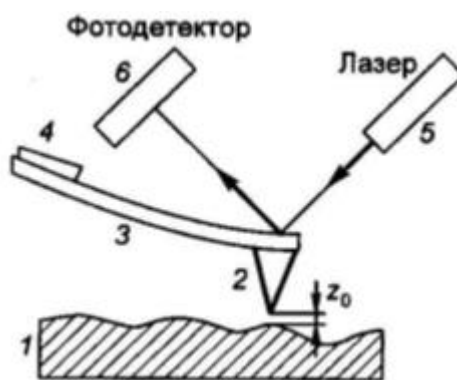


Рис. 5.16. Принцип роботи атомно-силового мікроскопу:
1- зразок; 2 – зонд; 3 – консоль; 4 – основа консолі; 5 – лазер; 6 - фотодетектор

Поверхня зразка 1 сканується зондом 2. Зонд кріпиться на дуже чутливій до деформації консолі 3, яку називають кантилевером. Основа кантилевера 4 з'єднана з трикоординатним п'єзосканером, що складається з трьох п'єзоелементів, які керуються трьома напругами подібно до того, як це здійснюється в СТМ.

При малій відстані між зондом і зразком міжатомні сили між атомами на вістрі зонда та атомами на поверхні зразка змушують кантилевер вигинатися. Це відхилення реєструється з високою точністю оптичними (наприклад, лазерною інтерференцією) або електронними (наприклад, зондом скануючого тунельного мікроскопа) методами. При скануванні зонда вздовж аналізованої поверхні переміщення вільного кінця кантилевера повторює рельєф поверхні, і сигнал, обумовлений відхиленням консолі, дає інформацію про розподіл міжатомних сил по поверхні зразка, тобто про розташування і природу поверхневих атомів.

На рис.5.17 представлена крива залежності сили міжатомної взаємодії від відстані між вістрям голки та зразком.

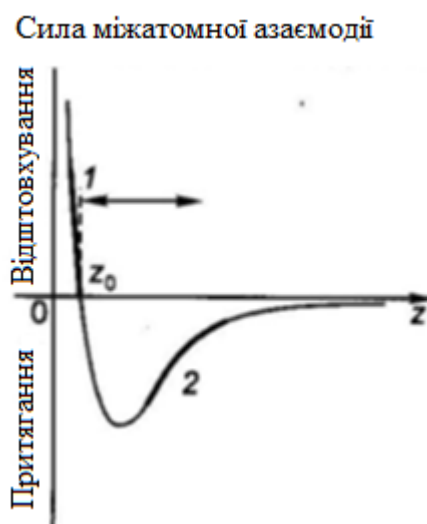


Рис. 5.17. Графік залежності сили міжатомної взаємодії від відстані z між вістрям зонда та поверхнею.

У міру наближення зонду до поверхні між ними виникає сила притягання (область 2). Сила притягання зростатиме, поки голка і поверхня не наблизяться настільки, що їх електронні хмари почнуть

відштовхуватися силою електростатичного відштовхування. На відстані $z_0 \approx 0,2 \dots 0,4$ нм ці сили врівноважуються. При подальшому зближенні ($z < z_0$) електростатичне відштовхування експоненціально послаблює силу притягання.

Подібно до СТМ в АСМ сканування поверхні може відбуватися двома способами: сканування кантилевером (зондом) і сканування підкладкою. У першому випадку вздовж досліджуваної поверхні рухається кантилевер, у другому – щодо нерухомого кантилевера рухається сама підкладка.

Для реєстрації сил взаємодії зонда з поверхнею зазвичай використовують метод, заснований на реєстрації відхилення лазерного променя, відбитого від кінця зонда (рис. 5.16,). Промінь 5 спрямовується на самий кінець кантилевера 2, покритий спеціальним алюмінієвим дзеркальним шаром, після чого потрапляє в спеціальний фотодетектор 6.

Таким чином, найменші відхилення кантилевера призводять до зсуву променя лазера щодо фотодетектора, що, свою чергу, змінює сигнал з фотодетектора, який показує відхилення кантилевера в той чи інший бік. Така система дозволяє вимірювати відхилення променя на кут $0,1''$, що відповідає відхиленню кантилевера всього на соті частки нанометра.

Роздільна здатність АСМ.

Сили взаємодії атомів зонда і поверхні швидко зменшуються з відстанню, вертикальна роздільна здатність обмежена власними шумами системи детектування та тепловими флуктуаціями кантилевера.

Вертикальна роздільна здатність не гірша за $0,1$ нм, що вище точності СТМ.

У горизонтальній площині роздільна здатність залежить від радіусу вістря зонда, відстані між зондом і поверхнею, від сил взаємодії пружності зразка.

За допомогою АСМ одержують зображення кристалічних поверхонь з реальною атомною роздільною здатністю $0,1 \dots 1$ нм.

Зондовий датчик АСМ – це кантилевер із зондом на кінці. Його параметри: радіус кривизни вістря зонда ~ 10 нм. Довжина вістря 3...15 нм. Форма кантилевера прямокутна і V-подібна. Типові розміри кантилевера: довжина 10 ... 100 мкм, ширина 3 ... 10 мкм, товщина 0,1 ... 1 мкм.

Коефіцієнт пружності (жорсткість) k визначає чутливість кантилевера тобто співвідношення між силою, що діє на зонд і відхиленням кантилевера.

На рис. 5.18 показано тривимірне представлення АСМ-зображення наноструктури, утвореної атомами Cr на поверхні SiO_2 . Зразок виготовлений методом лазерного напилення атомів хрому в присутності стоячої хвилі на поверхні, що призвело до появи впорядкованої послідовності піків і долин на поверхні (відстань між піками 212,78 нм, висота піків 8 нм), яка спостерігається при дослідженні.

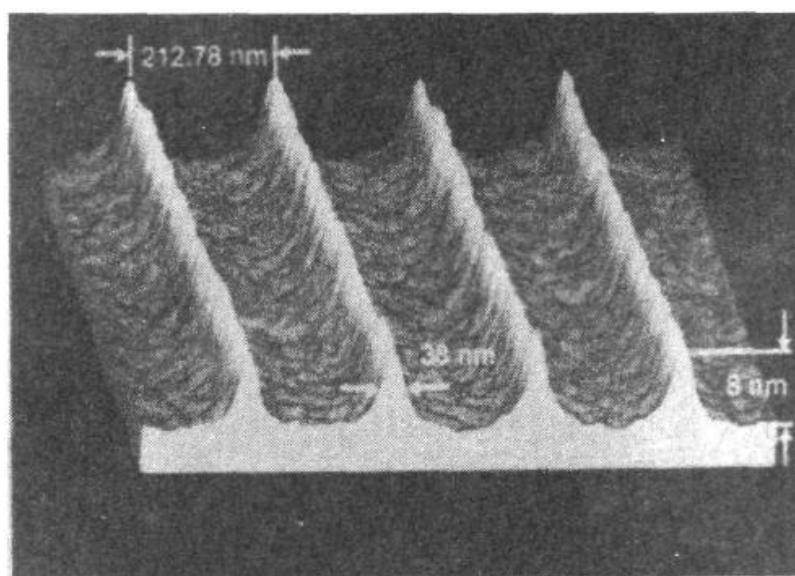


Рис. 5.18. Тривимірне АСМ-зображення наноструктури, сформованої атомами Cr на SiO_2 - підкладці

5.5.4. Режими роботи атомно-силового мікроскопа

Залежно від характеру дії сили між кантилевером та поверхнею зразка виділяють три режими роботи атомно-силового мікроскопа: контактний, безконтактний та напівконтактний.

Контактний режим роботи кантилевера.

При роботі в контактному режимі вістря зонду кантилевера знаходиться в безпосередньому контакті з поверхнею.

Сканування здійснюється в режимі постійної сили, коли система зворотного зв'язку підтримує постійну величину згину кантилевера. Якщо притискати зонд до зразка пружною силою кантилевера, він стане згинатися, але відстань між вістрям і поверхнею не зміниться і залишається практично рівною z_0 (рис. 5.16).

В контактному режимі (відповідає області відштовхування 1 на графіку міжатомних сил, рис. 5.17) зонд притискається до зразка і його відхилення викликано взаємним відштовхуванням атомів вістря зонда і поверхні в результаті перекриття їх електронних оболонок і кулонівського відштовхування ядер.

У контактному режимі забезпечується сталість сили, що діє на зонд. Оператор задає певну величину прогину кантилевера. Позначимо її через Δz_0 . Якщо при скануванні зонд зустрічає западину або виступ, прогин змінюється на величину Δz . Оптична система АСМ це реєструє. Промінь лазера 5 відбивається від верхньої поверхні кантилевера (рис. 5.16) і потрапляє у фотодетектор 6 (напівпровідниковий діод), який реєструє фотострум при згині консолі. Значення фотоструму надходить у систему зворотного зв'язку, яка змінює напругу U_z на п'єзодвигуні, який піднімає або опускає кантилевер із зондом залежно від знака різниці $\Delta z_0 - \Delta z$. Таким чином, прогин кантилевера підтримується постійним та рівним Δz_0 .

При дослідженні зразків з перепадами висоти порядку 0,1 нм можна використовувати режим сканування при постійній середній відстані між зондом і поверхнею зразка. У цьому випадку

кантилевер рухається на деякій середній висоті над зразком. Вигин консолі Δz , пропорційний силі, що діє на зонд з боку поверхні, записується для кожної точки. Зображення в такому режимі є просторовим розподілом сили взаємодії зонда з поверхнею.

При скануванні напруга на z-п'єзодвигуні записується у пам'ять комп'ютера. Контактний режим використовується для дослідження поверхонь із високою твердістю та міцністю.

Переваги методу:

- найбільша, порівняно з іншими методами, завадостійкість;
- найбільша швидкість сканування;
- забезпечує найкращу якість сканування поверхонь із різкими перепадами рельєфу.

Недоліки методу:

- наявність артефактів, пов'язаних із наявністю латеральних сил, що впливають на зонд із боку поверхні;
- можливість пошкодження зонда;
- при скануванні у відкритій атмосфері (на повітрі) на зонд діють капілярні сили, вносячи похибку у визначення висоти поверхні;
- практично непридатний вивчення об'єктів з малою механічною жорсткістю (органічні матеріали, біологічні об'єкти).

Безконтактний режим роботи кантилевера.

При роботі в безконтактному режимі використовуються міжатомні сили притягання в області 2 (рис.5.17 «схил до дна ями»). Відстань від зонда до поверхні $z = 5 \dots 10$ нм. В області відстаней, що відповідають безконтактному режиму, нахил кривої менше, ніж в області відштовхування. Тому при зміні відстані між зондом та зразком кантилевер відхиляється значно менше, ніж у контактному методі.

Застосовується резонансний метод. Використовується додатковий п'єзоелемент, який викликає коливання кантилевера на частоті (зазвичай 0,2...0,3 МГц), близькій до його власної (резонансної частоти) з амплітудою в кілька нанометрів. Значення

резонансної частоти залежить від наявності зовнішньої сили, тому при скануванні відбувається зміна резонансної частоти через зміну відстані z . Система зворотного зв'язку підтримує резонансну частоту постійною, опускаючи або піднімаючи кантилевер, коли зонд знаходиться над западиною або виступом. Так зберігається середня відстань між зондом та поверхнею. Дані про вертикальні переміщення скануючого пристрою використовуються для формування зображення.

Переваги безконтактного режиму

- відсутня дія зонда на досліджувану поверхню;
- можливість роботи з м'якими та еластичними матеріалами і матеріалами, властивості яких змінюються при доторканні зонда (напівпровідникові кристали та структури). Якщо на поверхні є кілька моношарів води, то в контактному режимі АСМ дає зображення поверхні, а в безконтактному режимі зображення шару води.

Недоліки методу:

- надзвичайно чутливий до всіх зовнішніх шумів;
- найменша латеральна роздільна здатність;
- найменша швидкість сканування;
- функціонує лише за умов вакууму, коли відсутній адсорбований на поверхні шар води;
- потрапляння на кантилевер під час сканування частинки з поверхні зразка змінює його частотні властивості та налаштування сканування.
- у зв'язку із значною кількістю складнощів та недоліків методу, його застосування в АСМ вкрай обмежені.

Напівконтактний режим роботи кантилевера (режим обстукування).

При роботі у напівконтактному режимі збуджуються коливання кантилевера. Кантилевер коливається на резонансній частоті з великою амплітудою (від кількох десятків до 100 нм) і у нижньому напівперіоді коливань доторкається поверхні (обстукує

її). При зближенні зонда і зразка відбувається зміна резонансної частоти коливань і збільшується демпфування (загасання) через удари о поверхню. Це призводить до зменшення частоти коливань. Система зворотного зв'язку підтримує амплітуду коливань постійною, піднімаючи або опускаючи кантилевер. Дані про вертикальні переміщення кантилевера використовуються для формування зображення.

Такий режим є проміжним між повним контактом та повним безконтактом.

У режимі «обстукування» досягається атомна роздільна здатність. Ймовірність пошкодження менша, ніж у контактному режимі, оскільки тиск зонда на кілька порядків слабший і зонд не чіпляється за нерівності поверхні.

Переваги методу:

- найбільш універсальний із методів асм, який дозволяє на більшості досліджуваних зразків отримувати роздільну здатність 1...5 нм;
- латеральні сили, що діють на зонд з боку поверхні, усунуті. це- спрощує інтерпретацію зображень, що отримуються.

Недоліки методу: максимальна швидкість сканування є меншою, ніж у контактному режимі.

Атомну силову мікроскопію зазвичай проводять в контактному режимі, в якому зонд контактує з аналізованою поверхнею. При цьому на зонд діє сила відштовхування величиною порядку 10^{-9} Н. Ця сила задається п'єзоелектричним елементом позиціонування, який штовхає зонд до поверхні. Безконтактний режим із зазором (5...15 нм) використовується, коли є небезпека того, що зонд може пошкодити поверхню.

5.6. Скануюча оптична мікроскопія ближнього поля

В скануючій оптичній мікроскопії ближнього поля використовуються інші принципи побудови зображення об'єкта, які

дозволяють подолати обмеження, пов'язані з дифракцією світла, та реалізувати просторову роздільну здатність на рівні менше 10 нм.

За принципом дії скануючий оптичний мікроскоп ближнього поля (СОМБП) нагадує скануючий тунельний мікроскоп, але в якості зонда використовується оптичний хвилевод (оптоволокно), який звужується на кінці, зверненому до досліджуваного зразка, і утворює мініатюрну діафрагму з отвором у кілька нанометрів (рис. 5.19).

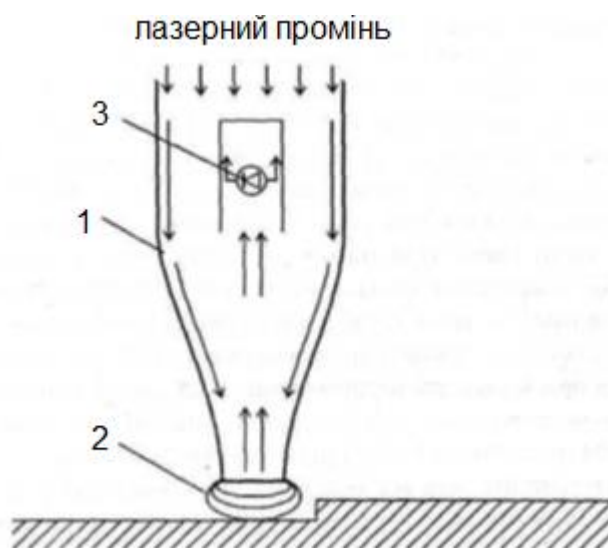


Рис. 5.19. Схема методу скануючої оптичної мікроскопії ближнього поля:

1 – оптичний хвилевід, що звужується до нижнього кінця; 2 – діафрагма; 3 – фотоприймач

Випромінювання від джерела світла (лазера) падає на об'єкт, пройшовши через малий отвір 2 у діафрагмі. Розміри отвору істотно менші за довжину хвилі використовуваного випромінювання. Відповідно до законів хвильової оптики, хвильовий фронт світлової хвилі, що падає на діафрагму з діаметром d , набагато меншим за довжину хвилі λ , не може вийти далеко за її межі і здатний утворити лише поле ближньої зони, що охоплює відстань, співмірну з розмірами отвору. В області ближнього поля виникають електромагнітні хвилі, обумовлені повним відбиванням світла від поверхні. Якщо в межах цієї відстані, в ближньому полі, поставити

об'єкт, то відбите світло або світло, що пройшло через об'єкт, можна зареєструвати фотодетектором 3.

Переміщуючи діафрагму в безпосередній близькості від об'єкта та підтримуючи зазор між ними постійним, можна отримати растрове зображення поверхні.

Якщо відстань між досліджуваною поверхнею і зондом змінюється, то відбувається зміна і характеристик відбитої світлової хвилі (амплітуди і фази). Ці зміни реєструються фотодетектором і використовуються для побудови зображення рельєфу поверхні.

Сканування можна здійснювати також переміщенням об'єкта відносно діафрагми.

Практичне використання отримали кілька конструктивних схем оптичного мікроскопа ближнього поля (рис. 5.20). Найчастіше реалізується схема, в якій випромінювання лазера локалізується в просторі за допомогою волоконно-оптичного зонда, що дозволяє отримати максимальну потужність випромінювання в області субхвильового отвору та проводити дослідження зразків як на відбивання (рис. 5.20 а), так і на пропускання (рис. 5.20, б).

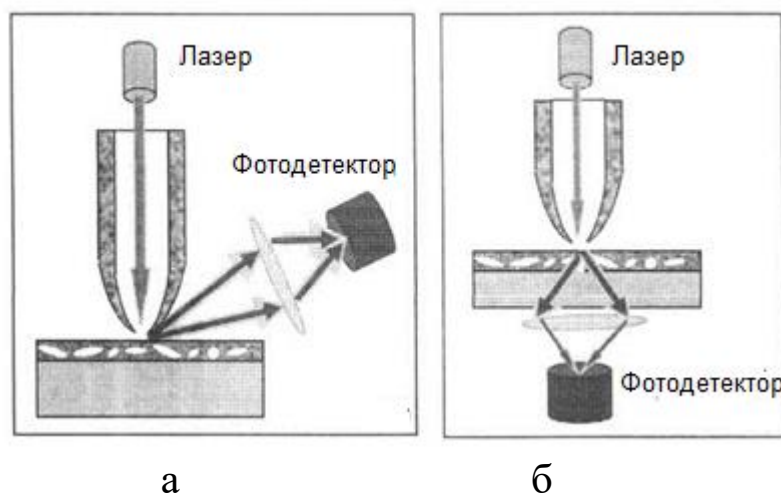


Рис. 5.20. Можливі конфігурації оптичного мікроскопа ближнього поля:

а – на відбивання; б – на пропускання

Для збільшення чутливості приладу випромінювання, відбите від зразка або випромінювання, що пройшло крізь зразок, збирається на фотоприймачі за допомогою фокусуєчого дзеркала або лінзи.

Унікальність скануючої оптичної мікроскопії ближнього поля, в порівняно з іншими скануючими методами полягає в тому, що зображення будується безпосередньо в оптичному діапазоні, у тому числі видимого світла, однак роздільна здатність багаторазово перевищує роздільну здатність традиційних оптичних систем. Вона визначається не довжиною хвилі використовуваного випромінювання, а діаметром отвору діафрагми (апертурою діафрагми).

Апертура (apertura – отвір) в оптиці – це характеристика оптичного приладу, що описує його здатність збирати світло. Апертура визначається розмірами вхідних лінз або діафрагм оптичного приладу.

Метод СОМБП дозволяє отримувати оптичну інформацію про будову поверхні зразка в нанометровому масштабі, тому його перспективно застосовувати при дослідженні і створенні оптичних запам'ятовуючих пристроїв з надвисокою щільністю запису, а також в технологіях лазерної мікро- і нанообробки поверхонь.

Перевагою методу оптичної мікроскопії ближнього поля є те, що при його використанні виключається пошкодження досліджуваної поверхні, однак через притаманні йому обмеження (найголовніший з яких – недостатньо висока просторова роздільна здатність, як правило, не краще 10 нм), він не отримав такого поширення як методи СТМ і АСМ. Незважаючи на це даний метод часто застосовують в дослідженнях полімерів, біологічних матеріалів, тканин, організмів, оскільки вона практично не травмує досліджуваний об'єкт.

5.7. Дифракційний аналіз

До методів дифракційного аналізу відносяться рентгенівський структурний аналіз, заснований на дифракції рентгенівських променів, і електроннографія, заснована на дифракції електронів.

Рентгенівський структурний аналіз дозволяє досліджувати структуру речовини за розподілом в просторі та інтенсивностями розсіяного на аналізованому об'єкті рентгенівського випромінювання. В його основі лежить взаємодія рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якого виникає дифракція рентгенівських променів.

Електроннографія – це метод вивчення структури речовини, заснований на дослідженні розсіювання зразком прискорених електронів.

5.7.1. Рентгенівський структурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз – це метод дослідження будови твердих тіл, який використовує явище дифракції рентгенівських променів.

Рентгеноструктурний аналіз набув найбільшого поширення серед інших відомих методів дифракційних досліджень через свою інформативність, гнучкість, відносну простоту реалізації. Найкращі умови для спостереження дифракції виникають у тому випадку, коли довжина хвилі зондуючого випромінювання за порядком величини збігається з періодичністю досліджуваної структури. Внаслідок цього рентгенівське випромінювання в діапазоні довжин хвиль $\sim 1 \dots 10$ нм, порівнянних з розмірами атомів і молекул, що володіє достатньою проникністю в тверде тіло є зручним зондуючим агентом.

Рентгенівське випромінювання — це надзвичайно короткі електромагнітні хвилі з довжиною хвилі λ в діапазоні від 10 до 10^{-3} нм і відповідною енергією квантів від $\sim 10^2$ до $\sim 10^6$ еВ. У шкалі електромагнітних хвиль воно займає місце між ультрафіолетовим та

γ - випромінюванням. При $\lambda < 0,1$ нм рентгенівське випромінювання називається жорстким і має велику проникаючу здатність, а при $\lambda > 0,1$ нм – м'яким і сильно поглинається речовиною.

Фізичною основою рентгенівського структурного аналізу є дифракція рентгенівських променів – явище, яке виникає при пружному розсіюванні рентгенівського випромінювання в кристалах і полягає у появі відхилених (дифрагованих) променів, що поширюються під певними кутами до первинного пучка.

Рентгеноструктурний аналіз дозволяє вивчати структуру речовини за розподілом у просторі та інтенсивностями розсіяного на аналізованому об'єкті рентгенівського випромінювання. Оскільки довжина хвилі рентгенівського випромінювання співмірна з розмірами атома і постійною кристалічної решітки тіла, при опроміненні кристала рентгенівським випромінюванням буде спостерігатися дифракційна картина, яка залежить від довжини хвилі рентгенівських променів і будови об'єкта. При цьому використовується умова Вульфа-Брегга для дифракційних максимумів:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

де d – період кристалічної ґратки; θ – кут падіння променя; n – порядок дифракційного максимуму; λ – довжина хвилі падаючого випромінювання.

Для дослідження атомної структури застосовують випромінювання із довжиною хвилі $\sim 0,1$ нм, тобто порядку розмірів атома.

Для кристалічних матеріалів РСА дозволяє встановлювати координати атомів із точністю $0,1 \dots 0,01$ нм.

Рентгеноструктурний аналіз кристалічних та нанокристалічних речовин складається з двох етапів.

Перший етап – визначення розмірів елементарної комірки кристала, числа частинок (атомів, молекул) у ній та симетрії розташування частинок (так званої просторової групи). Ці дані

одержують шляхом аналізу геометрії розташування дифракційних максимумів.

Другий етап – розрахунок електронної густини всередині елементарної комірки та визначення координат атомів, які ототожнюються зі становищем максимумів електронної густини. Ці дані одержують через аналіз інтенсивності дифракційних максимумів.

Існують різні експериментальні методи отримання та реєстрації дифракційної картини. У будь-якому випадку є джерело рентгенівського випромінювання, система для виділення вузького пучка рентгенівських променів, пристрій для закріплення та орієнтування зразка в пучку та приймач розсіяного зразком випромінювання. Приймачем служить фотоплівка або іонізаційні чи сцинтиляційні лічильники рентгенівських квантів або інший пристрій фіксації інформації.

При реєстрації дифракційної картини один із двох параметрів умови Вульфа-Брегга (довжина хвилі λ або кут падіння θ) має бути змінним.

Основними методами рентгенівської зйомки кристалів є: метод Лауе, метод порошку (метод дебаєграм), метод обертання та його різновид – метод гойдання та різні методи рентгенгоміметра.

Метод реєстрації за допомогою лічильників (дифрактометричний) забезпечує найвищу точність визначення інтенсивності випромінювання, що реєструється.

Рентгено-дифракційний аналіз дозволяє досліджувати фазовий склад матеріалу. Ідентифікація фаз проводиться шляхом зіставлення табличних даних та експериментального спектра зразка, причому критерієм присутності фази в досліджуваному матеріалі є збіг всіх ліній еталона та зразка (з урахуванням їх інтенсивностей).

Чутливість методу залежить від елементного складу зразка, присутності фаз у матеріалі, їх структури та лінійних розмірів. Мінімальний вміст фази в досліджуваному зразку, що визначається цим методом, становить від кількох десятих до кількох відсотків.

Рентгенодифракційний аналіз вимагає для дослідження невелику кількість речовини, є неруйнівним, експресним, він з успіхом застосовується як для дослідження, так і для атестації наноматеріалів.

У сукупності методи рентгеноструктурного аналізу дають можливість встановлювати такі характеристики матеріалу:

- атомну структуру, включаючи розміри та форму елементарної комірки кристала, його приналежність до однієї з 230 федорівських груп;
- кількісні характеристики теплових рухів атомів у кристалі, включаючи анізотропію теплових коливань;
- пружні константи кристала та їх фононні спектри;
- просторовий розподіл валентних електронів у впорядкованих структурах;
- число та розміри кристалітів у полікристалічному зразку;
- кути розорієнтування та розміри блоків мозаїчної структури;
- рівень внутрішніх механічних напружень;
- якісний та кількісний фазові склади гетерогенних сумішей, сплавів, керамік, композитів;
- тип твердого розчину та межі розчинності одних елементів в інших у твердому стані;
- далекий та ближній порядки у твердих розчинах;
- реальну будову та атомні структурні дефекти майже досконалих монокристалів (методами рентгенівської топографії).

5.7.2. Дифракція електронів (електронографія)

Електронографія – один із методів дослідження структури кристалів, аморфних твердих тіл і рідин, заснований на реєстрації та аналізі дифракції потоку електронів, що взаємодіють з речовиною.

Внаслідок корпускулярно - хвильового дуалізму електрони, що взаємодіють з атомами речовини, демонструють хвильові

властивості. При типових значеннях прискорювальної напруги $U \sim 1 \dots 100$ кВ довжина хвилі де Бройля для електронів становить частки нанометра, отже можна очікувати від упорядкованих атомних структур такої ж дифракції, як і від рентгенівського випромінювання з відповідною довжиною хвилі.

Для реалізації методів електроннографії часто використовують просвічувані електронні мікроскопи або спеціально сконструйовані більш прості прилади — електроннографи. Дифракцію електронів, відбитих і розсіяних досліджуваною поверхнею, зазвичай досліджують на спеціально створених установках. Вони дозволяють вивчати поверхневі наноструктури в декількох атомних шарах, у тому числі і в динаміці (наприклад, у процесі молекулярно-променевого епітаксiального росту тонких плівок).

Розрізняють дві основні варіанти методу: дифракція швидких електронів (прискорювальна напруга $U = 30 \dots 50$ кВ)) та повільних ($U \leq 100$ В). Проникаюча здатність електронів швидко спадає зі зменшенням енергії, тому для дослідження приповерхневих наноструктур використовують повільні електрони або малокутове розсіювання швидких. Вид електроннограм подібний до відповідних рентгенограм: для монокристалічних плівок — це лауєграми — сукупність точок або плям; для полікристалічних — дебаєграми — набір концентричних кілець.

В електроннографах (як і в електронних мікроскопах) формується вузький пучок прискорених електронів. Він спрямовується на об'єкт і зазнає розсіювання. Дифракційна картина (електроннограма) або фотографується, або реєструється електронним пристроєм.

Сильна взаємодія електронів з речовиною обмежує товщину просвічуваних зразків десятими частками мікрона. Тому методами електроннографії вивчають атомну структуру зразків значно менших розмірів, ніж в рентгенографії.

За допомогою електроннографії вивчають структуру дефектних кристалів. У комплексі з електронною мікроскопією вона дозволяє вивчати фазовий склад і ступінь досконалості структури тонких

кристалічних плівок, використовуваних в різних областях сучасної техніки.

Електронографія особливо широко застосовується для дослідження структури поверхневого шару речовини. Це пов'язано з тим, що завдяки сильній взаємодії електронів з речовиною глибина проникнення їх в досліджуваний зразок вкрай мала.

Зіставивши методи рентгенівської та електронної дифракції, слід зазначити, що через сильну взаємодію пучка електронів з електронами атомів речовини:

- електрони первинного пучка розсіюються речовиною набагато сильніше, ніж рентгенівське випромінювання;
- внаслідок цього зразки мають бути набагато тоншими (≤ 1 мкм), ніж для рентгеноструктурного аналізу;
- у той самий час ці обставини дозволяють зареєструвати електронну дифракційну картину набагато швидше, ніж рентгенівську, тобто при значно менших експозиціях;
- оскільки сильне розсіювання електронів відбувається вже в субмікронних шарах (а для низькоенергетичних електронів при $U \leq 100$ еВ – вже в кількох атомних), електронографія — ефективний спосіб дослідження поверхні;
- електронна дифракція на відміну від рентгенівської вимагає вакууму у робочому об'ємі і може створювати радіаційні ушкодження в зразку. І те, й інше значно ускладнює роботу, особливо з біологічними об'єктами.

5.8. Методи спектрального аналізу

При вивченні наноструктур важливо не тільки фіксувати топологію, розташування окремих атомів, а й визначати **хімічний склад**, тобто наявність атомів того чи іншого елемента, їх кількість. Це можливо за допомогою методів спектроскопії, які ґрунтуються на вимірюванні залежностей: фізична властивість – склад. Методи спектрального аналізу – це фізичні методи якісного і кількісного

визначення складу речовини, засновані на отриманні і дослідженні його спектрів. До них належать різні спектральні методи: атомно-абсорбційний, рентгеноспектральний, мас-спектральний, іонна діагностика та інші. Різноманітні методи спектроскопії широко використовуються в експериментальній фізиці, аналітичній хімії, молекулярній біології тощо. Важливу роль вони віграють і у наноматеріалознавстві.

Методами спектроскопії вивчають рівні енергії атомів, молекул і утворених з них макроскопічних систем, а також квантові переходи між рівнями енергії, що дає важливу інформацію про будову і властивості речовини.

Спектроскопія – це розділ фізики, присвячений дослідженню розподілу інтенсивності електромагнітного випромінювання по довжинам хвиль або частотам.

Основа спектрального аналізу – спектроскопія атомів і молекул. Його класифікують за цілями аналізу і видами спектрів.

Основне призначення оптичного спектрального аналізу – визначення елементного та молекулярного складу досліджуваної речовини за його спектрами.

Спектр – це випромінювання, розкладене по довжинах хвиль..

Розрізняють спектри випромінювання, поглинання та розсіювання. Вони можуть бути дискретними, смуговими або суцільними (безперервними) (рис. 5.21), тобто складатися з окремих ліній, суцільних смуг або безперервно заповнювати весь досліджуваний діапазон частот, але мати різну інтенсивність у різних ділянках спектра.

Перші характерні для окремих атомів, малоатомних молекул, кластерів, квантових точок тощо, другі — для макромолекул, наночастинок, треті — для рідин, твердих тіл при підвищених температурах.

Спектральна лінія – вузький пік в спектрі випромінювання чи впадина в спектрі пропускання об'єкта. Найчастіше цей термін застосовується до квантових процесів. Положення спектральної лінії

у спектрі визначається довжиною хвилі λ , частотою $\nu = c/\lambda$, енергією кванта $h\nu$.

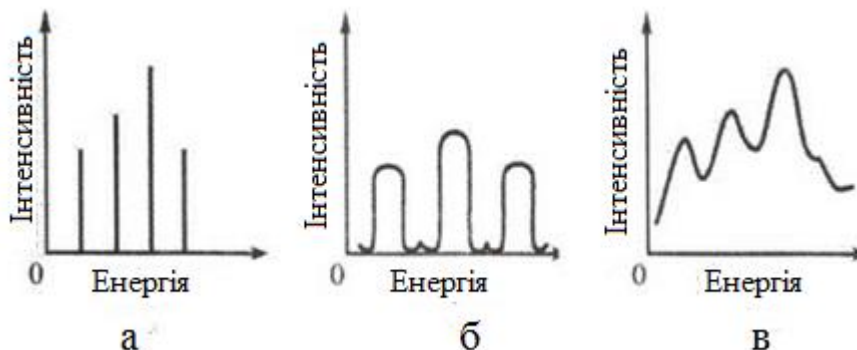


Рис. 5.21. Три типа спектрів:

а – дискретний (лінійчастий); б – смуговий; в – суцільний (безперервний)

В спектральних методах дослідження реєструється взаємодія речовини з електромагнітним випромінюванням (його електричною або магнітною складовою).

При цьому відбувається зміна енергії E молекул досліджуваного матеріалу відповідно до рівняння Бору:

$$\Delta E = E - E_0 = h\nu$$

де E та E_0 - енергії системи у збудженому та стаціонарному стані відповідно; h - постійна Планка; ν - частота.

У випадку, коли ΔE позитивно, спостерігається поглинання енергії; якщо ΔE негативно, то відбувається випромінювання енергії. У першому випадку реєструються спектри поглинання, у другому – емісійні спектри. Відповідно розрізняють абсорбційну спектроскопію, яка вивчає спектри поглинання, і емісійну спектроскопію, яка вивчає спектри випромінювання.

Спектральний діапазон електромагнітного випромінювання охоплює інтервал довжин хвиль $10^{-16} \dots 10^{-1}$ м. Цей діапазон поділяється на певні інтервали, кожному з яких відповідає свій метод спектроскопії.

Високоенергетична область спектру $\lambda = 10^{-16} \dots 10^{-10}$ м, відповідає γ -променям. Вони визначають зміни в енергетичному стані ядер і сприяють внутрішньоядерним перетворенням. Ці процеси вивчаються методом **γ -резонансної спектроскопії**.

Рентгенівські промені ($\lambda = 10^{-10} \dots 10^{-8}$ м) змінюють енергетичний стан внутрішніх, прилеглих до ядра електронів, не торкаючись ядра. **Рентгеноскопія** вивчає взаємодію цих електронів та ядра та дає можливість визначити енергетичні зв'язки електронів як з ядром, так і між собою.

Ультрафіолетове (УФ) та видиме випромінювання, що об'єднуються в одну область електронних спектрів ($\lambda = 10^{-8} \dots 10^{-6}$ м), відповідає енергетичним змінам зовнішніх валентних електронів. На дослідженні цих явищ ґрунтується **ультрафіолетова та оптична спектроскопія**.

Інфрачервоні (ІЧ) промені ($\lambda = 10^{-6} \dots 10^{-4}$ м) викликають зміни енергії коливальних рівнів молекул, тобто коливань зв'язків та функціональних груп. На цих явищах заснований метод **ІЧ-спектроскопії**.

Мікрохвильове поглинання ($\lambda = 10^{-4} \dots 10^{-1}$ м) пов'язане зі зміною енергії обертання атомів у молекулі та з коливаннями атомів у кристалічній решітці. Це метод **мікрохвильової спектроскопії**.

Нарешті, радіохвилі ($\lambda > 10^{-1}$ м) відповідають зміні енергії стану спинів ядер та електронів. **Радіоспектроскопія** поділяється на метод **ядерного магнітного резонансу - ЯМР**, **ядерного квадрупольного резонансу - ЯКР**, **електронного парамагнітного резонансу - ЕПР**, **електронно-циклотронного резонансу - ЕЦР** та ін.

До спектрометрії в широкому сенсі відносять також **ядерну спектрометрію**, в яку включають α - і β -спектрометрію, а також спектрометрію нейтронів, нейтрино та інших елементарних частинок.

Розподіл атомних частинок за масами та енергіями вивчає **мас-спектрометрія**, інтенсивність звуку за його частотою – **акустична**

спектрометрія; електронів за енергіями - **фотоелектронна** спектрометрія, **рентгеноелектронна** спектрометрія і т. д.

Інформативність методів оптичної спектроскопії визначається індивідуальністю спектрів різних атомів та молекул. Діапазон концентрацій речовин, що визначаються, може лежати в межах від десятків відсотків до 10^{-6} % і менше. Хімічні зміщення окремих ліній спектра дозволяють оцінювати характер зв'язків атомів у молекулах та твердих тілах, а також хімічний стан окремих елементів та атомних груп.

Розглянемо деякі методи спектрального аналізу.

5.8.1. Атомний спектральний аналіз

Атомний спектральний аналіз (АСА) визначає елементний склад зразка по атомним (іонним) спектрам випромінювання та поглинання.

Розрізняють атомний емісійний спектральний аналіз і атомно-абсорбційний спектральний аналіз.

Визначення хімічного складу **атомно-емісійним спектральним** методом ґрунтується на вивченні атомних спектрів речовини, що збуджуються різними джерелами електромагнітного випромінювання в діапазоні від гамма-випромінювання до радіохвильового.

Даний аналіз дає інформацію як про якісний, так і кількісний склад аналізованого об'єкта.

Схему емісійного спектрального аналізу можна уявити наступним чином:

1. переведення речовини в пароподібний стан, який супроводжується збудженням атомів або іонів;
2. розкладання випромінюваного атомами або іонами світла у спектр;
3. реєстрація та розшифровка отриманих спектрів.

За характерними для кожного атома лініями можна ідентифікувати елементи, що містяться в аналізованому зразку

(якісний спектральний аналіз), а за відносними інтенсивностями спектральних ліній можна визначити їх концентрації (кількісний аналіз).

Якісний спектральний аналіз здійснюють порівнянням отриманого спектра досліджуваної речовини зі спектральними лініями елементів, наведеними в спеціальних таблицях і атласах. За характерними для кожного атома лініями можна ідентифікувати елементи, що містяться в зразку.

В основі кількісного аналізу лежить співвідношення, що пов'язує концентрацію визначуваного елемента з відношенням інтенсивностей лінії домішки, що визначається, і лінії порівняння.

Методи атомного спектрального аналізу знаходять застосування при контролі якості особливо чистих речовин, сплавів, матеріалів напівпровідникової техніки і оптоелектроніки, нанобіотехнології тощо. Вони дають можливість виявляти більшість елементів в кількості 10^{-14} ... 10^{-15} г і відсотковому вмісті в пробі менше 10^{-6} %.

В основі кількісного аналізу лежить співвідношення, що пов'язує концентрацію елемента, що визначається, з відотною інтенсивністю спектральної лінії, характерної даному елементу.

В емісійному спектральному аналізі для отримання спектрів випромінювання досліджуваної речовини відбирають представницьку пробу, яка відобразить її склад, і вводять її в джерело випромінювання (атомізатор). Тут тверді і рідкі проби випаровуються, сполука дисоціює і вільні атоми (іони) переходять в збуджений стан. Випромінювання газоподібної речовини, розкладається в спектр і реєструється за допомогою спектрального приладу.

Для збудження атома йому необхідно надати енергію, яка називається потенціалом збудження. Для збудження використовують різні джерела світла і відповідно різні способи введення в них зразків. Першим штучним джерелом світла було полум'я газового пальника. В емісійному АСА широко використовуються електричні джерела світла, зокрема, електрична

дуга та інші види розрядів. За допомогою різних прийомів введення аналізованих речовин в плазму цих розрядів (продування порошків, розпорошення розчинів і т. д.) значно підвищується відносна точність аналізу (до 0,5...3%).

У загальному випадку потенціал збудження є функцією положення елемента в Періодичній системі і, отже, залежить від заряду ядра і будови електронних оболонок атома. Збуджений стан атомів триває близько 10^{-8} с, після чого атом переходить у незбуджений стан, а надлишок енергії випромінюється у вигляді кванта (рис. 5.22).

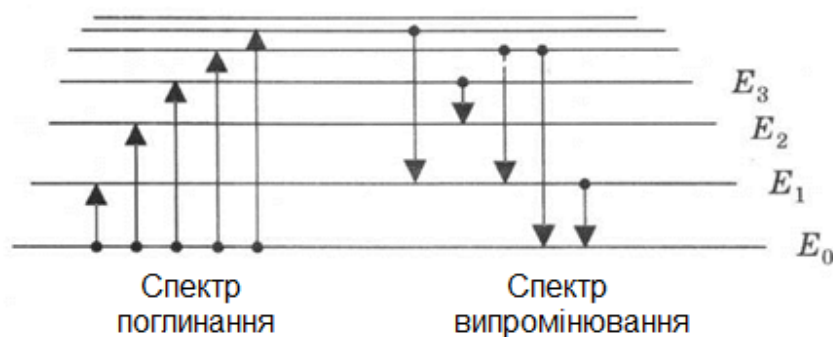


Рис. 5.22. Схема розташування енергетичних рівнів в атомі

На схемі нижній енергетичний рівень E_0 відповідає атому, що знаходиться у незбудженому стані. Переходи з різних збуджених рівнів на один і той самий нижній рівень призводять до появи серії спектральних ліній. Кількість можливих електронних переходів і, отже, кількість ліній у спектрі елемента визначається будовою зовнішніх електронних оболонок атомів. Якщо елемент містить мало зовнішніх електронів (наприклад, лужні метали), його спектр матиме невелику кількість піків. Лінії, що відповідають переходам на основний рівень, називаються резонансними. Особливе значення для аналізу мають резонансні лінії, що відповідають переходам з першого збудженого рівня E_1 . Оскільки ці лінії є найінтенсивнішими, вони забезпечують найбільшу чутливість щодо малих кількостей елемента. Ці лінії отримали назву останніх, тому

що при зменшенні концентрації елемента вони зникають у спектрі останніми.

Метод атомно-емісійної спектрометрії дозволяє проводити багатокомпонентний аналіз проби при вмісті домішкового елемента до $10^{-6}\%$. Верхня межа визначеного вмісту – до кількох десятків відсотків.

Метод є експресним, піддається автоматизації. При аналізі витрачаються дуже малі кількості речовини: порядку міліграма. Метод дозволяє визначати до 80 елементів Періодичної системи, а також аналізувати проби в будь-якому агрегатному стані.

Аналіз хімічного складу речовини, що одержав назву **атомно-абсорбційний**, здійснюють по спектрам поглинання аналізованих об'єктів. Він заснований на здатності вільних атомів, що утворюються при випаровуванні досліджуваних проб, поглинати випромінювання лише визначених для кожного елемента довжин хвиль. Набір спектральних частот при цьому відповідає різниці в енергії між основним та збудженими станами атома. У цьому методі зазвичай використовується монохроматичне джерело випромінювання.

Кількісна залежність ступеня поглинання світла під час проходження через пароподібну речовину від його концентрації описується законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = klc \quad (5.4)$$

де I_0 і I – інтенсивність падаючого і пройденого через поглинаючий шар випромінювання відповідно; k – коефіцієнт поглинання речовини, який залежить від природи атомів та довжини хвилі випромінювання; l – довжина шляху світла в поглинаючому шарі атомів; c — концентрація поглинаючих атомів у парі.

Величина klc називається оптичною густиною.

В абсорбційному АСА пробу також випаровують в атомізаторі (в полум'ї, плазмі розряду). Світло від джерела дискретного випромінювання, проходячи через пар речовини, послаблюється, і за

ступенем послаблення інтенсивностей ліній елементу, що визначається, роблять висновок про концентрацію його в пробі.

Цей метод є одним із найважливіших способів визначення малого вмісту елементів у матеріалах. За допомогою атомно-абсорбційного аналізу можна визначити понад 80 елементів, його чутливість часто перевищує точність атомно-емісійної спектроскопії. Широке застосування методу зумовлено також простотою апаратного забезпечення, експресністю аналізу. Для атомно-абсорбційної спектроскопії характерна висока вибірковість, незначні взаємні впливи елементів при їх визначенні.

До АСА відноситься також аналіз елементного складу речовини по рентгенівським спектрам (рентгенівський спектральний аналіз), за спектрами оже- і фотоелектронів (оже-спектроскопія і фотоелектронна спектроскопія) тощо.

5.8.2. Молекулярний спектральний аналіз

Молекулярний спектральний аналіз (МСА) – метод визначення молекулярного складу речовини за молекулярними спектрами поглинання, люмінесценції та комбінаційного розсіювання світла.

В молекулярному спектральному аналізі використовують різні види молекулярних спектрів: обертальні (мікрохвильова і довгохвильова ІЧ області спектру), коливальні і коливально-обертальні (спектри поглинання і випромінювання в середній ІЧ області, спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС), спектри ІЧ флуоресценції), електронні, електронно – коливальні і електронно-коливально-обертальні (спектри поглинання і пропускання у видимій і УФ областях, спектри флуоресценції).

В основі МСА лежить якісне і кількісне порівняння виміряного спектру досліджуваного зразка із спектрами індивідуальних речовин. Відповідно розрізняють якісний і кількісний МСА.

Якісний МСА встановлює молекулярний склад досліджуваного зразка. Спектр молекули є його однозначною характеристикою. Найчастіше використовують спектри ІЧ поглинання і КРС речовин

в рідкому і твердому станах, а також спектри поглинання у видимій і УФ областях.

Широкому впровадженню методу КРС сприяло застосування для їх збудження лазерного випромінювання.

Кількісний МСА по спектрах поглинання базується на тих же принципах, що і атомно-абсорбційний аналізі, тобто на законі Бугера-Ламберта-Бера (5.4). Цей закон використовується для визначення концентрації речовини шляхом вимірювання поглинання, яке може бути виконане дуже точно. Збільшуючи товщину шару l , можна визначати дуже малі концентрації речовини. Важлива умова успішного проведення кількісного МСА – незалежність k від c і сталість k у вимірюваному інтервалі частот.

Для кількісного МСА зазвичай користуються спектрометрами. Якщо смуга поглинання досліджуваної речовини досить ізольована і вільна від накладення смуг інших компонентів суміші, досліджувану спектральну ділянку можна виділити, наприклад, за допомогою світлофільтра.

При кількісному МСА по спектрах КРС найчастіше інтенсивність ліній компонента суміші, що визначається, порівнюють з інтенсивністю деякої лінії стандартної речовини, виміряної в тих же умовах.

Серед інших методів якісного і кількісного МСА найбільшою чутливістю володіє флуоресцентний аналіз. Проте він поступається методам коливної спектроскопії в універсальності і вибірковості. Кількісний МСА по спектрах флуоресценції заснований на порівнянні свічення розчину досліджуваного зразка зі свіченням ряду еталонних розчинів близької концентрації.

5.8.3. Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія – це розділ оптичної спектроскопії, що включає отримання, дослідження та застосування спектрів випромінювання, поглинання і відбивання в ІЧ області спектра.

ІЧ-спектроскопія має низку особливостей у порівнянні з традиційною, тому зазвичай її виділяють в окремий клас. Вона широко використовується для з'ясування структури та динаміки макромолекул, їх комплексів, а на виробництві – для контролю за технологічними процесами та якістю продукції (в основному на основі полімерів), за станом навколишнього середовища (наявність та ідентифікація різних забруднювачів).

ІЧ-випромінювання займає найбільший діапазон довжин хвиль λ електромагнітних коливань, що простягається від 0,8 до приблизно 1000 мкм. У зв'язку з певною специфікою окремих ділянок цього діапазону його прийнято поділяти на три піддіапазони: ближнє ІЧ- ($\lambda = 0,8 \dots 2,5$ мкм), середнє ІЧ- ($\lambda = 2,5 \dots 50$ мкм) та далеке ІЧ- ($\lambda = 50 \dots 1000$ мкм) випромінювання.

Ближнє та середнє ІЧ-випромінювання відповідають, в основному, коливальним ступеням свободи макромолекул та окремих груп (в області десятків мікрометрів — найчастіше змішаним коливально-обертальним). Далеке ІЧ-випромінювання відповідає чисто оберտальним ступеням свободи молекул та їх окремих фрагментів.

Інфрачервона спектроскопія займається головним чином вивченням молекулярних спектрів, так як в ІЧ-області розташовано більшість коливальних та оберտальних спектрів молекул.

Інфрачервона спектроскопія досліджує ІЧ-спектри як поглинання, так і випромінювання. При проходженні ІЧ випромінювання через речовину відбувається його поглинання на частотах, що збігаються з деякими власними коливальними і оберտальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної решітки. В результаті інтенсивність ІЧ випромінювання на цих частотах падає – утворюються смуги поглинання.

Кількісний зв'язок між інтенсивністю випромінювання, що пройшло через речовину, інтенсивністю падаючого випромінювання і величинами, що характеризують поглинаючу речовину, визначається законом Бугера-Ламберта-Бера.

На практиці зазвичай ІЧ-спектр поглинання представляють графічно у вигляді залежності від частоти ν (або довжини хвилі λ) ряду величин, що характеризують поглинаючу речовину:

- коефіцієнт пропускання $T(\nu) = I(\nu) / I_0(\nu)$;
- коефіцієнт поглинання $A(\nu) = 1 - T(\nu)$;
- оптична густина $D(\nu) = \ln \left[1 / T(\nu) \right] = kcl$.

Основні характеристики спектра ІЧ-поглинання, а саме: кількість смуг поглинання в спектрі, їх положення, що визначається частотою ν (або довжиною хвилі λ), ширина і форма смуг, величина поглинання – визначаються структурою та хімічним складом поглинаючої речовини і залежать від агрегатного стану речовини, температури, тиску тощо.

Тому вивчення коливально-обертальних і чисто обертальних спектрів методами ІЧ-спектроскопії дозволяє визначати структуру молекул, їх хімічний склад, моменти інерції молекул, величини сил, що діють між атомами в молекулі тощо.

Внаслідок однозначності зв'язку між будовою молекули і її молекулярним спектром ІЧ-спектроскопія широко використовується для якісного і кількісного спектрального аналізу.

Методами ІЧ-спектроскопії найбільш широко досліджуються ближня та середня області ІЧ-спектру, для чого створено велику кількість різноманітних (головним чином, двопробних) спектрометрів. З технічної точки зору спектрометри ближнього ІЧ-діапазону практично нічим не відрізняються від традиційних, що працюють у видимому діапазоні, тому така опція часто просто включена в набір можливостей звичайного дифракційного спектрометра.

Далека ІЧ-область освоєна дещо менше, але дослідження ІЧ-спектрів у цій області становить значний інтерес, тому що в ній окрім чисто обертальних спектрів молекул розташовані спектри частот коливань кристалічних ґраток напівпровідників, міжмолекулярних коливань тощо.

ІЧ-спектроскопія відіграє велику роль у створенні та вивченні молекулярних оптичних квантових генераторів, випромінювання яких лежить в інфрачервоній області спектра.

5.8.4. Комбінаційне розсіювання світла

Спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР) світла, або раманівська спектроскопія є альтернативою методу ІЧ-спектроскопії.

Комбінаційне розсіювання світла – це розсіювання світла речовиною, що супроводжується помітною зміною частоти розсіяного світла.

Спектроскопію, засновану на дослідженні спектрів КР, називають раманівською спектроскопією – за ім'ям індійського фізика Рамана, який відкрив явище комбінаційного розсіювання світла.

Спектроскопія КР ґрунтується на явищі непружного розсіювання монохроматичного випромінювання. На відміну від релеєвського (пружного) розсіювання, КР супроводжується істотною зміною частоти падаючого світла ω_0 , причому як у бік менших частот, так і в більших (рис. 5.23).

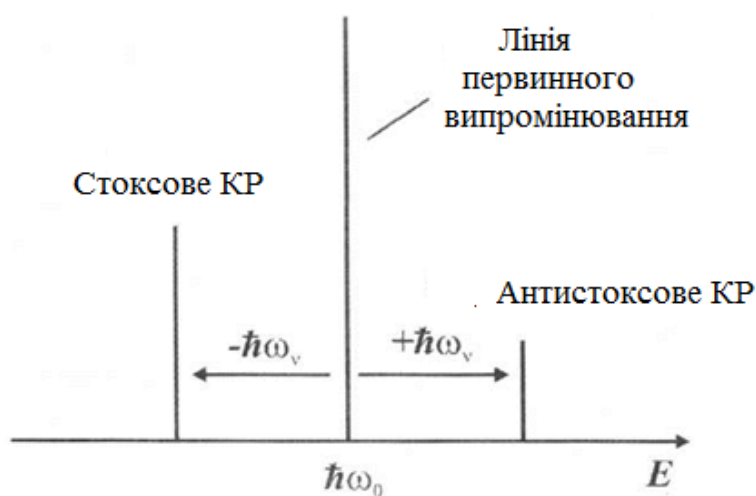


Рис. 5.23. Положення ліній – супутників стоксового та антистоксового комбінаційного розсіювання (КР) відносно лінії збуджуючого опромінювання

Розташування і кількість нових ліній–супутників відносно збуджуючого випромінювання цілком залежить від хімічної природи та молекулярної (або кристалічної) будови речовини.

Ці додаткові лінії з'являються внаслідок взаємодії падаючих фотонів з коливальними або обертальними ступенями свободи багаточастинкової системи (тобто з її фононами). В результаті система може перейти з основного (незбудженого) коливального стану у збуджений і перевипромінювати квант світла з енергією $\hbar\omega < \hbar\omega_0$ (рис. 5.23). Таке КР називається стоксовим. Якщо світло падає на збуджену молекулу, вона може вимушено перейти в незбуджений коливальний (або обертальний) стан, а енергія розсіяного кванта збільшиться, тобто $\hbar\omega > \hbar\omega_0$. Таке КР називають антистоксовим. Відповідно до природи комбінаційного розсіювання КР-спектр будь-якої речовини включає стоксову або антистоксову компоненту

Різниці частот ліній комбінаційного розсіювання та частоти збуджуючого випромінювання ω_0 (раманівський зсув) не залежать від величини останньої і відповідають коливальним частотам досліджуваних молекул.

Тому «зсуви», тобто згадані різниці частот, одночасно дають коливальні спектри молекул. Вимірюючи величину раманівських зсувів ліній супутників, можна визначити власні частоти коливальних (обертальних) рухів системи та розпізнати окремі атомні групи, їх послідовність, конфігурацію тощо. Так, наприклад, за спектрами КР легко ідентифікувати вуглецеві нанотрубки з різною внутрішньою структурою та хіральністю.

Для спостереження спектрів КР необхідно сфокусувати інтенсивний пучок світла на досліджуваному об'єкті. В якості збуджуючого випромінювання для спостереження КР зазвичай використовують лазерне випромінювання у видимому, ближньому УФ- або ближньому ІЧ-діапазоні, а спектр КР представляють у вигляді залежності інтенсивності комбінаційного розсіювання від частоти раманівського зсуву – енергетичного зсуву смуги випромінювання щодо енергії збуджуючого лазерного

випромінювання. Розсіяне світло фокусується і реєструється фотографічним або фотоелектричним способом.

Спектроскопію КР використовують для вивчення деформаційних і валентних коливань молекул (зазвичай у діапазоні від 500 до 3600 cm^{-1}). Спектри КР кристалічних речовин містять лінії, що відповідають розсіюванню випромінювання на колективних збуджених станах кристалічної ґратки: оптичних і акустичних фононах, плазмонах або магнонах.

Спектроскопія КР в даний час вважається одним з найпотужніших інструментів для дослідження вуглецевих наноструктур, нановолокон.

На відміну від ІЧ-спектру, в якому проявляються лінії, що відповідають коливальним переходам із зміною дипольного моменту, у спектрі КР проявляються лінії, що відповідають коливальним переходам із зміною поляризованості молекули. Таким чином, методи ІЧ- та КР-спектроскопії є взаємодоповнюють один одного. Зіставлення ІЧ- та КР-спектрів дають можливість визначати структуру молекул, їх хімічний склад, моменти інерції молекул, величини сил, що діють між атомами в молекулі тощо. У кристалічних наноструктурах, порошках тощо методи КР є основними при дослідженні різноманітних квазічастинок — фононів, магнонів, поляритонів та інших збуджень.

Внаслідок однозначності зв'язку між будовою молекули та її молекулярним спектром методи ІЧ- та КР-спектроскопії широко використовуються для якісного та кількісного аналізу сумішей різних речовин (наприклад, моторного палива).

Зміни параметрів спектрів (зміщення смуг поглинання, зміна їх ширини, форми, величини поглинання), що відбуваються при переході з одного агрегатного стану в інший, при розчиненні, зміні температури і тиску дозволяють судити про величину і характер міжмолекулярних взаємодій.

Основними перевагами раманівської спектроскопії порівняно з іншими аналітичними методами є простота підготовки зразків; відсутність обмежень їх товщини; можливість розміщення зразка на

повітрі, у воді, в скляній і пластиковій упаковці, оскільки ці середовища самі по собі мають слабкі раманівські спектри; висока інформативність і можливість отримання якісної і кількісної інформації; висока чутливість методу (не існує двох молекул з однаковими раманівськими спектрами). Даний метод є неруйнівним.

Методи коливальної спектроскопії знаходять застосування у дослідженні будови напівпровідникових матеріалів, полімерів, біологічних об'єктів і безпосередньо живих клітин. Швидкодіючі спектрометри дозволяють отримувати спектри поглинання або розсіювання за частки секунди і використовуються при вивченні швидкоплинних хімічних реакцій.

5.8.5. Люмінесцентний аналіз

Цей метод дослідження різних об'єктів заснований на спостереженні їх люмінесценції. При люмінесцентному аналізі спостерігають або власне свічення досліджуваних об'єктів (наприклад, парів досліджуваного газу), або свічення спеціальних люмінофорів, якими обробляють досліджуваний об'єкт. Найчастіше збуджують фотолюмінесценцію об'єкта, однак у деяких випадках застосовують катодолюмінесценцію, радіолюмінесценцію і хемілюмінесценцію.

Фотозбудження зазвичай здійснюють кварцовими ртутними лампами, а також ксеноновими лампами, електричною іскрою, лазерним променем. Реєструють люмінесценцію зазвичай візуально або за допомогою фотоелектронних приладів, які підвищують точність люмінесцентного аналізу.

При кількісному і якісному хімічному (спектральному) люмінесцентному аналізі реєструють найчастіше самостійне свічення речовин.

Кількісний аналіз – визначення концентрації речовини в сумішах – здійснюють за інтенсивністю його спектральних ліній. Чутливість кількісного люмінесцентного аналізу дуже велика і

досягає 10^{-10} г/см³ при виявленні ряду органічних речовин. Це дозволяє використовувати люмінесцентний аналіз для контролю чистоти речовин.

Променем газового лазера вдається збуджувати люмінесценцію окремих ізотопів і проводити ізотопний люмінесцентний аналіз.

Люмінесцентний якісний хімічний аналіз дозволяє виявляти й ідентифікувати деякі речовини в сумішах. У цьому випадку за допомогою спектральних приладів вивчають розподіл енергії в спектрі люмінесценції речовин при низьких температурах і у в'язких розчинах (оліях).

5.8.6. Фотоелектронна спектроскопія

Важливим завданням дослідження властивостей сучасних матеріалів є дослідження поверхні. Поверхня відіграє важливу роль при створенні матеріалів, що володіють унікальними електричними, термічними, каталітичними, магнітними та багатьма іншими властивостями.

Методи фотоелектронної спектроскопії – група методів визначення хімічного складу та будови речовини шляхом аналізу спектра фотоелектронів, що випромінюються під дією електромагнітного випромінювання.

Методи фотоелектронної спектроскопії є одними з основних методів дослідження фізичних властивостей поверхні, що дозволяють досліджувати електронні властивості поверхні твердих тіл та сформованих на них низькорозмірних систем.

Метод фотоелектронної спектроскопії заснований на явищі фотоэффекту, який полягає у випромінюванні поверхнею твердого тіла електронів, збуджених випромінюванням. Коли енергія падаючого на поверхню твердого тіла фотона більше за роботу виходу з твердого тіла, деякі електрони можуть залишити тверде тіло і можуть бути зареєстровані.

Речовина, що опромінюється ультрафіолетовими або рентгенівськими фотонами, може випромінювати електрони, які називаються фотоemisійними.

Кінетична енергія фотоелектронів E_k , вибитих з атома рентгенівським квантом $h\nu$, визначається як

$$E_k = h\nu - E_b - A,$$

де E_b – енергія зв'язку електрона у зразку, яка визначається енергетичною структурою атома та його оточенням і відраховується від рівня Фермі; A - робота виходу електрона із твердого тіла.

Аналізуючи спектр енергії електронів, що вилітають із зразка при відомих значеннях $h\nu$ і A , можна отримати інформацію про елементний склад зразка, розподіл елементів по його поверхні, характер хімічних зв'язків тощо.

Джерелом первинного випромінювання можуть бути газорозрядні лампи, рентгенівські трубки, синхротрони.

Варіантами даного аналізу є рентгенівська та ультрафіолетова фотоспектроскопія, які взаємно доповнюють одна одну. Першим методом проводиться якісний та кількісний аналіз, а другий дає цінну інформацію про валентні електрони.

Глибина проникнення випромінювання приблизно однакова як при ультрафіолетовому, так і при рентгенівському збудженні і досягає 2...5 нм, що становить 5...15 моношарів.

Спектр фотоелектронів досліджують за допомогою електронних спектрометрів з високою роздільною здатністю (до 0,1eВ в рентгенівській області і до 0,01eВ – в ультрафіолетовій).

Фотоелектронна спектроскопія дозволяє досліджувати масивні матеріали, тонкі плівки товщиною кілька нанометрів, частинки порошку з розміром від 1 нм. Крім того, цим методом можна вивчати пористість поверхні, а також швидкоплинні явища, такі як процес тріщиноутворення

5.8.7. Рентгеноелектронна спектроскопія

Метод рентгенівської спектроскопії являє собою елементний аналіз речовини за його рентгенівськими спектрами.

Якісний аналіз виконують по спектральному положенню характеристичних ліній в спектрі випромінювання досліджуваного зразка. Основа методу – закон Мозлі, який встановлює зв'язок між частотою характеристичного рентгенівського випромінювання елемента і його атомним номером.

Кількісний аналіз здійснюють за інтенсивностями цих ліній. Методом рентгенівського спектрального аналізу можуть бути визначені всі елементи з атомним номером $Z \geq 11$. Поріг чутливості методу в більшості випадків $10^{-2} \dots 10^{-4} \%$, тривалість – декілька хвилин (разом з підготовкою проби). Метод не руйнує пробу.

На відміну від спектроскопії видимої області, рентгенівська спектроскопія вивчає електронні переходи за участю основних енергетичних рівнів.

При взаємодії з атомами можливі такі процеси (рис. 5.24):

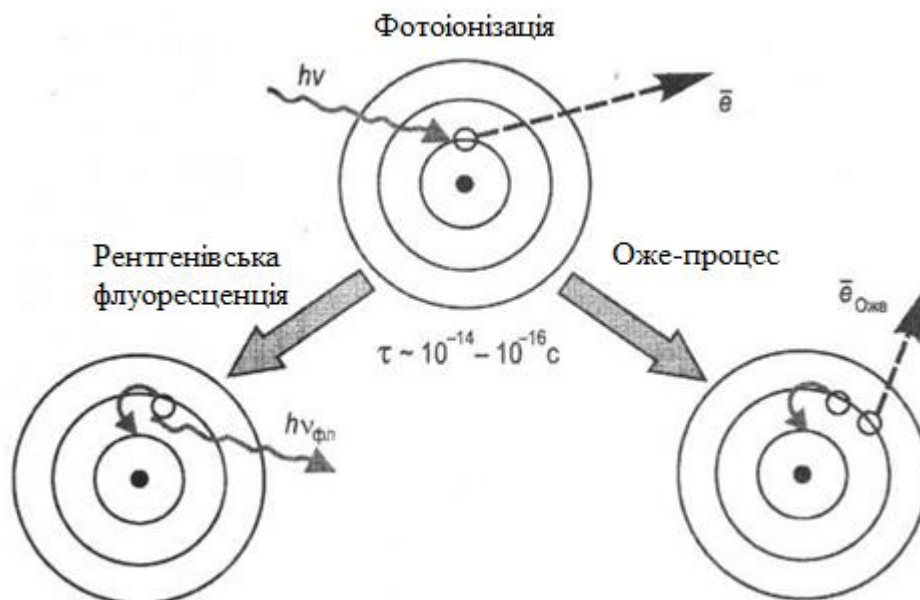


Рис. 5.24. Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною

– фотоіонізація – процес поглинання рентгенівського кванта із вибиванням електрона з основного рівня;

– флуоресценція – перехід електронів із зовнішніх рівнів на внутрішні з випромінюванням квантів рентгенівського діапазону (метод рентгенівської флуоресценції);

– оже-процес – безвипромінювальний двоелектронний перехід, у результаті якого один електрон переходить на більш низький рівень, а другий залишає внутрішні оболонки атома.

Велика енергія рентгенівських квантів може викликати не тільки електронні переходи, але і переходи атомних ядер у збуджений стан. На основі цього ефекту реалізований такий метод дослідження, як мессбауерівська спектроскопія.

Аналогічно методу спектрофотометрії у видимій області метод рентгенівської спектроскопії заснований на зміні коефіцієнта власного поглинання рентгенівського випромінювання атомів залежно від енергії квантів.

Можливості рентгеноелектронної спектроскопії спираються на такі обставини:

1. рентгенівське опромінення дозволяє збуджувати внутрішні електрони з характеристичними потенціалами іонізації, що дає можливість легко відрізнити один вид атомів від іншого;

2. потенціали іонізації будь-якого атома залежать від оточення (хімічний зсув), що дозволяє отримати уявлення про стан зовнішньої електронної оболонки та характер оточення.

У сукупності з малими характерними часовими проміжками елементарних актів при рентгенівському опроміненні (10^{-15} с) це дозволяє аналізувати швидкоплинні стадії та короткотермінові стани, а також проміжні частинки, що виникають в реальних багатостадійних хімічних процесах. Звідси випливає висока цінність і привабливість методів рентгеноелектронної спектроскопії для аналітичних і структурних досліджень.

Енергія фотоелектронів лежить зазвичай в діапазоні від десятків до сотень електрон_вольт. Цьому діапазону відповідає

мінімум довжини вільного пробігу електронів у будь-якому твердому тілі, що становить кілька десятих часток нанометра. Тому всі ці електрони можуть бути емітовані лише з кількох приповерхневих атомних шарів, що робить їх цінним джерелом інформації про стан поверхні.

Найбільш поширений вид методу – аналіз складу матеріалів по їх флуоресцентному рентгенівському випромінюванню – виконується за відносною інтенсивністю ліній, яка вимірюється з високою точністю рентгенівською спектральною апаратурою. При відсутності в пробі елементів, що заважають, застосовують метод зовнішнього стандарту: вимірюють інтенсивність аналітичної лінії і за аналітичним графіком зразка відомого складу (стандарту) знаходять концентрацію досліджуваного елемента в пробі.

Для багатокомпонентних проб застосовують метод внутрішнього стандарту, в якому ординатою аналітичного графіка є відношення інтенсивностей елемента, що визначається, і внутрішнього стандарту – доданого в пробу в певній концентрації елемента, сусіднього з визначеним в Періодичній системі елементів.

5.9. Електронна Оже-спектроскопія

Електронна Оже-спектроскопія (ЕОС) є одним з найбільш високоточних якісних методів аналізу складу речовини. Вона отримала свою назву за ім'ям французького вченого П'єра Оже, який відкрив її в 1925 р.

Електронна Оже-спектроскопія (ЕОС) – метод, заснований на аналізі енергетичного спектра оже-електронів, що збуджуються при опроміненні поверхні зразка електронним або світловим пучком. Зазвичай використовується електронний пучок, а оже-електрони збуджуються внаслідок іонізації внутрішніх електронних оболонок атомів.

В основі Оже-спектроскопії лежить Оже-ефект – емісія електронів з атома, що відбувається внаслідок безвипромінювального переходу за наявності в атомі вакансії на

внутрішній електронній оболонці, що утворилася з будь-якої причини.

Вакансія може виникнути при вибиванні іншого електрона рентгенівським або гамма-випромінюванням, електронним ударом, а також внаслідок ядерних процесів.

У оже-процесі можна виділити три стадії:

1. Іонізація атома (молекули, поверхні твердого тіла). При опроміненні поверхні твердого тіла зовнішнім випромінюванням (електронами, іонами, рентгенівським пучком) внаслідок його взаємодії з електронними оболонками нейтральних атомів відбувається іонізація та збудження атомів.

2. Атом при цьому входить у вкрай нестійкий (метастабільний) стан і прагне релаксувати, тобто зняти збудження повністю або частково, оскільки такий стан енергетично не вигідний. Тому на другій стадії відбувається заповнення електронної вакансії (дірки) електроном з одного із рівнів, розташованих вище.

3. Енергія, що виділяється при цьому переході, може бути випромінена або у вигляді кванта характеристичного рентгенівського випромінювання, або передана третьому електрону, який вимушено залишає атом. Причому, емісія третього електрона відбувається без випромінювання електромагнітної хвилі, через безвипромінювальний перехід.

Другий процес називають на ім'я його відкривача П'єра Оже — «ефектом Оже», а електрон, що при цьому вивільняється, якому було передано надлишок енергії, — оже-електроном.

На рис 5.25 показано механізм виникнення оже-електронів. Під дією первинного електронного (світлового) пучка, що має достатньою енергією, відбувається іонізація електрона з внутрішньої, наприклад, *K*-оболонки атома.

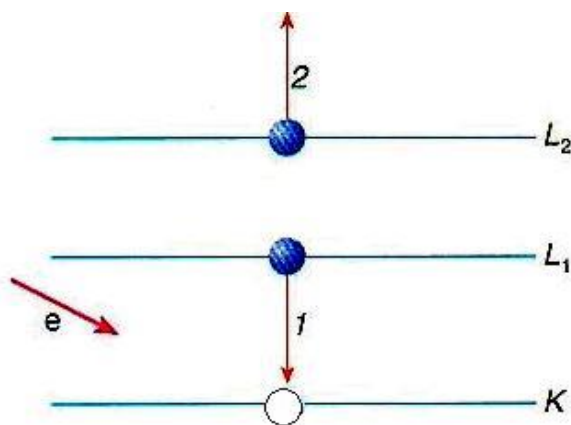


Рис. 5.25. Схематичне зображення процесу формування оже-електрона

При заповненні вільного К-рівня електроном з рівня L_1 (рис.5.25, перехід 1), вивільняється енергія, яка не випромінюється у вигляді рентгенівського кванта, а передається іншому електрону, що знаходиться на рівні L_2 , який шляхом безвипромінювального переходу залишає аналізований зразок (рис. 5.25, перехід 2). Розглянутий процес є оже-переходом KL_1L_2 .

Розглянутий оже-перехід KL_1L_2 не є єдиним, можуть бути також інші варіанти оже-переходів.

Оже-процес не може бути реалізований у водні або гелії, так як для його здійснення потрібна наявність трьох електронів в оболонці атома. В атомах інших елементів оже-переходи дають специфічні енергії оже-електронів, за якими ці атоми ідентифікуються.

Після виходу оже-електрона на його місці залишається вакансія, тому оболонка все ще знаходиться в збудженому стані (енергія залишкового збудження дорівнює енергії зв'язку оже-електрона, що вилетів). Вакансія, якщо вона не на верхньому рівні, заповнюється електроном з вище розташованої оболонки, а енергія випромінюється через характеристичний рентгенівський фотон або новий оже-електрон. Це відбувається до тих пір, поки вакансії не переміщуються на верхню оболонку (у вільному атомі) або заповнюються електронами з валентної зони (коли атом перебуває у речовині).

В оже-спектроскопії заповнення найбільш глибокої вакансії здійснюється шляхом переходу електрона з верхніх оболонок, а надлишок енергії, що утворився, компенсується викидом електрона з іншої оболонки у вакуум. Імовірність такого виходу зменшується з глибиною відповідної лінії та визначає об'єм приповерхневої області зразка, з якого вони виходять. Глибина виходу D залежить від матеріалу зразка, енергії відповідного оже-переходу і не залежить від енергії пучка електронів, що бомбардують зразок.

Кінетична енергія оже-електронів не залежить від енергії збуджуючого випромінювання, а визначається структурою енергетичних рівнів атома і становить зазвичай $10^2 \dots 10^3$ еВ, характеризуючи енергетичну структуру та природу атома. Спектр оже-електронів дискретний та індивідуальний для кожного типу атома і може бути використаний для проведення мікроаналізу. Із зростанням атомного номера елемента ймовірність Оже-процесу падає, а разом з цим і ефективність, і точність визначення елементного складу зразка.

Глибина дослідження поверхні твердого тіла визначається середньою довжиною вільного пробігу оже-електрона і становить $0,5 \dots 2$ нм для оже-електронів з енергією $50 \dots 2000$ еВ, що відповідає приблизно 2–5 моношарам. Тому метод оже-спектроскопії чутливий до складу атомів тільки на поверхні та декількох приповерхневих шарів зразка, що є основною перевагою методу у порівнянні з іншими методами.

З метою отримання інформації про більш глибокі шари застосовується пошарове розпилення досліджуваного зразка іонами інертних газів.

Основними перевагами методу є: висока чутливість при проведенні елементного аналізу приповерхневих шарів матеріалів товщиною $0,5 \dots 2$ нм, швидкість отримання інформації та можливість виявлення всіх елементів, що йдуть за гелієм у таблиці Менделєєва. Оже-спектр дає досить надійну кількісну інформацію про склад поверхневого шару, а також інформацію про хімічні зв'язки.

Енергії оже-електронів для всіх елементів лежать у широкому інтервалі. Для атомів легких елементів, де метод є найбільш ефективним, оже-спектри відносно прості і спостерігаються в області низьких енергій.

Оже-електронна спектроскопія дає інформацію про елементний склад ділянки поверхні тіла, розміри якого в першому наближенні визначаються розмірами самого електронного зонда (пучка первинних електронів). Переміщуючи електронний зонд над поверхнею, можна отримати дані про розподіл елементів на ній у різних точках.

Залежно від способу збудження атомів – електронним, фотонним, іонним пучками – розрізняють електронну, фотоелектронну і іонну оже-спектроскопію (відповідно ЕОС, ФОС і ІОС).

Спектри оже-електронів отримують і реєструють за допомогою оже-спектрометрів, які можуть працювати в скануючому режимі і давати інформацію про розподіл окремих елементів по поверхні зразка (рис. 5.26).

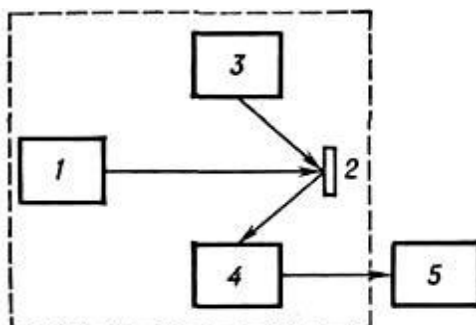


Рис. 5.26. Блок-схема електронного оже-спектрометра:
 1 - джерело первинних частинок (електронів, фотонів, іонів);
 2 - досліджуваний зразок; 3 - іонна гармата для пошарового травлення зразка; 4 - енергетичний аналізатор електронів; 5 - система реєстрації та обробки даних

Досліджуваний зразок поміщають у вакуумну (до 10^{-11} мм рт. ст.) камеру і опромінюють пучками первинних частинок, джерелами яких служать електронна гармата (електронна оже-спектроскопія, ЕОС), рентгенівська трубка (рентгенівська оже-спектроскопія, РОС) і іонна гармата (іонна оже-спектроскопія, ІОС); вони повинні забезпечувати потоки частинок, інтенсивність яких достатня для емісії оже-електронів в кількості, яка надійно реєструється вимірювальною апаратурою.

На даний час випускаються скануючі оже-спектрометри об'єднані з растровим (скануючим) електронним мікроскопом (РЕМ), в якому електронний пучок дуже малого діаметра (кілька нанометрів) пересувається у двох перпендикулярних напрямках, засвічуючи певну ділянку поверхні.

Візуалізація картини здійснюється за допомогою електронно-променевої трубки (подібної до телевізійної), в якій синхронно з електронним зондом рухається свій електронний пучок.

Мінімальна концентрація домішок, яку можна виявити за допомогою методу становить близько однієї тисячної моношару. Це відповідає ступеню легування поверхневого шару до значень $\sim 10^{19}$ атомів на кубічний сантиметр.

Просторова роздільна здатність у площині поверхні зразка визначається в основному діаметром первинного електронного пучка, який, у свою чергу, залежить від мінімального струму, необхідного для отримання корисної інформації (~ 5 А). Сучасні спектрометри дозволяють локалізувати пучок електронів до розмірів $0,05 \dots 1$ мкм². Сканування пучка електронів по поверхні зразка дозволяє досліджувати в оже-електронах значні площі з високою роздільною здатністю, яка складає ~ 50 нм. Чутливість методу ЕОС становить $0,1 \dots 0,01\%$. Порогові поверхневі та об'ємні густини досліджуваних атомів становлять $(5 \cdot 10^{10} \dots 5 \cdot 10^{12})$ ат/см² та $10^{18} \dots 10^{19}$ ат/см³

РОЗДІЛ 6. ТЕХНОЛОГІЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

6.1. Загальна характеристика нанотехнології

Структура і, відповідно, властивості наноматеріалів формуються на стадії їх виготовлення. Через це надзвичайно важливого значення набувають технології як підґрунтя для забезпечення стабільних та оптимальних експлуатаційних характеристик наноматеріалів.

Технологія – це сукупність методів, процесів і матеріалів, які застосовуються у будь-якій галузі діяльності задля досягнення бажаного результату, а також застосування наукового знання для вирішення практичних завдань.

Технології реалізуються у технологічних процесах, що утворюють повний технологічний цикл, який складається з послідовності операцій від пошуку сировини до утилізації використаного продукту.

Кінцевою метою технології є виробництво матеріальних благ.

Нанотехнологія – це сукупність методів і засобів, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати та модифікувати об'єкти, що включають компоненти з розмірами менше 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) хоча б в одному напрямку.

В результаті отримані об'єкти набувають принципово нових фізико-механічних, хімічних та експлуатаційних властивостей, які дозволяють здійснити їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи великого масштабу.

Нанотехнологія – це здатність маніпулювання окремими атомами та молекулами з метою створення наноструктурованих матеріалів та нанометрових об'єктів, що становлять реальний інтерес для технологічних застосувань.

Практичні цілі нанотехнології можна звести до двох типів завдань:

1. покращення характеристик традиційних матеріалів;

2. створення принципово нових матеріалів з властивостями і функціями, що не існували раніше, та унікальними характеристиками.

Таким чином, нанотехнологія використовується для отримання наноструктур шляхом атомно-молекулярних процесів та створення на їх основі наноматеріалів, приладів та пристроїв.

Розвитку сучасних нанотехнологій багато в чому сприяло постійне вдосконалення методів виготовлення напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем з метою зменшення розмірів складових елементів. Сьогодні, коли нанотехнології та створювані з їх використанням наноматеріали охоплюють практично всі галузі людської діяльності – від мистецтва, медицини та косметології до електроніки, машинобудування та енергетики, основним двигуном прогресу в цьому напрямку є нові унікальні властивості матеріалів та структур, створюваних за нанотехнологіями. При цьому нанотехнологічні прийоми постійно вдосконалюються, з'являються нові методи.

6.2. Принципи формування нанорозмірних структур

На даний час розроблено велику кількість методів та способів отримання наноматеріалів. Це обумовлено, з одного боку, різноманітністю складу та властивостей наноматеріалів, а з іншого – дозволяє розширювати асортимент цього класу речовин, створювати нові, унікальні зразки.

Формування нанорозмірних структур для електроніки здійснюється як із використанням традиційних мікроелектронних технологій, так і нанотехнологій.

Всі методи отримання наноматеріалів базуються на двох принципово різних принципах: нанотехнологія «зверху – вниз» і нанотехнологія «знизу – вгору». В основі першої покладено процеси дроблення, в основі другої – процеси укрупнення.

Кожен із цих підходів має свої переваги та недоліки, що робить привабливим пошук компромісних технологічних рішень на основі

комбінації цих підходів.

Наприклад, при створенні виробів електронної техніки широко використовуються, з одного боку, процеси видалення матеріалу, різання, шліфування, травлення тощо, які можна віднести до процесів «зверху-вниз», а, з іншого боку – процеси осадження, імплантації, легування тощо, які можна віднести до процесів «знизу-вгору». Зазвичай сучасні нанотехнології не тільки поєднують у собі обидва ці підходи, але також поєднуються з мікротехнологіями.

6.2.1. Технологія «зверху – вниз»

Принцип «зверху-вниз» заснований на зменшенні розмірів фізичних тіл до отримання об'єктів з нанорозмірними параметрами.

Це процес руйнування великих частинок і зерен на більш дрібні структурні складові. Він має місце при руйнуванні вже існуючої структури на дрібніші елементи і реалізується в процесах механічного подрібнення, інтенсивної пластичної деформації, опромінення високими дозами тощо.

Технологічний підхід «зверху-вниз» заснований на зменшенні розмірів вихідних заготовок шляхом їх фрагментації в ході механічної або іншої обробки.

Він передбачає створення структур з необхідними розмірами та конфігурацією шляхом вибіркового видалення матеріалу, заздалегідь нанесеного на підкладку. Для цього використовуються традиційні для мікроелектроніки методи осадження плівок та формування легованих шарів напівпровідників у поєднанні з літографічним створенням на профільованій поверхні маски та подальшого видалення матеріалу у вікнах маски шляхом травлення. Наочною аналогією технології «зверху-вниз» є створення скульптури з монолітної кам'яної брили шляхом відсікання «зайвого» матеріалу.

Розвиток цього підходу призвів до розробки технологій мікромініатюризації, або мікротехнологій. Типовим прикладом реалізації технологічного підходу «зверху-вниз» є створення

електронних пристроїв на основі використання, насамперед, таких методів, як хімічне осадження з газової фази, молекулярно-променева епітаксія та електронно-променева літографія, які дозволяють надати напівпровідниковому зразку необхідної конфігурації (рис.6.1).



Рис.6.1. Технологія зверху-вниз

Подальше вдосконалення технологічного підходу «зверху-вниз» дозволило перейти від мікрообробки до нанообробки, тобто до створення виробів із нанометровими параметрами.

Слід зазначити, що скануючі зонди забезпечили також суттєве просування технологій «зверху-вниз», зокрема, завдяки їм стала можливою нанолокалізація хімічних процесів обробки матеріалів – нанолокальне окислення поверхні, нанолокальне осадження речовини з газової фази на поверхню.

6.2.2. Технологія «знизу – вгору»

Технологія «знизу-вгору» полягає в тому, що створюваний нанооб'єкт збирається з окремих атомів, молекул у більш крупні утворення. Ця технологія передбачає формування необхідних структур шляхом селективного осадження атомів та молекул на задані ділянки поверхні підкладки. Так само робить художник, наносячи ті чи інші фарби на певні ділянки поверхні полотна.

Даний механізм реалізується в процесах, пов'язаних із зародженням та зростанням нової фази. Це, наприклад, методи

випаровування-конденсації, хімічного осадження, окислювально-відновлювальні процеси.

Технологічний підхід «знизу-вгору» можна вважати «зворотним» по відношенню до технологічного підходу «зверху-вниз». Він полягає в тому, що створення виробів відбувається шляхом їх складання безпосередньо з окремих атомів або молекул, а також елементарних атомно-молекулярних блоків, структурних фрагментів біологічних клітин тощо. Цей підхід називається атомною інженерією.

Практична реалізація технології знизу-вгору стала можливою завдяки розвитку техніки зондової мікроскопії, яка дозволила не лише спостерігати нанооб'єкти з атомною роздільною здатністю, але й маніпулювати одиничними атомами та молекулами, створюючи з них різноманітні просторові конфігурації.

Типовим прикладом реалізації таких технологій є поштучне укладання атомів на кристалічній поверхні за допомогою скануючих зондів, що дозволяють наносити один на одний не лише окремі атоми, а й шари атомів (рис. 6.2).

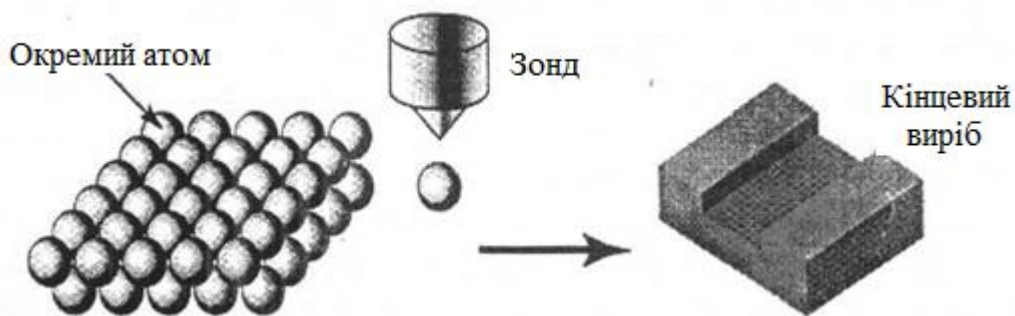


Рис. 6.2. Технологія «знизу – вгору»

Така техніка відкриває багато можливостей для маніпуляції на рівні окремих атомів і молекул. Проте методи, засновані на використанні скануючих зондів, мають низьку продуктивність і високу вартість.

Збирання нової фази з окремих атомів, попри різноманіття існуючих методів отримання наносередовищ, включає дві основні стадії: утворення зародків нової фази та їх подальше зростання.

6.3. Методи формування наноелектронних структур

Формування нанорозмірних структур може відбуватися під час таких процесів, як фазові перетворення, хімічна взаємодія, рекристалізація, аморфізація, високі механічні навантаження, біологічний синтез.

Удосконалення раніше відомих та розробка нових методів отримання наноматеріалів визначило основні вимоги, яким вони повинні задовольняти, а саме:

- метод повинен забезпечувати отримання матеріалу контрольованого складу із відтворюваними властивостями;
- метод повинен забезпечувати часову стабільність наноматеріалів, в першу чергу, захист поверхні частинок від мимовільного окиснення та спікання у процесі виготовлення;
- метод повинен мати високу продуктивність та економічність;
- метод повинен забезпечувати отримання наноматеріалів з певним розміром частинок або зерен, причому їх розподіл за розмірами має бути, за потреби, досить вузьким.

Слід зазначити, на даний час відсутній метод, що повною мірою відповідає всієї сукупності цих вимог.

Залежно від способу отримання такі характеристики наноматеріалів, як середній розмір і форма частинок, їх гранулометричний склад, величина питомої поверхні, вміст домішок тощо, можуть коливатися в широких межах.

Класифікація нанотехнологій ґрунтується на природі основного процесу, в результаті якого відбувається синтез наноматеріалів.

За цією ознакою методи одержання наноматеріалів поділяються на механічні, фізичні, хімічні та біологічні, які реалізуються як за принципом «зверху-вниз», так і за принципом «знизу-вгору».

В основу механічних методів одержання наноматеріалів покладений вплив великих деформуючих навантажень: тиску, вигину, вібрації, тертя, кавітаційні процеси тощо.

Фізичні методи одержання ґрунтуються на фізичних перетвореннях: випаровуванні, конденсації, сублімації, загартуванні, термоциклюванні тощо.

До хімічних відносяться методи, основним диспергуючим етапом яких є власне хімічна реакція: електроліз, відновлення, термічне розкладання.

Біологічні методи отримання наноматеріалів ґрунтуються на використанні біохімічних процесів, що відбуваються в білкових тілах.

Формування нанорозмірних структур, поряд з нанотехнологіями, здійснюється також із використанням традиційних мікроелектронних технологій (рис. 6.3).

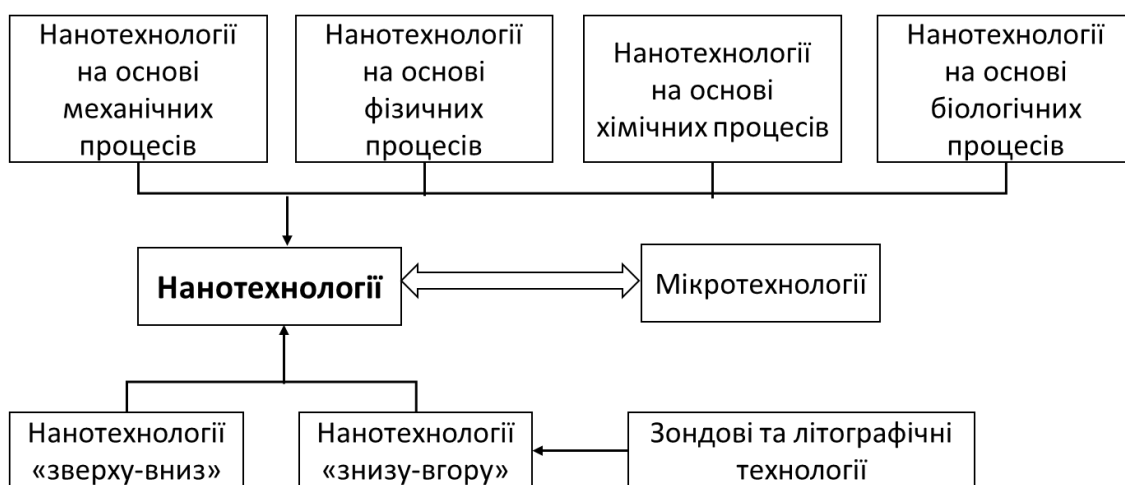


Рис. 6.3. Класифікація нанотехнологій

До основних класів нанотехнологій відносяться:

- епітаксіальна технологія (епітаксія – орієнтований ріст одного монокристалу на поверхні іншого або підкладки);
- нанолітографія (літографія – спосіб плоского друку, при якому друкованою формою є тверда печатка, що вдавлює рельєф у підкладку),
- зондові нанотехнології.

6.4. Технології отримання наноматеріалів

Основні методи одержання наноматеріалів можна розділити на ряд технологічних груп (рис.6.4):

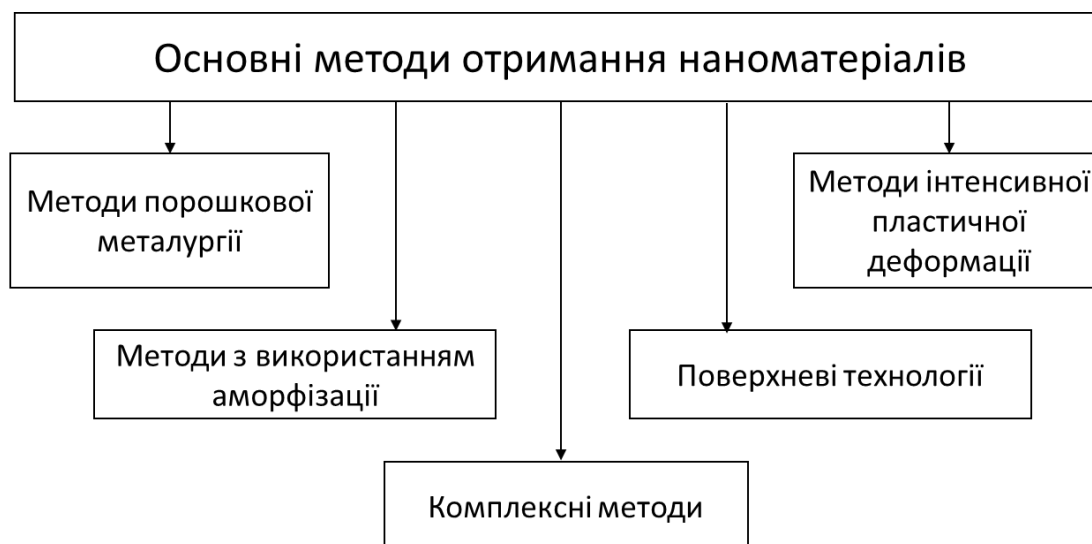


Рис. 6.4. Основні методи отримання наноматеріалів

- методи на основі порошкової металургії;
- методи, в основу яких покладено отримання аморфних прекурсорів;
- методи, що ґрунтуються на використанні інтенсивної пластичної деформації виробів;
- поверхневі технології – створення на поверхні підкладок або виробів спеціальних покриттів та модифікованих шарів з наноструктурою;
- комплексні методи, які використовують послідовно чи паралельно кілька різних технологій.

6.5. Порошкові технології

Методи одержання наноматеріалів поділяють на дві групи – методи одержання нанопорошків та методи формування з них виробів – методи компактування.

Компактування виробів зазвичай проводять у дві стадії: формування та спікання. Іноді відбувається поєднання цих стадій в одну.

Ряд методів в залежності від їх варіантів може використовуватися як для одержання нанопорошків, так і для формування об'ємних виробів.

Під порошком розуміють сукупність індивідуальних твердих тіл (або їх агрегатів), що знаходяться в дотику один до одного, невеликих розмірів – від декількох нанометрів до тисячі мікрон.

В якості вихідної сировини для виготовлення наноматеріалів використовують ультрадисперсні порошки, тобто частинки розміром не більше 100 нм, а також більш крупні порошки, отримані в умовах інтенсивного подрібнення, і які складаються з дрібних кристалітів розміром, подібним до зазначеного вище.

Можна виділити ряд загальних підходів, які є характерними для всіх методів одержання нанопорошків та відрізняють їх від методів одержання звичайних порошків:

- висока швидкість утворення центрів зародження частинок;
- мала швидкість зростання частинок;
- найбільший розмір одержуваних частинок не більше, ніж 100 нм;
- вузький діапазон розподілу частинок за розмірами;
- стабільність отримання частинок заданого розмірного діапазону;
- відтворюваність хімічного та фазового складу частинок;
- підвищені вимоги до контролю та управління параметрами процесу отримання нанопорошків.

Усі методи одержання нанопорошків умовно можна розділити на дві групи (рис. 6.5): технології, засновані на хімічних процесах, та технології, засновані на фізичних процесах.



Рис. 6.5. Основні технології отримання нанопорошків

Поділ на хімічні та фізичні методи є умовним. Так, хімічні реакції відіграють велику роль, наприклад, при випаровуванні в середовищі реакційних газів, тобто у фізичних явищах. У той же самий час багато хімічних методів ґрунтуються на фізичних явищах (наприклад, низькотемпературна плазма, лазерне випромінювання тощо). Хімічні методи, як правило, більш універсальні і продуктивніші, але управління розмірами, складом і формою частинок легше здійснюється при використанні фізичних методів, особливо конденсаційних.

Загальною особливістю наночастинок порошків, отриманих будь-яким методом, є їхня схильність до об'єднання в агрегати та агломерати. В результаті необхідно враховувати не тільки розміри окремих наночастинок, а й розміри їх об'єднань. Чіткої термінологічної відмінності меду агрегатами та агломератами провести не можна, проте вважається, що в агрегатах зв'язок між кристалітами міцніший, а міжкристалітна пористість менша. При подальшому компактуванні для досягнення заданої пористості

матеріалу агрегатовані порошки вимагають більших температури та тиску в порівнянні з неагрегатованими.

Розглянемо деякі методи отримання ультрадисперсних порошків.

6.6. Технології, що базуються на хімічних процесах. Конденсаційний метод

Конденсаційний метод включає дві технології отримання нанопорошків: технології хімічного осадження з газової фази і технології осадження з розчинів

6.6.1. Технології хімічного осадження з газової фази

Хімічне осадження з газової фази (Chemical Vapor Deposition – CVD) – це група технологічних методів, в яких одержання твердих речовин здійснюють за допомогою хімічних реакцій за участю газоподібних реагентів.

Ця група технологій заснована на процесах хімічного осадження з газової фази чи розчинів.

При цьому використовуються такі фізико-хімічні процеси:

1. термічне розкладання чи диспропорціонування газоподібних хімічних сполук;
2. взаємодія двох або більше газоподібних речовин, що призводить до утворення твердого осаду;
3. піроліз газоподібних вуглеводнів, який відрізняється від термічного розкладання багатостадійністю та розгалуженістю;
4. хімічна взаємодія газоподібних речовин із твердими підкладками.

Технологія хімічного осадження з газової фази широко використовується для отримання плівок як одноелементного складу, так і хімічних сполук. Їх структура може змінюватись від аморфної до монокристалічної залежно від фізико-хімічних властивостей

осаджуваного матеріалу та матеріалу підкладки, а також від режиму осадження.

Особливо широко ця група методів застосовується для створення напівпровідникових епітаксціальних структур. Їх формування включає зростання орієнтованої монокристалічної плівки на монокристалічній підкладці. Матеріал плівки при цьому надходить із газової фази. Газове середовище може містити як пари матеріалу, що кристалізується, так і газоподібні реагенти, здатні в процесі хімічних реакцій утворювати на підкладці необхідний для епітаксціального зростання матеріал. Осадження плівок зазвичай здійснюється в проточних камерах при атмосферному або пониженому тиску, де газ-носіє, що містить відповідні реагенти, пропускається над нагрітою монокристалічною підкладкою. Хімічний склад газової суміші, тиск газу та температура підкладки є головними параметрами, що забезпечують процес осадження плівок та їх властивості.

Осадження може здійснюватися як при атмосферному, так і пониженому тиску реагентів в камері.

Процес хімічного осадження здійснюється в установці, спрощена схема якої показана на рис. 6.6.

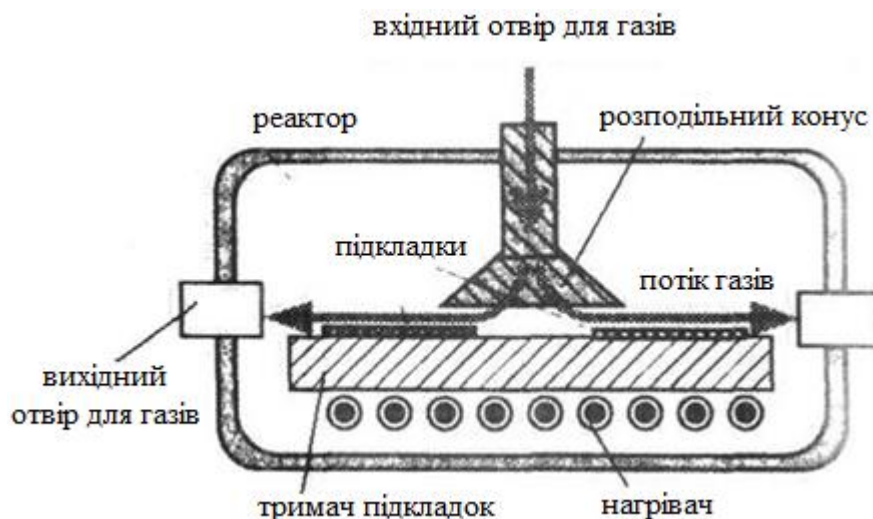


Рис. 6.6. Схема установки для проведення процесу хімічного осадження з газової фази

Технологія хімічного осадження з газової фази полягає в використанні хімічних реакцій сполук металів, що знаходяться у газоподібному стані (у газовій фазі). Сполуки металів при цьому у певній зоні реакційної камери термічно розкладаються з утворенням твердого осаду у вигляді нанопорошку та газоподібних речовин або вступають у хімічні реакції також з утворенням порошку та газоподібних речовин.

Як вихідна сировина можуть використовуватися галогеніди металів (головним чином хлориди), карбоніли (сполуки металів з монооксидом вуглецю), оксихлориди (сполуки металевих оксидів з киснем і хлором).

Розмір одержуваних частинок може регулюватися температурою та швидкістю осадження. За такою технологією отримані нанопорошки кремнію, бору, оксидів титану, цирконію, алюмінію, нітриди, карбіди та карбонітриди кремнію та диборид титану з розміром частинок від 20 до 600 нм.

Хімічне осадження з газоподібних металорганічних сполук забезпечує осадження практично всіх бінарних, потрійних та четверних напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$ з високим ступенем їхньої стехіометричності. Цей метод успішно застосовується для осадження інших напівпровідників, таких як $A^{II}B^{VI}$, а також оксидів. За його допомогою формуються не лише суцільні епітаксіальні плівки, але й квантові шнури та квантові точки.

6.6.2. Технології осадження з розчинів

Ця група технологій є однією із найбільш вивчених для отримання нанопорошків. Загальною рисою цієї технології є проведення хімічних реакцій у водяних розчинах солей металів.

Використовуються кілька різних методів: золь-гель процес, метод рідкофазного відновлення розчинів, метод гідротермального синтезу, мікроемульсійний метод, кріохімічний метод.

У разі методу хімічного осадження після приготування розчинів солей металів створюють відповідні умови для осадження

та додають спеціальні речовини, які стимулюють процес осадження порошку оксиду металу.

Умови осадження регулюють шляхом зміни кислотності розчину, температури, додавання буферних розчинів. Як речовину-осадник часто використовують розчини аміаку, вуглекислий амоній, щавлеву кислоту, а як осаджені речовини – розчинні азотнокислі солі.

В результаті одержують нанопорошки оксидів. При необхідності шляхом їхньої термообробки у відновлювальному середовищі можна отримувати металеві нанопорошки. Метод знайшов досить широке застосування для отримання багатокомпонентних порошків, коли з багатокомпонентних розчинів осаджують відразу кілька сполук.

Металеві нанопорошки можна одержувати не тільки з оксидів, але й інших сполук металів. Це реалізується методом водневого відновлення, у якому газоподібні сполуки металів (гідрооксиди, хлориди, нітрати, карбонати) вступають у реакцію відновлення в потоці водню за температури близько 500 К.

Даним методом можна одержувати порошки заліза, вольфраму, нікелю, ренію, молібдену, міді, кальцію.

Основним недоліком методу є використання великих об'ємів, значний вміст домішок у порошках та великий розкид частинок за розмірами.

Золь-гель процес був розроблений спеціально для одержання оксидної кераміки. Процес включає наступні стадії: приготування розчинів алкоксидів, їх каталітична взаємодія з подальшим гідролізом, конденсаційна полімеризація, подальший гідроліз. Як продукт процесу отримують оксидний полімер (гель). Його піддають старінню, промиванню, сушінню та термообробці.

Недоліком методу є складність апаратного забезпечення, а перевагою – висока чистота та однорідність синтезованих сполук, а також можливість отримання різноманітних нанопорошків.

Метод рідкофазного відновлення розчинів використовується для отримання тільки нанопорошків металів з невисокими

значеннями відновлювального потенціалу (мідь, срібло, нікель). Він полягає в приготуванні розчину органічної солі металу з подальшим додаванням сильного відновника і відділенням металевого нанопорошку, що випав в осад. Розмір частинок одержуваного порошку становить 20...40 нм, і розкид часток за розміром дуже низький.

Прикладом використання цього методу може бути отримання нанопорошку міді при використанні водного розчину гідразингідрату з сульфатом літію та розчину нітрату міді в 4-метилпентанолі. Ці розчини змішують та отримують емульсію, після розшарування якої нанопорошок міді знаходиться в органічній фазі. Для отримання власне порошку її відокремлюють, фільтрують і сушать.

Метод гідротермального синтезу використовує хімічні реакції гідротермального розкладання та окиснення, які протікають у водних середовищах при підвищених температурах (100-370 °С) та тисках (до 100 МПа). Метод дозволяє отримувати нанопорошки оксидів із вузьким розкидом частинок за розмірами. Недоліком методу є висока вартість та складність обладнання, а також періодичність процесу синтезу.

Мікроемульсійний метод включає наступні етапи: приготування емульсії з двох рідин, що не змішуються, – водного розчину і масла, осадження гідроксиду металу в межах крапель водної фази шляхом додавання органічного осадника, поділ компонентів, сушіння продукту осадження. З використанням цього методу одержано порошок Y_2O_3 з частинками сферичної форми розміром до 800...1000 нм та порошок срібла розміром 2...2,5 нм.

Кріохімічний метод отримання нанопорошків оксидів металів полягає у розчиненні солей, швидкому заморожуванні отриманих розчинів, сублимації розчинника та термічному розкладанні залишку. Даним методом були отримані порошки оксидів міді, ітрію та порошки системи Al_2O_3 – 10 мас.% ZrO_2 - 2 мас.% MgO . До переваг даного методу належить можливість одержання гомогенних нанопорошків складного складу.

Конденсаційні методи, в принципі, забезпечують виготовлення ультрадисперсних порошків з розміром частинок до кількох нанометрів, але тривалість процесу одержання таких об'єктів (і відповідно вартість) є досить великою.

6.7. Технології високоенергетичного синтезу

Значний інтерес представляють методи хімічного осадження з використанням додаткового високоенергетичного впливу, що значно підвищує швидкість хімічних реакцій.

Дана група технологій заснована на використанні реакцій, що протікають з високою швидкістю в умовах, далеких від рівноваги при високоенергетичному впливі.

Для отримання нанопорошків знайшли застосування два методи – **детонаційний** та **плазмохімічний синтез**.

Детонаційний синтез заснований на вплив ударної хвилі з тиском до декількох десятків ГПа на суміш вихідних реагентів. Ударна хвиля виникає під час вибуху органічних речовин із високим вмістом вуглецю та низьким вмістом кисню. Цим методом отримують, наприклад, алмазний нанопорошок із середнім розміром частинок 4 нм із суміші графіту з металами. Отримано також нанопорошки різних морфологічних форм вуглецю та оксидів Al, Mg, Zr, Zn.

Іншим методом хімічного осадження, в якому використовується додаткова високоенергетична дія, є **плазмохімічний синтез**.

Хімічні реакції в цьому випадку проходять у низькотемпературній плазмі дугового або тліючого розрядів.

Синтез в низькотемпературній плазмі здійснюють при високих температурах (до 6000...8000 К), що забезпечує високий рівень пересичення, великі швидкості реакцій та конденсаційних процесів. Використовуються як дугові плазмотрони, так і високо- та надвисокочастотні (НВЧ) генератори плазми. Дугові апарати більш продуктивні і доступні, а також забезпечують найбільш високі

температури та потужність. Проте НВЧ-установки забезпечують отримання більш тонких, однорідних і чистих нанопорошків.

В якості вихідних продуктів для плазмохімічного синтезу використовуються хлориди металів, металічні порошки, кремній- і металоорганічні сполуки.

За рахунок досить високої температури плазми (до 10 000 К) і високих швидкостей взаємодії забезпечується перехід практично всіх вихідних речовин у газоподібний стан та їх подальша взаємодія з конденсацією продуктів у вигляді нанопорошку з частинками правильної форми, що мають розміри від 10 до 200 нм.

При використанні активних середовищ, що містять вуглець, азот, бор або кисень плазмохімічним синтезом одержують нанопорошки карбідів, нітридів, боридів та оксидів різних елементів, а також багатокomпонентні сполуки.

З використанням відновлювальних середовищ можливе отримання порошків тугоплавких металів з оксидів (рис. 6.7).

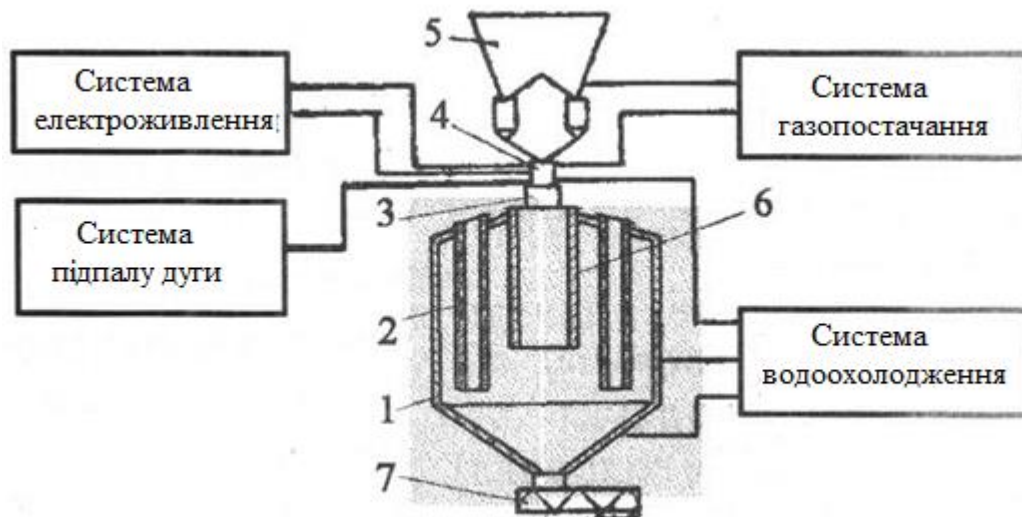


Рис. 6.7. Схема установки для отримання порошків тугоплавких металів методом плазмохімічного синтезу (відновлення оксидів):

- 1 – корпус установки, 2 – рукавні фільтри, 3 – реакційна камера,
 4 – плазмотрон, 5 – пристрій введення відновлюваного продукту в плазмовий струмінь, 6 – труба відпалу порошку,
 7 – розвантажувальний пристрій.

Як джерело створення та підтримання плазми нагріванням може використовуватися і лазерне нагрівання. Таким способом отримують нанопорошки фулеренів.

Плазмохімічна технологія забезпечує масштабне отримання ультрадисперсних порошків тугоплавких металів (W, Mo), сполук (TiN, AlN, Al₂O₃, SiC, Si₃N₄, Ti(C, N) та ін.), а також композиційних об'єктів типу Si₃N₄ + SiC, TiB₂ + TiN та ін. Внаслідок особливостей плазмохімічного синтезу (неізотермічність процесу, можливість коагуляції частинок тощо) розподіл отриманих частинок за розмірами, в більшості випадків, досить широкий.

6.8. Синтез в умовах ультразвукового впливу

Даний метод відомий як сонохімічний синтез, в основі якого лежить ефект кавітації мікроскопічних бульбашок. При кавітації як відомо, у малому об'ємі розвиваються аномально високий тиск (до 50...100 МН/м²) і висока температура (до 3000 К і вище), а також досягаються величезні швидкості нагрівання та охолодження (до 10¹⁰ К/с). В умовах кавітації бульбашка стає як би нанореактором. З використанням екстремальних умов усередині кавітаційних бульбашок отримано багато нанокристалічних (аморфних) металів, сплавів і тугоплавких сполук, наприклад, наночастинки Fe, Ni і Co та їх сплавів з карбонілів, колоїди золота та міді, наноксид Zr та ін.).

6.9. Технологія розкладання нестабільних сполук

В даний час ця технологія розглядається як перспективний спосіб одержання нанопорошків розміром частинок 20...300 нм.

Найбільш вивченим є **термічне розкладання** азидів, оксалатів, перхлоратів, стифнатів, перманганатів, карбонатів, гідратів, цитратів, ацетатів, гідрооксидів, алкоголятів.

Процес включає три реакції: термоліз, окиснення та гідроліз.

До переваг цього методу відноситься низька температура процесу, малі реакційні обсяги, відсутність трудомістких та малоефективних операцій промивання та фільтрування кінцевих продуктів, регульована дисперсність, хороша спіканість та висока чистота одержуваних порошків.

Недоліком методу є складність контролю та регулювання розмірів частинок при одночасному конкурентному перебігу двох процесів – розкладання вихідної сполуки та спікання частинок кінцевого продукту під впливом температури. Тим більше, що одержувані цим методом порошки вирізняються високою хімічною активністю.

Для отримання нанопорошків оксидів металів перспективним є використання в якості вихідних продуктів алкоголятів (спиртових похідних металів). При цьому є можливість глибокого очищення алкоголятів від сполук інших металів внаслідок їх летючості та розчинності в органічних розчинниках. Іншими прикладами використання методу можуть бути отримання нанопорошка оксиду магнію термічним розкладанням тригідрату вуглекислого магнію та отримання нанопорошків заліза, кобальту, нікелю та міді з розмірами частинок 100...300 нм піролізом їх форміатів при температурі 470...530 К.

Іншим методом, що відноситься до цієї групи, є **радіаційне розкладання сполук**. Таким методом шляхом розкладання азиду срібла отримували нанопорошок срібла, в якому були присутні в основному дві групи частинок – з розміром 5...30 нм і 170...220 нм. При цьому частинки розміром до 100 нм мали сферичну форму, а великі частинки – грановану. Цим же методом можна отримувати також нанопорошки Pd і Cd, що мають дуже високу хімічну стійкість.

6.10. Використання відновлювальних процесів

Найбільш відомим із цієї групи є **метод водневого відновлення сполук металів**. Сполуки металів (гідрооксиди,

хлориди, нітрати, карбонати) вступають у реакцію відновлення в струмі воднем при температурі близько 500 К. Хімічну реакцію відновлення на прикладі хлориду металу можна записати у вигляді: $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Me} + 2\text{HCl}$.

Таким методом можна отримувати порошки заліза, вольфраму, нікелю, ренію, молібдену, міді, кальцію; існує також можливість отримання порошків легованих сплавів та сталей. Нанопорошки металів, що отримуються цим методом, відрізняються низьким вмістом домішок і вузьким розподілом частинок за розмірами.

До цієї групи можна віднести **хіміко-металургійний метод**. Відповідно до цього методу спочатку проводиться реакція синтезу маловодних гідрооксидів шляхом газофазної взаємодії, а потім здійснюється термообробка отриманих гідрооксидів у відновлювальному середовищі, наприклад, у водні. В результаті отримують нанопорошки заліза, нікелю, кобальту, молібдену, вольфраму, міді. Якщо термообробку проводять на повітрі, отримують нанопорошки оксидів, наприклад Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 або їх композиції.

Достоїнствами методу є малий розкид частинок нанопорошку за розмірами, низький вміст домішок, порівняно недороге технологічне обладнання, легкий перехід із отримання одного порошка на отримання іншого.

6.11. Методи фізичного осадження з газової фази

Дані методи отримання нанопорошків використовуються найширше. Це пов'язано з тим, що технології випаровування речовини за допомогою різних високоінтенсивних джерел енергії та подальшого осадження його з парової фази на підкладку є досить відпрацьованими, легко контролюються і задовольняють високі вимоги щодо чистоти нанопорошку, особливо при використанні камер з контрольованою атмосферою. У останньому випадку найчастіше використовуються вакуумні камери чи камери, заповнені інертними газами – гелієм чи аргоном, ксеноном. При

випаровуванні металів у вакуумі або інертному газі атоми металу, що перейшов у газову фазу (пар), прагнуть об'єднатися в частинки порядку декількох нанометрів, які потім осаджуються на підкладку, що охолоджується. Розмір частинок, одержуваних цим методом, може становити від 5 до 100 нм.

Дана група методів дозволяє отримувати складно леговані порошки, причому сплави заданого складу можна отримувати як випаровуванням попередньо легованого матеріалу, так і одночасним випаровуванням окремих компонентів.

Залежно від виду процесу випаровування існують такі різновиди методів.

Термічне випаровування є найпоширенішим. При даному методі проводять нагрівання речовини, що випаровується, в тиглі. На даний час використовуються різні способи нагріву, як правило, з використанням високоінтенсивних джерел енергії: високочастотного індукційного, електронно-променевого, електродугового, плазмового та лазерного.

Типова схема отримання нанопорошку цим способом показана на рис. 6.8.

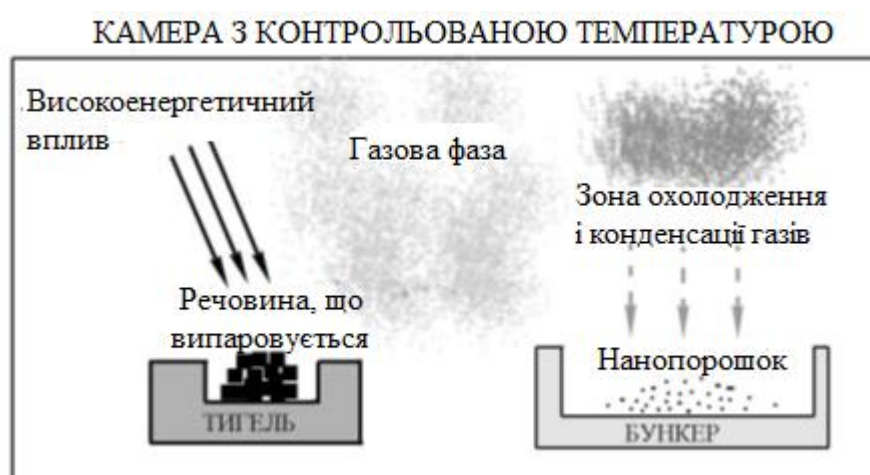


Рис. 6.8. Принципова схема отримання нанопорошку методом термічного випаровування та конденсації матеріалу з газової фази

Порошки, що одержуються цим методом, мають сферичну або огранену форму і можуть бути, як металевими, так і являти собою інтерметаліди або інші сполуки.

Наприклад, термічним випаровуванням масивних оксидів електронним пучком в інертній атмосфері можна отримати порошки аморфних Al_2O_3 , SiO_2 та кристалічного Y_2O_3 .

Перевагою методу є можливість отримання чистих порошоків із малим розкидом частинок за розмірами, а недоліком – низька продуктивність процесу.

Вибухове випаровування. Випаровування речовини можна також здійснити шляхом вибухового випаровування.

Даний метод заснований на виділенні великої потужності, що розсіюється, при протіканні через дротяний зразок імпульсу струму.

Добре відомо, що при пропусканні через відносно тонкий дріт імпульсів струму густиною $10^4 \dots 10^6$ А/мм² відбувається вибухове випаровування металу з конденсацією його парів у вигляді частинок різної дисперсності. При цьому матеріал випаровується, і потім за рахунок швидкого збільшення об'єму охолоджується з конденсацією парів в частинки малого розміру.

Залежно від навколишнього середовища може відбуватися утворення металевих частинок (інертні середовища) або оксидних (нітридних) порошоків (окислювальні чи азотні середовища). Необхідний розмір частинок і продуктивність процесу регулюються параметрами розрядного контуру і діаметром дроту, що використовується. Форма наночастинок переважно сферична, розподіл частинок за розмірами нормально-логіфічний, але досить широкий.

Для підведення необхідної для вибуху та випаровування потужності використовується імпульс електричного струму, дуговий розряд або імпульс лазерного випромінювання. Найбільшого поширення набув варіант, при якому використовують вибух дроту діаметром 0,1...1 мм під дією імпульсу струму тривалістю $10^{-5} \dots 10^{-6}$ с, напруга джерела 10...15 кВ і густина струму $10^4 \dots 10^6$ А/мм².

Схема отримання порошку із дроту вибуховим випаровуванням наведена на рис. 6.9.

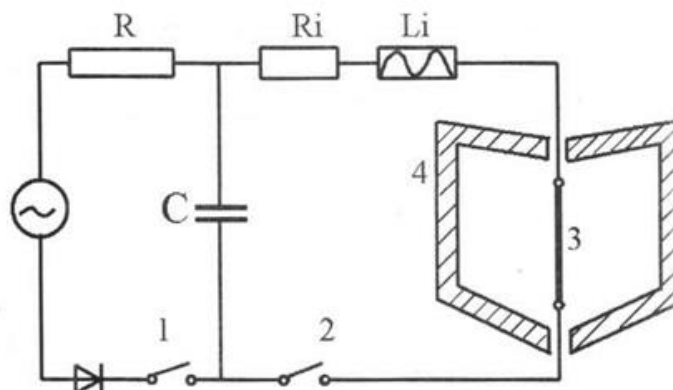


Рис. 6.9. Схема отримання порошку з дроту вибуховим випаровуванням:

1 – зарядний контур, 2 – розрядний контур, 3 – дріт, що вибухає,
4 – камера з інертним газом

У даному випадку розряд струму створюється конденсатором. Управління розміром і структурою частинок відбувається в основному за рахунок зміни густини та швидкості енергії, що підводиться.

Для наночастинок розміром 50...100 нм таких металів, як Al, Cu, Fe, і Ni продуктивність установки становить 50...200 г/год при енерговитратах до 25...50 кВт· год / кг. Нанопорошки оксидів (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgAl_2O_4 та ін.) також можуть бути виготовлені, причому після седиментаційної обробки розмір частинок може бути дуже малим (20... 30 нм).

Метод дозволяє виготовляти порошки високої чистоти сферичної форми з розмірами частинок до 5...10 нм, у тому числі з металів із високою температурою плавлення та великою хімічною активністю. Є також дані щодо отримання подібним методом із звичайних керамічних порошків нанопорошків Al_2O_3 та TiO_2 .

Недоліками методу є: значна витрата енергії і, як наслідок, відносна дорожнеча одержуваних нанопорошків та труднощі

видалення частинок мікронного діапазону розмірів, що виникають із крапель розплаву.

6.12. Випаровування в потоці інертного газу (левітаційно-струменевий метод).

В даному методі випаровування металу здійснюється в потоці інертного газу, наприклад, з краплі розплаву на кінці дроту, що розігрівається високочастотним магнітним полем.

Схема установки для отримання нанопорошків випаровуванням в потоці інертного газу показана на рис. 6.10.

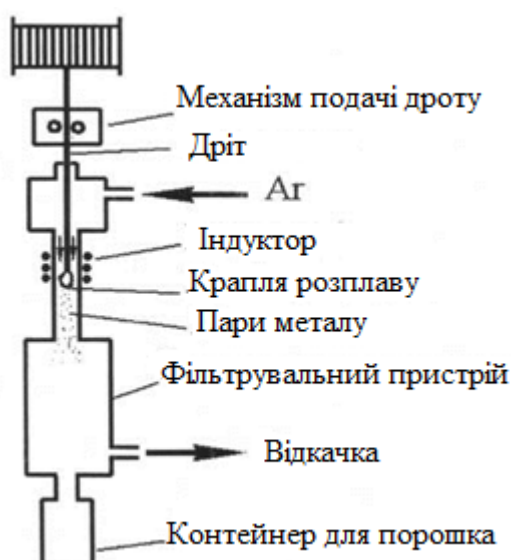


Рис. 6.10. Схема установки для отримання нанопорошків випаровуванням в потоці інертного газу

Розмір отриманих частинок залежить від швидкості потоку газу – зі збільшенням швидкості він може зменшуватися з 500 до 10 нм з одночасним зменшенням розкиду частинок за розмірами.

Даним методом отримують, зокрема, нанопорошки Mn та Sb. Останній порошок внаслідок великої швидкості загартування у струмені газу був аморфним. Є варіант даного способу, званий способом **кріогенного плавлення**. Він полягає в тому, що плавлення дроту здійснюють у рідині з дуже низькою температурою, наприклад, у рідкому азоті.

6.13. Розпилення розплаву

Одержання нанопорошків можливе методами, в яких використовується розпилення розплаву речовини. Дана група методів заснована на швидкому розпиленні та охолодженні розплаву вихідного матеріалу. Ця технологія дозволяє отримати порошки з розміром частинок не менше, ніж 100 нм. Разом з тим, одержувані порошки з розміром частинок 0,5...10 мкм мають нанокристалічну (а в ряді випадків і аморфну) структуру і, отже, можуть бути віднесені до наноматеріалів, а технологія їх отримання – до нанотехнологій.

На даний час для отримання нано- та/або нанокристалічних порошків використовуються в основному три наступні варіанти цієї технології.

1. Контактне охолодження за допомогою диска або барабана, що охолоджуються водою

Цей метод заснований на подачі розплавленого матеріалу на диск або барабан, які охолоджуються водою, що швидко обертається, і які виготовлені з матеріалів з високою теплопровідністю (рис. 6.11).

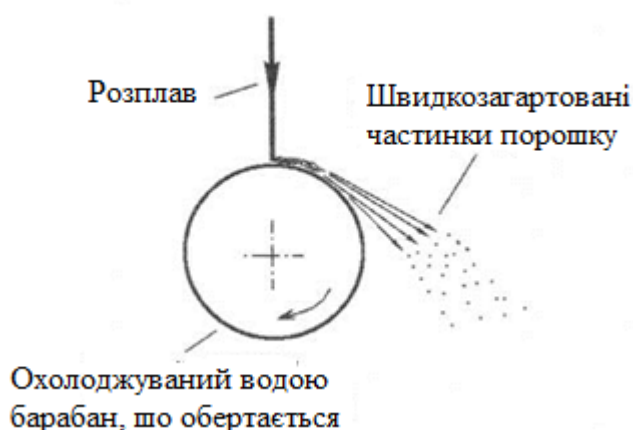


Рис. 6.11. Принципова схема розпилення порошку з розплаву за допомогою барабана, охолоджуваного водою.

Як правило, в якості такого матеріалу використовують мідь. При цьому забезпечується швидкість охолодження до 10^8 К/с. Поверхня барабана або диска виконується шорсткою (зубчастою),

оскільки у разі гладкої поверхні забезпечуватиметься отримання фольги, смуги або дроту товщиною близько 10...50 мкм з аморфною або нанокристалічною структурою. Порошок, що отримується, відрізняється пластівцеподібною формою частинок. Така форма частинок може призводити до неоднорідної структури та анізотропії властивостей виробів, сформованих з подібних порошоків. Через це порошки, зазвичай, додатково піддають механічному подрібненню. Це і є головним недоліком методу.

6.13.1. Ударне розпилення розплаву

В даному методі струмінь або краплі розплаву механічно розбиваються на дрібні частинки при зіткненні з інтенсивно охолоджуваними металевими лопатками, що швидко обертаються (рис. 6.12).



Рис. 6.12. Принципова схема процесу ударного розпилення розплаву

Забезпечується швидкість охолодження до 10^7 К/с. Як і в попередньому методі, частинки порошку мають неправильну форму і для отримання при подальшому формуванні якісних виробів з однорідною структурою необхідно додатково піддавати порошок механічному подрібненню.

6.13.2. Електрогідродинамічне розпилення розплаву.

У цьому методі для розпилення розплаву використовуються електростатичні сили. Струм розплаву подається в сопло з діаметром отвору близько 80 мкм, перед яким розташований кільцевий електрод. До нього прикладається постійна напруга 3...20 кВ (рис. 6.13). В результаті із сопла вилітають позитивно заряджені дрібні краплі розплаву, з яких після охолодження утворюються частинки порошку. Розмір частинок залежно від матеріалу та технологічних параметрів може становити від 100 нм до 10 мкм. Недоліком цього методу є дуже низька продуктивність (2 г/год з одного сопла).

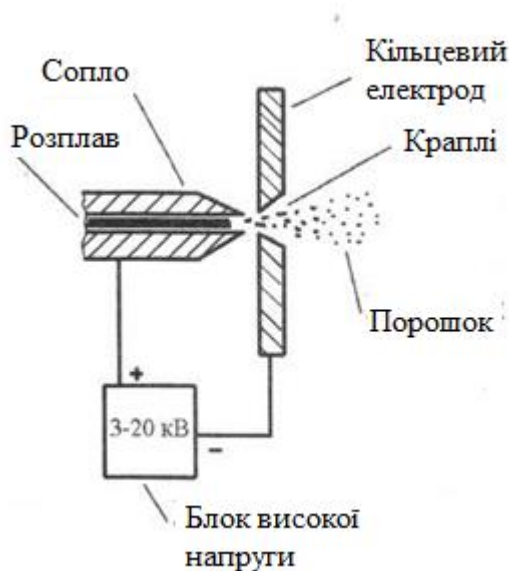


Рис. 6.13. Принципова схема процесу електрогідродинамічного розпилення розплаву

6.14. Механічне подрібнення. Механохімічний синтез

Подрібнення – це типовий приклад технологій типу "зверху-вниз". Подрібнення у млинах, дезінтеграторах, атриторах та інших диспергуючих установках відбувається за рахунок роздавлювання, розколювання, розрізання, стирання, розпилювання, удару або в результаті комбінації цих дій.

На рис. 6.14 показані схема атритора, в якому за рахунок обертання шихти, що подрібнюється, і куль поєднуються ударний і стираючий впливи, і схема вібраційного млина, конструкція якого забезпечує високу швидкість руху куль і частоту ударів.

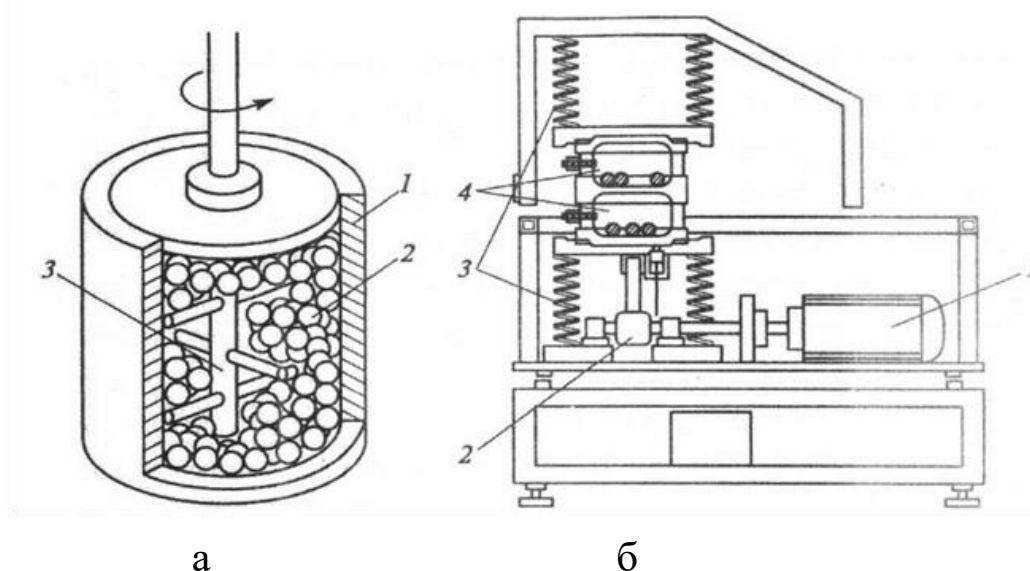


Рис. 6.14. Схеми установок для подрібнення:

а – атритор: 1 – корпус, 2 – кульки, 3 – крильчатка, яка обертається;

б – вібраційний млин: 1 – двигун, 2 – вібратор, 3 – пружини, 4 –

барабани з кульками та подрібнюваною шихтою

Для більш ефективного руйнування подрібнення часто здійснюється при низьких температурах. На ефективність подрібнення впливає співвідношення маси куль і подрібнюваної суміші, яке зазвичай підтримується в інтервалі від 5:1 до 40:1.

Механічне подрібнення частинок матеріалу, отриманих розглянутими вище методами, є одним з найбільш поширених методів виготовлення порошків.

Для подрібнення зазвичай використовують спеціальні млини (планетарні, кульові чи вібраційні). Зменшення розмірів частинок відбувається внаслідок їх інтенсивного роздавлювання між робочими органами млина.

Особливо легко отримувати порошки на основі крихких матеріалів. Порошки пластичних, високоміцних та аморфних матеріалів отримати важче. У цьому випадку зростає небезпека надмірного нагрівання матеріалу та забруднення його продуктами зношування робочих частин технологічного обладнання.

Середній розмір частинок порошоків може становити від 5 до 200 нм.

Іншим варіантом методу може бути використання атриторів і симолоєрів – високоенергетичних подрібнювальних апаратів з нерухомим корпусом-барабаном та мішалками, що передають рух кулькам у барабані.

Атритори мають вертикальне розташування барабана, а симолоєри – горизонтальне. У цьому випадку подрібнення матеріалу йде головним чином за рахунок стирання, а не удару. Головний недолік методу – забруднення порошку внаслідок зношування робочих частин устаткування.

В методі **протиточного розмелювання в псевдозрідженому шарі** подрібнення частинок порошку відбувається за рахунок зіткнення один з одним. При цьому процеси взаємного зіткнення частинок, розігнаних до високих швидкостей в струмені газу, відбуваються в середині псевдозрідженого шару, утвореного цими частинками. Тільки дуже незначна частка частинок стикається зі стінками камери, в якій здійснюється процес розмелювання.

Принципова схема процесу показано на рис. 6.15.

В нижній частині робочої камери є система сопел, із яких під високим тиском виходить газ. Газові струмені, що утворюються, зустрічаються один з одним у центрі нижньої частини камери, розпушують розмелювану речовину і утворюють псевдозріджений шар.

У цьому шарі частинки, що розмелюються, з великими швидкостями переміщуються від країв до центру камери. Із зони розмелювання потік частинок відноситься струменями газу у верхню частину установки, в якій є сепаратор для поділу частинок за розмірами. Частинки, менші за певний розмір, поступають з потоком

газу в систему фільтрів, де відокремлюються від газового потоку і потрапляють у накопичувальний бункер. Великі частинки сепаратор спрямовує назад в зону розмелювання.

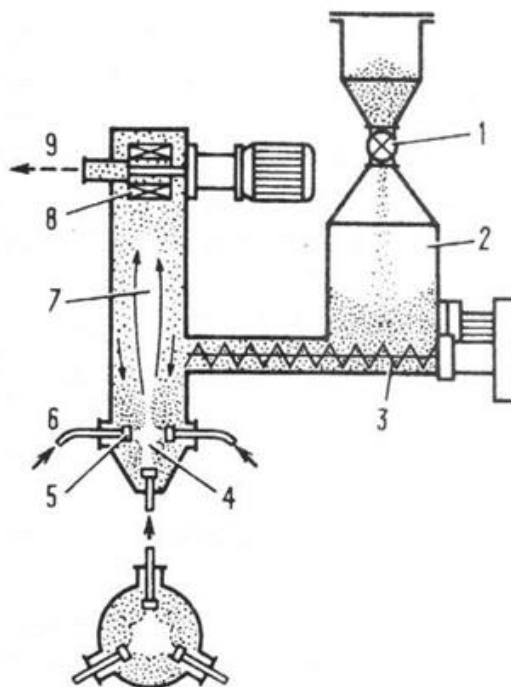


Рис. 6.15. Схема установки для протиточного розмелювання в псевдозрідженому шарі:

1 – пристрій живлення, 2 – бункер з вихідними частинками речовини, 3 – система подачі частинок в камеру розмелювання, 4 – псевдозріджений шар, 5 – сопла подачі газу, 6 – трубопровід подачі газу високого тиску, 7 – камера для розмелювання, 8 – сепаратор, 9 – вихідний колектор газу з дрібними частинками.

Порошки, одержувані цим методом, відповідають високим вимогам за чистотою, мають високу однорідність і містять частинки приблизно однакового розміру. Інтенсивний потік газу суттєво зменшує нагрівання частинок при розмелі. Це дозволяє обробляти аморфні та нанокристалічні порошки.

Основний недолік – складність та висока вартість технологічного обладнання у разі одержання порошків із нанорозмірними частинками.

Подрібнення, забезпечуючи, в принципі, прийнятну продуктивність, не призводить до отримання дуже тонких порошків, оскільки існує певна межа подрібнення, яка відповідає досягненню своєрідної рівноваги між процесом руйнування частинок та їх агломерацією. Навіть при подрібненні крихких матеріалів розмір одержуваних частинок зазвичай не нижче приблизно 100 нм; частинки складаються з кристалітів розміром не менше 10...20 нм. Слід зважати і на те, що в процесі подрібнення практично завжди відбувається забруднення продукту матеріалом куль і футерівки, а також киснем.

В практиці отримання наноматеріалів установки типу зображеної на рис. 6.15 часто використовуються для операцій механохімічного синтезу, коли високоенергетичне диспергування поєднується з утворенням сплавів та сполук в результаті хімічних реакцій. Останні протікають або внаслідок взаємодії вихідних порошків, або в результаті насичення з газової фази, а також при різних змішаних варіантах. Утворення сполук і сплавів в умовах механохімічного синтезу пов'язують як з інтенсивною генерацією нових поверхонь і глибоким перемішуванням (що забезпечує інтенсифікацію дифузійних процесів), так і з розупорядкуванням кристалічної структури реагентів (що є також дуже важливим фактором при здійсненні процесів утворення сплавів та сполук при температурах нижчих, ніж це необхідно для звичайного синтезу). Екзотермічний характер багатьох реакцій зумовлює мимовільний розвиток процесів, що також може впливати на перебіг механохімічного синтезу.

Методом механохімічного синтезу отримано ультрадисперсні порошки багатьох тугоплавких сполук (TiN , TiC , TiB_2 , ZrN , NbC та ін.) та композиційних складів типу $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}(\text{Ni}, \text{Cr})$, зафіксовано також утворення пересичених твердих розчинів в системах Fe-Cu , Fe-Ni , Fe-Ti , Fe-Al , W-Cu , Ni-Al та ін.

Високоенергетичне подрібнення та механохімічний синтез можуть забезпечити отримання ультрадисперсних порошків різного складу в широких масштабах, але чистота одержуваних продуктів не

завжди буває високою і мінімальний розмір частинок (кристалітів) також обмежений.

6.15. Способи консолідації нанорозмірних порошків

Операції порошкової технології – пресування, спікання, гаряче пресування тощо – покликані забезпечити отримання зразка (виробу) заданих форм та розмірів з відповідною структурою та властивостями. Сукупність цих операцій часто називають **консолідацією**.

Щодо наноматеріалів консолідація повинна забезпечити, з одного боку, практично повне ущільнення (тобто відсутність у структурі макро- та мікропор), а з іншого боку, зберегти наноструктуру, пов'язану з вихідними розмірами ультрадисперсного порошку (тобто розмір зерен у спечених матеріалах повинен бути якнайменший і у всякому разі менше 100 нм).

Для консолідації нанорозмірних порошків використовують такі технологічні процеси: пресування, спікання, прокатка, екструзія.

Пресування – це технологічна операція утворення порошкової форми із заданими розмірами та густиною. Статичним одновісним пресуванням компактують, наприклад, суміші нанопорошків $Du_2O_3 + TiO_2$.

Спікання – це процес нагрівання та витримки порошкової формовки (порошкового формування) при температурі нижче точки плавлення основного компонента з метою забезпечення заданих механічних та фізико-хімічних властивостей. Однак стосовно виготовлення наноматеріалів звичайні режими спікання порошкових об'єктів не дозволяють зберегти вихідну наноструктуру. Процеси зростання зерен (рекристалізація) і ущільнення при спіканні (усадка), будучи дифузійно-контрольованими, йдуть паралельно, накладаючись один на одний, і поєднати високу швидкість ущільнення із запобіганням рекристалізації важко.

Спінання потрібно проводити так, щоб розмір зерен не збільшувався. Робоча температура близько 0,5 температури плавлення. Так отримують наносистеми Ni – Al, Al₂O₃ – ZrO₂.

Таким чином, використання високоенергетичних методів консолідації, які передбачають застосування високих статичних та динамічних тисків та помірних температур, дозволяє певною мірою затримати зростання зерен.

Пресування з подальшим спіканням дозволяє консолідувати наноалмазні композити; метали – Nb, W, Ta, Mo, Ni, Co; карбіди TiC, NbC, WC; композиції карбід-метал, оксид алюмінію.

Прокатка нанопорошків здійснюється шляхом спрямування нанопорошків в область двох валів, що обертаються назустріч один одному. Силами тертя порошок захоплюється в зазор між валами і ущільнюється після них. Консолідація виникає через наявність пір між частинками. Так отримують проміжні шари для дифузійного зварювання різнорідних матеріалів. Вихідними є порошки Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W.

Екструзія – це метод пресування, який полягає у продавлюванні порошку через вузький отвір. Пористість матеріалу після екструзії прямує до нуля. Метод застосовують для тугоплавких матеріалів, що погано пресуються, та їх сполук.

6.16. Методи формування виробів із нанопорошків

Виготовлення виробів із отриманих нанопорошків здійснюється шляхом компактування.

Компактування – це технологічний процес, в результаті якого з порошку одержують готову деталь. Процес зазвичай проводять у дві стадії: **формування** та **спінання**. У ряді методів забезпечується суміщення цих стадій в одну.

Для отримання об'ємних наноматеріалів з порошків переважно використовується формування при кімнатній температурі з подальшим спіканням.

Практично всі відомі в порошковій технології методи компактування: пресування та спікання, різні варіанти гарячого пресування, гаряче екструдкування тощо – можуть бути застосовні і до ультрадисперсних порошоків.

Збільшення дисперсності порошоків підвищує адгезійну активність, схильність до агрегування та супроводжується зменшенням їх ущільнення при пресуванні в силу значного впливу характеристик тертя між частинками.

6.16.1. Методи формування

У порошковій технології (металургії) нині застосовуються безліч технологій формування.

Для пресування нанопорошків найбільшого поширення набула **технологія одновісного пресування**. Використовуються різні варіанти пресування: статичне (пресування у прес-формах або штампування), динамічне (магнітно-імпульсне та вибухове) та вібраційне (ультразвукове).

Для отримання високоцільних формувань використовується пресування, за якого умови стиснення матеріалу близькі до всебічного. Ця технологія одержала назву **ізостатичного пресування**.

При ізостатичному пресуванні порошок його поміщають в еластичну оболонку або оболонку, що може деформуватися. Формування, що отримуються, відрізняються практично однорідною густиною і не мають вираженої анізотропії властивостей. Недоліком є достатня складність та дорожня обладнання та складність дотримання точності розмірів формування.

Існує кілька варіантів ізостатичного пресування: гідростатичне, газостатичне, квазігідростатичне пресування.

При **гідростатичному пресуванні** порошок засипають в еластичну (гумову) оболонку, товщиною 0,1...2 мм. Оболонку з порошком поміщають у герметичну робочу камеру гідростату з

рідиною (масло, вода, гліцерин та ін.), в якій створюють зовнішній тиск (від 100 до 1200 МПа). Формування, що отримуються, можуть мати складну форму.

Газостатичне пресування здійснюють при використанні металевих оболонок (капсул) з алюмінію або пластичних сталей. Форма оболонок – проста, максимально наближена до готових виробів. Часто газостатичному пресуванню піддають вже отриману раніше іншими методами заготовку. Металеву капсулу поміщають у газостат, у робочій камері якого утворюють тиск до 200...300 МПа.

Квазігідростатичне пресування є спрощеним варіантом гідростатичного пресування. Порошок поміщають у еластичні оболонки, пресування яких здійснюють при односторонньому або двосторонньому тиску у звичайному пресовому обладнанні. Матеріал оболонки (гумова маса, епоксидні смоли тощо) повинен під тиском вести себе подібно до рідини, мати певну пружність і не склеюватися з порошком.

Динамічне пресування – це пресування нанопорошків ударними хвилями. Воно дає змогу долати сили адгезійного зчеплення за рахунок швидкого руху частинок.

В технології пресування нанопорошків при кімнатних температурах ефективним є застосування **ультразвукового пресування** – ультразвукових коливань, які руйнують агломерації частинок, зменшують в 3...4 рази пружну взаємодію після зняття навантаження при пресуванні та дещо підвищують відносну щільність спресованих виробів, розширюючи можливості їх виготовлення у вигляді втулок та інших форм.

Ультразвуковий вплив є ефективним при пресуванні виробів з нанопорошків оксидної кераміки.

Останнім часом почав використовуватися і метод інтенсивного пластичного деформування – крутіння під тиском.

6.16.2. Методи спікання

Для усунення залишкової пористості спресованих зразків потрібна їх термічна обробка – спікання.

Спікання формувань з нанопорошку обмежене неможливістю використовувати високі температури. Підвищення температури спікання призводить до зменшення пористості, але, з іншого боку, веде до зростання зерна.

Ця проблему вирішується за допомогою методів активації, які дозволяють отримувати вироби низької пористості за більш низьких температур спікання, а саме:

- застосування високошвидкісного мікрохвильового нагріву (при збільшенні швидкості нагріву з 10 до 300 град/хв необхідна температура спікання нанопорошку TiO_2 знижується з 1050 до 975 °С);
- ступінчасте контрольоване спікання;
- плазмоактивоване спікання.
- проведення спікання у вакуумі чи відновлювальних середовищах (для металевих порошків).

Методи спікання під тиском

Поєднання процесів формовки та спікання або проведення спікання під тиском дозволяє досягати більших значень щільності, при використанні менших температур нагріву.

Найпростіший спосіб – це **спікання при прикладанні одновісного тиску**. Так, при проведенні спікання нанопорошку заліза під тиском пресування до 400 МПа, температура спікання, при якій відсутня пористість, знижується з 700 до 350 °С, а розмір зерна виробів зменшується з 1,2 мкм до 80 нм. Схема установки для спікання нанопорошків під тиском наведена на рис. 6.16. У разі металевих нанопорошків для активації процес проводять у вакуумі або відновлювальній атмосфері.

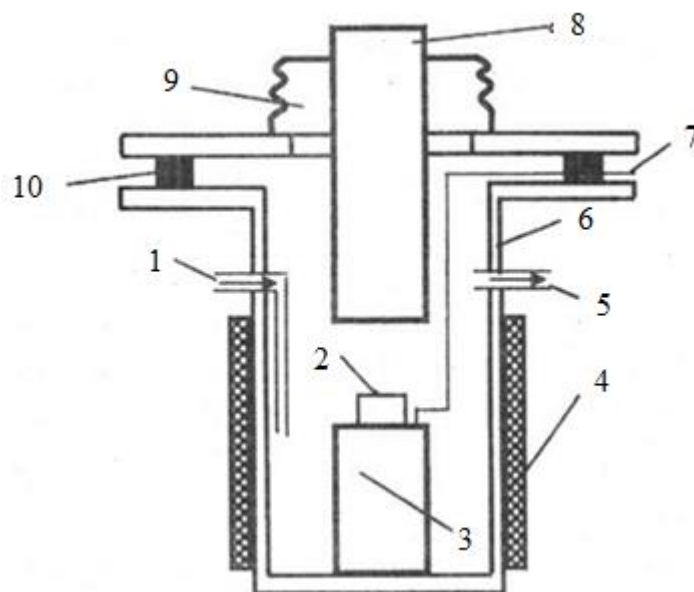


Рис. 6.16. Схема установки для спікання нанопорошків під тиском:
 1 – вхід інертного або реакційного газу, 2 – формовка, 3 – ковадло,
 4 – нагрівальний елемент, 5 – виведення газу, 6 – робоча камера,
 7 – термопара, 8 – пуансон, 9 – сильфон,
 10 – герметизуюча прокладка

Більш прогресивним способом поєднання процесів формування і спікання є **гаряче ізостатичне пресування**. Метод гарячого ізостатичного пресування з використанням газостатів є універсальним та широко відомий у практиці порошкової металургії. У сучасних установках можуть бути досягнуті тиски до 300 МПа та температури до 2000 °С. Металеві зварні капсули для порошків виготовляють у цьому випадку з вуглецевої або корозійностійкої сталі. Для простих виробів використовуються тільки сталеві капсули, а для виробів досить складної форми – спеціальні металокерамічні форми, що виготовляються за окремою технологією. На якість виробів впливають не тільки технологічні параметри гарячого ізостатичного пресування, а й якість виготовлення капсул та їх заповнення порошком. Часто при заповненні порошком застосовують віброущільнення порошку, проводять дегазацію та ретельну герметизацію капсул. У випадку

нанопорошків через їхню велику питому поверхню та схильність до газонасичення проведення дегазації особливо важливе.

Дешевшим варіантом, що замінює гаряче ізостатичне пресування, є так званий метод **швидкого ненаправленого компактування**.

У цьому процесі використовується товстостінна циліндрична прес-форма, що нагрівається, яка після заповнення порошком піддається одновісному стиску під високим тиском (до 900 МПа). При цьому зовнішні стінки прес-форми щільно прилягають до металевого циліндра відповідних розмірів, який перешкоджає деформації прес-форми. В результаті заповнений порошком внутрішній об'єм, який має форму майбутньої деталі, знаходиться під квазі-ізостатичним тиском. Метод дозволяє спресувати металевий порошок майже до 100% густини всього за кілька хвилин.

Метод **високотемпературної газової екструзії** полягає в отриманні формування гідростатичним методом при кімнатній температурі, його термічній обробці в середовищі водню при відносно низькій температурі і подальшому екструдуванні при підвищеній температурі. Цей метод дозволяє проводити компактування порошків при короткочасному температурному впливі та достатньо високих температурах. Наприклад, компакти, отримані цим методом з нікелевого нанопорошку, відрізнялися високими показниками міцності при одночасних дуже хороших показниках пластичності.

Метод **ежекційного лиття** заснований на додаванні до порошку спеціальної зв'язки (наприклад, термопластичні полімери типу поліпропілену, поліетилену або полістеролу), яка забезпечує малу в'язкість порошкової суміші. Порошкову суміш піддають потім литтю під тиском (аналогічно до лиття під тиском металів та пластмас). Після отримання виливки проводять випалювання термопластичних речовин, а потім спікання.

Недоліки методу пов'язані зі складністю процесу видалення сполук зв'язки при вигорянні – зміна форми деталі, процеси взаємодії продуктів розкладання термопластичних речовин з

матеріалом порошку, забезпечення вільного видалення суміші при випалюванні. Тому цей метод обмежено використовується для отримання невеликих спеціальних деталей складної форми з товщиною стінок, менше 10 мм. Варіантом методу є використання водної суспензії порошку. Суспензію відливають у форму, а потім заморожують. Просушування заготовки здійснюється в замороженому вигляді, а потім проводять процес спікання.

6.17. Методи з використанням аморфізації

Як відомо, багато елементів, металевих сплавів і сполук (наприклад, Si, Se, сплави Fe, Ni, Al, Zr та ін) можуть знаходитися в аморфному стані, тобто характеризуються лише близьким порядком за відсутності далекого порядку в розташуванні атомів. Такий стан досягається надшвидким охолодженням (загартуванням) матеріалу із газоподібного, рідкого або іонізованого стану.

Методи отримання аморфних матеріалів дуже різноманітні і добре розроблені у різних варіантах: конденсація з газової фази, загартування з рідкого стану, іонна імплантація, високоенергетичне подрібнення тощо.

Існують такі методи одержання аморфних сплавів:

- високошвидкісне іонно-плазмове та термічне напилення матеріалу на підкладку, що охолоджується рідким азотом (дозволяє отримувати шари товщиною до 5 мм);
- хімічне або електролітичне осадження іонів металів на підкладку;
- оплавлення тонких поверхневих шарів деталей лазерним променем;
- лазерна обробка суміші порошоків при швидкому відведенні тепла від розплаву;
- загартування з рідкого стану.

Останній метод – найбільш відпрацьований і досліджений і є основним методом отримання аморфних сплавів.

При цьому слід мати на увазі, що в залежності від умов гартування з рідкого стану можна виділити три типи наноструктур:

1. повна кристалізація безпосередньо в процесі загартування з розплаву та утворення одно-або багатофазної як звичайної полікристалічної структури, так і наноструктури;

2. кристалізація в процесі загартування з розплаву протікає в повному обсязі і утворюється аморфно-кристалічна структура;

3. загартування з розплаву призводить до утворення аморфного стану, який трансформується в наноструктуру тільки при подальшій термічній обробці.

Виробництво стрічок, фольг і дротів (товщиною до 100 мкм і шириною до 200 мм) методом загартування з рідкого стану здійснюється за схемою подачі струменю рідкого металу на барабан (як правило мідний) з гладкою поверхнею, що охолоджується водою, і який обертається (рис. 6.17.).

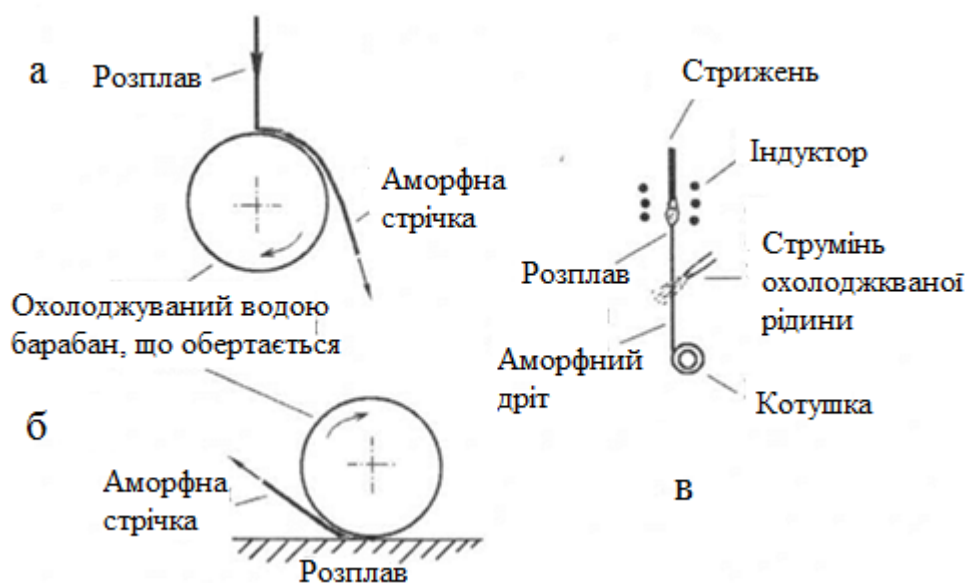


Рис. 6.17. Принципові схеми отримання аморфних стрічок і дротів методом швидкого охолодження:

а – загартування на барабані, що обертається; б – екстракція розплаву барабаном, що обертається; в – охолодження тонкого струменя розплаву рідиною.

Іноді використовують також схему вилучення рідкого металу з ванни розплаву водоохолоджуваним диском, що швидко обертається, зануреним вертикально торцем в розплав.

Ще один спосіб полягає в розплавленні сплаву струмами високої частоти, витягуванні та швидкому охолодженні аморфної нитки товщиною до 200 мкм рідким середовищем. У разі нанесення на нитку перед охолодженням склоподібного покриття, спосіб використовують для отримання склометалевих аморфних композиційних матеріалів.

Можливість отримання аморфного стану визначається хімічним складом та швидкістю охолодження. Остання зазвичай становить $10^5 \dots 10^{10} \text{ K/c}$.

З точки зору вибору хімічного складу сплаву існують два підходи.

При першому підході для отримання аморфної структури до складу сплавів вводять спеціальні легуючі елементи – аморфізатори в кількості до 30%. В якості аморфізаторів зазвичай використовують бор, вуглець, кремній, азот тощо.

Інший підхід пов'язаний з вибором сплавів, що мають певну базову евтектику, яка утворюється при взаємодії низки фаз-аморфізаторів. Дані фази легують з метою зниження температури плавлення та придушення процесу утворення зародків кристалів при затвердінні сплаву. Цей підхід дозволяє одержувати крім мікровиробів (стрічок, фольг, дротів) також і об'ємні матеріали товщиною до 5-10 мм.

Аморфний стан сплавів є метастабільним, тому після аморфізації часто проводять відпал, в процесі якого частково відбувається перехід до більш стабільного стану. Проте метастабільність залишається, і при нагріванні до $(0,4 \dots 0,65)T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ - температура плавлення) матеріал переходить в кристалічний стан. У зв'язку з цим поряд з аморфним значний інтерес становить і нанокристалічний стан сплавів, що аморфізуються.

В ряді випадків для отримання аморфного стану здійснюють попередню обробку (наприклад високошвидкісне загартування) заготовок, а такі заготівлі часто називають «прекурсорами».

Для ряду об'ємних сплавів, які піддаються аморфізації, наприклад для сплавів на основі заліза, можливе отримання нанокристалічної або аморфно-нанокристалічної структури безпосередньо при загартуванні розплаву зі швидкістю охолодження трохи нижчою за критичну швидкість утворення аморфного стану. Однак для більшості сплавів за такого підходу отримується неоднорідна, нестабільна структура. Тому для отримання наноструктури використовується контрольована кристалізація сплавів з аморфного стану при термообробці. В перспективі розглядається можливість отримання нанокристалічної структури шляхом ініціації процесів кристалізації в процесі деформування аморфного матеріалу.

6.18. Методи з використанням інтенсивної пластичної деформації

Формування наноструктури масивних металевих зразків може бути здійснено методом інтенсивної пластичної деформації.

За рахунок великих деформацій, що досягаються крученням в умовах високих тисків, за відносно низьких температур відбувається сильне подрібнення мікроструктури в металах та сплавах до нанометрових розмірів.

При цьому існує ряд вимог, а саме:

- переважне формування ультрадрібнозернистих структур з великокутовими границями зерен (саме в цьому випадку спостерігаються якісні зміни властивостей матеріалів);

- необхідність забезпечення стабільності властивостей матеріалу за рахунок однорідного формування наноструктур по всьому об'єму матеріалу;

- відсутність механічних пошкоджень та тріщин, незважаючи на інтенсивне пластичне деформування матеріалу.

Ця група методів дає змогу отримувати об'ємні безпористі металеві наноматеріали. Слід, однак, відзначити, що діапазон розмірів зерен матеріалів, одержуваних даними методами, як правило, становить більше 100 нм.

Структура, що отримується при інтенсивній пластичній деформації, відрізняється сильною нерівноважністю через малу густину вільних дислокацій і переважно великокутовий характер границь зерен. Тому для отриманих виробів застосовують додаткову термообробку або додаткове пластичне деформування за підвищених температур і великого ступеня деформації.

На даний час найбільш відпрацьовано два наступні методи (рис. 6.18): кручення під високим гідростатичним тиском та рівноканальне кутове пресування.

Метод кручення під високим тиском заснований на використанні наковалень Бріджмена, в яких зразок 2 поміщається між пуансоном 1 і супортом 3 і стискається під прикладеним тиском у декілька ГПа (рис. 6.18,а). Зразок має геометричну форму у вигляді диска діаметром 10...20 мм і товщиною 0,2...0,5 мм, що забезпечує умови гідростатичного стискання для основного об'єму матеріалу та виконання умови не руйнування зразка.

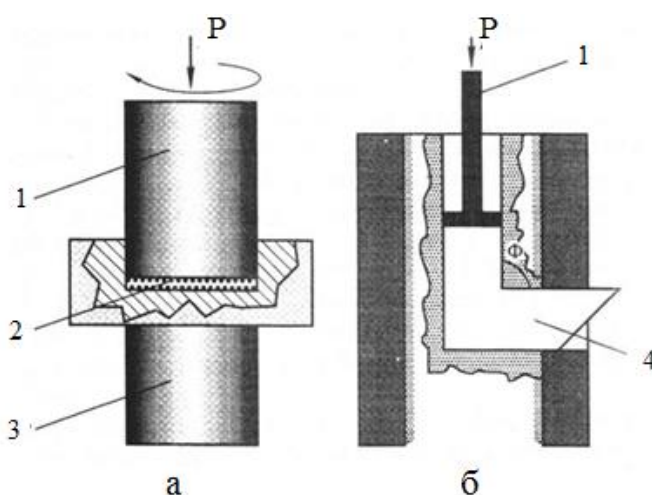


Рис. 6.18. Схема методів інтенсивної пластичної деформації:

- а – метод кручення під високим тиском;
- б – метод рівноканального кутового пресування;
- 1 – пуансон, 2 – зразок, 3 – супорт, 4 – заготівля

Пуансон 1 обертається і сили поверхневого тертя змушують зразок 2 деформуватися зсувом. Деформація при високих тисках та деформація зсувом призводять до формування нерівноважних наноструктур з великокутовими міжзеренними границями. При крученні під високим тиском ступінь деформації зазвичай регулюється числом обертів. Структура матеріалу починає подрібнюватися вже після деформації на півоберта зразка. Утворення ультрадрібнозернистої структури досягається після деформації в кілька обертів зразка. Середній розмір зерен може досягати 100...200 нм (рис 6.19,а) і визначається умовами деформації – тиском, температурою, швидкістю деформації та видом матеріалу, що обробляється. Так, для міді, підданої 2, 3 і 4 обертам, середній розмір зерен склав (162 ± 19) нм, (149 ± 12) нм та (85 ± 8) нм відповідно.

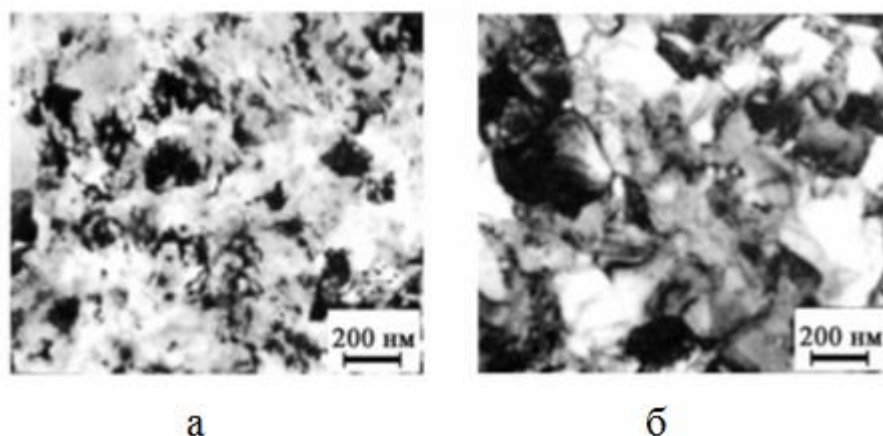


Рис. 6.19. Наноструктури міді, отриманої різними методами:
 а – методом кручення під високим тиском;
 б – методом рівноканального кутового пресування.

Метод рівноканального кутового пресування. В цьому випадку зразок деформується за схемою простого зсуву (рис. 6.18, б). Метод забезпечує отримання деталей більших розмірів – діаметром до 60 мм і довжиною до 200 мм.

Цей метод також ґрунтується на використанні деформації зсувом. Для цього заготівля багаторазово продавлюється в спеціальному пристрої через два канали, що перетинаються, з

однаковими поперечними перерізами. Найчастіше використовується кут між каналами, що дорівнює 90° . Температура процесу в залежності від матеріалу, що обробляється, вибирається кімнатною або дещо підвищеною.

Основною проблемою є збереження цілісності одержуваних зразків для малопластичних матеріалів та матеріалів, що важко деформуються. Метод дозволяє формувати ультрадрібнозерністу структуру з середнім розміром зерен в діапазоні від 200 до 500 нм (рис 6. 19,б).

При проведенні деформування крученням та рівноканальним кутовим пресуванням розмір зерен наноматеріалів становить близько 100 нм. Перевага методу інтенсивної пластичної деформації полягає у можливості отримання безпористих наноматеріалів, причому останні можуть бути досить значних розмірів, маючи на увазі можливість рівноканального кутового пресування.

Схеми інтенсивної пластичної деформації можуть бути використані для пресування металевих порошків. Металеві багат шарові нанокompозити типу Cu-Nb і Cu-Ag виготовляються багатоступінчатою обробкою тиском (холодне волочіння з екструзією, гаряча прокатка або екструзія з наступними операціями холодної прокатки та ін.). Товщина волокон або шарів у нанокompозитах Cu-Nb може становити 10...100 нм.

Існують також інші методи інтенсивної пластичної деформації, наприклад, всебічне кування та спеціальна прокатка.

6.19. Технології плівок і покриттів

Технології обробки поверхні матеріалів є однією з областей науки про матеріали, що найбільше розвивається. Методи, пов'язані зі створенням на поверхні матеріалів, особливо металевих, модифікованих шарів, достатньо вивчені, відпрацьовані та широко застосовуються на практиці. Багато з таких методів або їх удосконалених варіантів можуть розглядатися як методи нанотехнології, так як дозволяють створювати нанорозмірні та/або

наноструктурні шари на поверхні матеріалів, композиційні матеріали з наноконпонентами, а в ряді випадків і наноматеріали у вигляді нано- і мікровиробів.

Ці методи є універсальними щодо складу наноматеріалів, які можуть бути виготовлені практично в безпористому стані в широкому діапазоні розмірів зерен, починаючи від 1...2 нм і більше. Єдине обмеження – це товщина плівок та покриттів – від кількох часток мікрона до сотень мікрон.

Використовуються як фізичні методи осадження (PVD-технології), так і хімічні методи (CVD-технології), а також електроосадження та деякі інші прийоми. Поділ методів осадження на фізичні та хімічні умовний, оскільки, наприклад, багато фізичних прийомів включають хімічні реакції, а хімічні методи стимулюються фізичними впливами.

Всі ці методи об'єднує загальна схема: гази, пари або їх суміші подають у камеру осадження, де знаходиться підкладка, на якій необхідно отримати покриття у вигляді плівки з необхідними властивостями. На шляху до підкладки гази активують різними способами для отримання активних частинок, молекул або радикалів, з яких і утворюється необхідне покриття. Активація може відбуватися з використанням електричних розрядів різних типів, каталітичного впливу на молекули газу, підвищення температури до рівня, необхідного для ініціювання реакції в газовій фазі або на поверхні підкладки.

Дані технології умовно можна поділити на великі групи – технології, засновані на фізичних процесах і технології, засновані на хімічних процесах.

Класифікація наноорієнтованих технологій обробки поверхні показана на рис. 6.20.

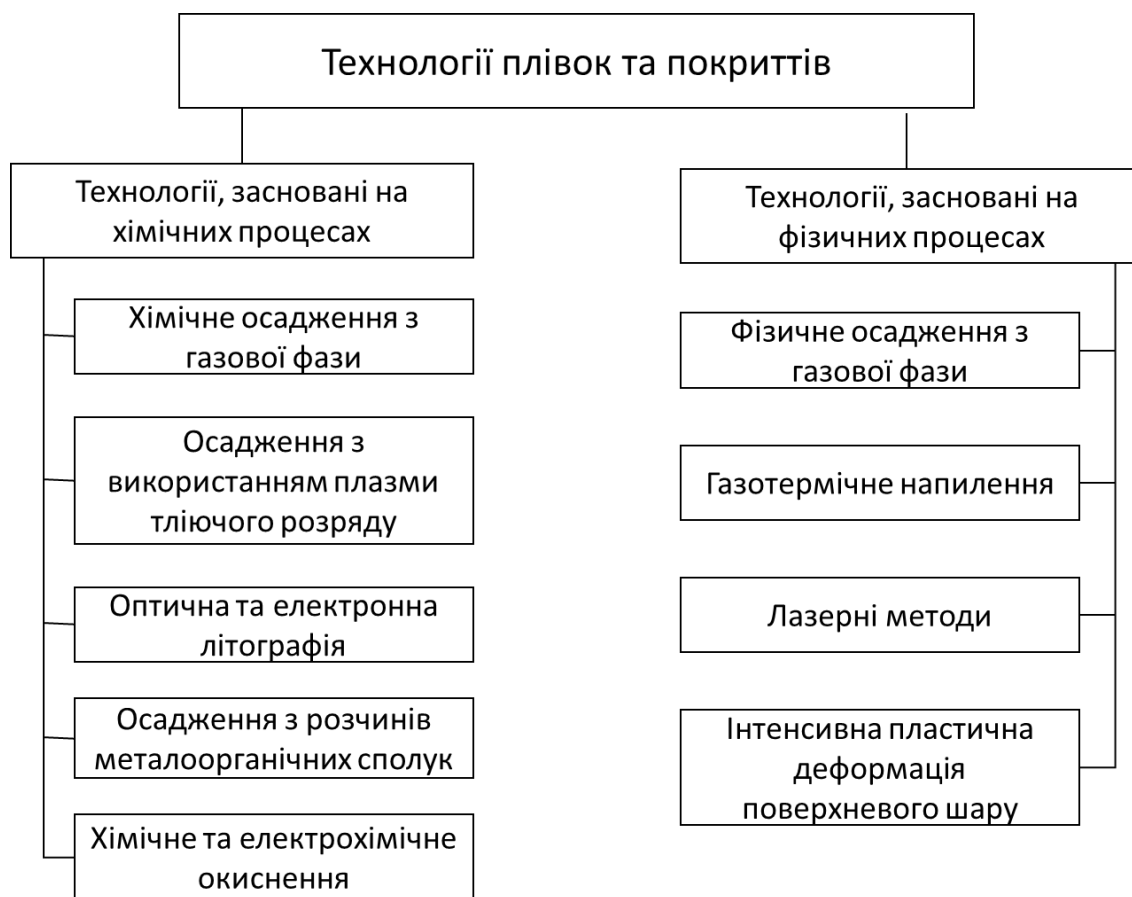


Рис. 6.20. Класифікація наноорієнтованих технологій отримання плівок та покриттів

Серед усіх наноорієнтованих технологій обробки поверхні найбільш перспективними є іонно-вакуумні технології нанесення покриттів (так звані PVD та CVD технології). Отримані такими способами шари відрізняються високою адгезією, а температурний вплив на матеріал основи, як правило, мінімальний.

Розглянемо докладно деякі основні варіанти реалізації наноорієнтованих технологій обробки поверхні.

6.20. Технології, що базуються на хімічних процесах.

6.20.1. Хімічне осадження з газової фази (CVD)

Хімічне осадження з газової фази (Chemical Vapor Deposition – CVD) є одним з найпоширеніших методів формування твердих покриттів на поверхні підкладок або деталей.

Метод заснований на осадженні плівок на поверхню нагрітих деталей зі сполук металів, що перебувають у газоподібному стані.

Суть даного методу полягає в тому, що кінцевий продукт утворюється на підкладці або на будь-якій деталі в результаті взаємодії газоподібних речовин-прекурсорів або піролізу пари речовини-прекурсора. При цьому речовини-прекурсори за нормальних умов можуть являти собою не тільки гази, а й тверді речовини або рідини. В цьому випадку їх возгоняють або випаровують у спеціальній зоні реактора, а потім транспортують до підкладки-мішені за допомогою газу-носія, який може бути як інертним, так і брати участь у синтезі.

Осадження здійснюють у спеціальній камері при зниженому тиску через використання хімічних реакцій відновлення, піролізу, диспропорціонування. У ряді випадків можуть використовуватись реакції взаємодії основного газоподібного реагенту з додатковим.

Найчастіше в якості таких сполук (речовин-прекурсорів) використовують карбоніли, галогени, металоорганічні сполуки.

Наприклад, галогеніди металів відновлюються воднем до металу з утворенням сполуки галогенів з воднем, а карбоніли за допомогою реакції піролізу розкладають на метал та окис вуглецю.

Найбільш оптимальний перебіг хімічних реакцій відбувається найчастіше при температурах від 500 до 1500 °С. Тому деталі, що підлягають обробці, нагрівають до таких температур. Це забезпечує локалізацію хімічної реакції біля поверхні деталей, а також оптимальне протікання процесу, отримання покриттів із заданими властивостями і гарною адгезією. Утворення покриття відбувається шляхом послідовного нашарування матеріалу, що осаджується. Метод забезпечує отримання покриттів товщиною 1...20 мкм зі швидкістю 0,01...0,1 мкм/хв.

Метод можна використовувати для нанесення покриття на внутрішні поверхні трубок та отворів. Крім металевих плівок можна отримувати також плівки з бору, боридів, вуглецю, карбідів, нітридів, оксидів, кремнію та силіцидів.

За його допомогою можна отримувати різні матеріали: кремній, вуглецеве волокно, вуглецеві нанотрубки, оксид кремнію, вольфрам, карбід кремнію, нітрид кремнію, нітрид титану, різні діелектрики, а також синтетичні алмази. Процес CVD часто використовується в індустрії напівпровідників для створення тонких епітаксійних шарів.

Основним недоліком CVD-методу є необхідність нагрівання деталей до високих температур. З одного боку це негативно впливає на механічні властивості та структуру підкладки, а з іншого спричиняє додаткові проблеми при необхідності отримання наноструктурного стану самого покриття.

6.20.2. Молекулярно-променева епітаксія

Молекулярно-променева епітаксія виникла як розвиток методу хімічного осадження плівок у надвисокому вакуумі.

Зазначимо, що тиск залишкових газів нижче 10^{-5} Па (10^{-7} Торр) вважається високим вакуумом, а тиск 10^{-9} Па і нижче відноситься до надвисокого вакууму. Довжина вільного пробігу атомів і молекул (без взаємних зіткнень) в таких умовах досягає десятків метрів.

При молекулярно-променевої епітаксії реагенти вводять у робочу камеру у вигляді молекулярних чи атомних потоків. Ці потоки формуються шляхом випаровування матеріалу всередині замкнутої комірки з дуже малим вихідним отвором. Вона називається ефузійною коміркою або коміркою Кнудсена. Випаровані в ній молекули і атоми, виходячи через отвір комірки в надвисокий вакуум, рухаються без зіткнень (балістично), створюючи, таким чином, спрямовані, добре колімовані потоки частинок.

Для молекулярно-променевої епітаксії зазвичай використовують кілька ефузійних комірок – по одній на кожний матеріал, що конгруентно випаровується (без порушення стехіометрії). Крім комірок для осадження власне матеріалів повинні бути також джерела легуючих домішок. Поряд з випаровуванням

осаджуваного матеріалу всередині ефузійної комірки, молекулярні потоки можуть формуватися за таким же принципом також з парів або газоподібних сполук. Для цього їх вводять у надвисоковакуумну камеру через спеціальні сопла, що підігріваються.

Схема, за якою здійснюється молекулярно-променева епітаксія, показана на рис. 6.20.

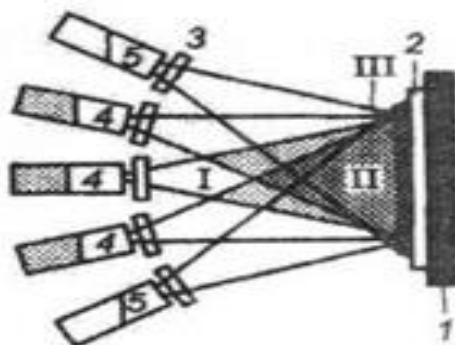


Рис. 6.20 Схема молекулярно-променевої епітаксії:

- 1 – джерело нагрівання підкладки; 2 – зразок; 3 – заслонки; 4 – ефузійні комірки; 5 – комірки для випаровування легуючих елементів;
 I – зона генерації атомних пучків; II – зона змішування пучків;
 III – зона епітаксіального зростання

Основними частинами схеми (крім вже згаданих ефузійних або газових комірок) є тримач зразка з нагрівачем (підкладка, що підігрівається) і система контролю за процесом. Всі ці пристрої розташовані у надвисоковакуумній камері.

Кількість ефузійних комірок дорівнює числу компонент у кожному шарі. Концентрація елементів у шарі, що зростає, визначається інтенсивністю пучків, яка задається температурою в комірках. Склад можна змінювати після завершення формування кожного шару. За допомогою заслонок 3 можна включати та вимикати будь-який атомарний потік, створюючи різкий профіль зміни складу у гетеропереході.

Конденсація атомів і молекул на нагрітій підкладці у необхідних стехіометричних співвідношеннях є досить складним

завданням. Однак проведення осадження у надвисокому вакуумі дозволяє використовувати сучасні методи іонного та електронного дослідження твердого тіла безпосередньо в процесі осадження або відразу після його завершення.

Для цих цілей в систему контролю включають: Оже-електронну спектроскопію, дифракцію низькоенергетичних електронів, дифракцію відбитих високоенергетичних електронів, спектроскопію збудженої рентгенівським або ультрафіолетовим випромінюванням фотоемісії, вторинну іонну мас-спектрометрію. Проведення аналізу осадженої плівки проводять у робочій камері, тобто в тому місці, де виготовлений зразок.

Молекулярно-променева епітаксія широко застосовується для формування високоякісних надграток.

Слід зазначити, що для цих цілей підходить і більш продуктивний метод – хімічне осадження з металоорганічних сполук із газової фази. Проте за ступенем дефектності, концентрації неконтрольованих домішок та різкості міжфазних границь цей метод поступається молекулярно-променевому осадженню.

Як і у випадку хімічного осадження з газової фази, молекулярно-променева епітаксія забезпечує за певних умов осадження формування і суцільних нанорозмірних плівок, і квантових шнурів, і квантових точок.

Переваги технології молекулярно-променевої епітаксії:

1. Можливість формування атомно-гладких границь шарів, що принципово важливо для наногетероструктурних приладів.

2. Отримання заданої кількості завершених шарів, починаючи з одного моношару, що важливо для структур із квантовими ямами.

3. Можливість отримання різких стрибків концентрації компонентів у шарах.

4. Можливість створення структур зі складним розподілом концентрації основних та домішкових елементів.

5. Наявність надвисокого вакууму в робочій камері виключає високий рівень забруднення підкладки та шарів, що зростають.

6. Низька температура процесу, що зменшує дифузію домішки з підкладки та автолегування, а також мінімізує дифузію на границі між шарами. Це дозволяє отримати якісні тонкі шари.

7. Висока точність керування рівнем легування. Легування при використанні даного методу є безінерційним (на відміну від епітаксії з газової фази), що дозволяє отримувати складні профілі легування.

8. Можливість контролю та корекції зростання безпосередньо в ході процесу, діагностика зростання, точний контроль температури підкладки та комірок, комп'ютерне управління параметрами процесу.

Недоліки технології молекулярно-променевої епітаксії:

Більш дорога порівняно з газофазною епітаксією з металоорганічних сполук, яка реалізується за високих температур і призводить до помітної дифузії атомів та розмивання границь шарів.

Технологія молекулярно-променевої епітаксії є головною при отриманні напівпровідникових наногетероструктур та високоякісних тонких плівок на основі напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, Si, Ge та ін.

6.20.3. Осадження з використанням плазми тліючого розряду

Процес хімічного осадження з газової фази можна проводити з використанням плазми тліючого розряду.

Існують два різновиди даного методу.

У першому різновиді – реактивному розпиленні – матеріал мішені у вигляді іонів взаємодіє в плазмі тліючого розряду з іонами активного газового середовища. На поверхню деталей осаджується покриття у вигляді сполуки. Типовим прикладом може бути отримання покриття з нітриду титану, коли у плазмі тліючого розряду відбувається взаємодія іонів титану і азоту.

Другий різновид часто називається «іонно-активоване хімічне осадження з парової фази». В цьому випадку використовуються аналогічні CVD-методу хімічні реакції, але через їх активацію

плазмою тліючого розряду необхідні для їх протікання температури знижуються до 200...300 °С. Такий підхід дозволяє подолати основний зазначений вище недолік CVD-методу. Однак при цьому практично неможливе одержання покриттів з дуже високою чистотою хімічного складу, оскільки через недостатню десорбцію при низькій температурі підкладки в покриття, що формується, можуть проникати домішки реакційних газів.

6.21. Технології, що базуються на фізичних процесах

6.21.1. Методи фізичного осадження з газової фази

Існує велика різноманітність методів, заснованих на фізичних процесах, що відбуваються на поверхні підкладки або деталі. Серед них можна виділити групу методів фізичного напылення з газової фази PVD (Physical Vapour Deposition). Ця група методів об'єднана загальною схемою нанесення покриття та використанням вакууму (рис. 6.21).

Спочатку матеріал для покриття переводиться з конденсованого стану в стан пари, потім здійснюється транспортування його до підкладки або виробу, на яке наноситься покриття. Там відбувається осадження матеріалу покриття з парової фази та формування покриття. Використання вакууму полегшує переведення матеріалу в парову фазу.

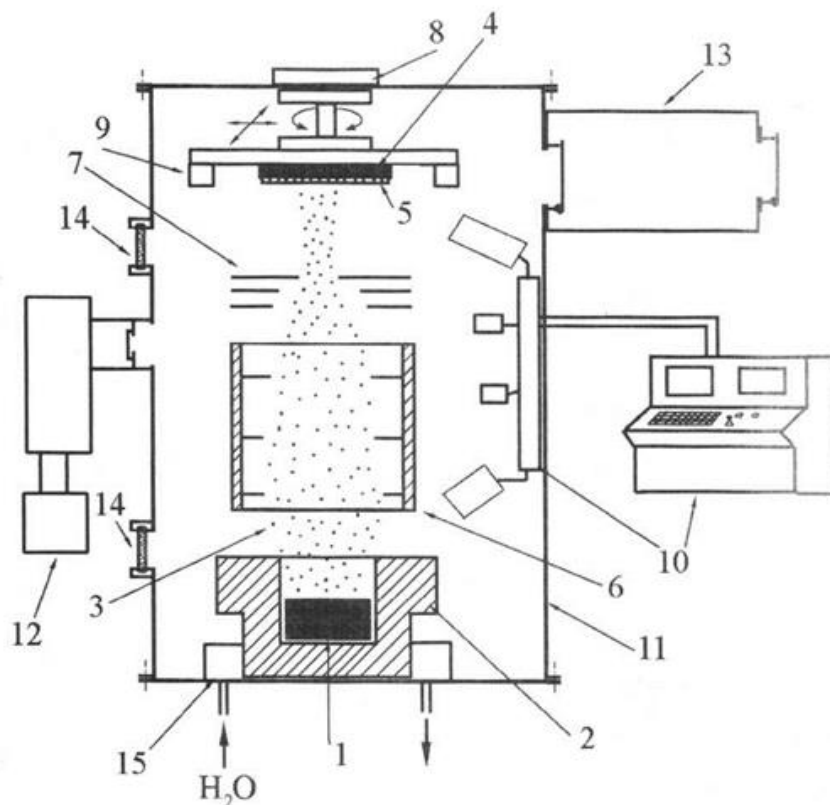


Рис. 6.21. Типова схема установки для нанесення покриття PVD-методом:

1 – матеріал для покриття, 2 – система переведення матеріалу в парову фазу, 3 – потік випаровуваної речовини, 4 – підкладка, 5 – покриття, що формується, 6 – система транспортування матеріалу покриття в паровій фазі до підкладки, 7 – система фокусування (і/або сканування) потоку речовини, що осаджується на підкладку, 8 – система закріплення підкладки та її контрольованого переміщення, 9 – система регулювання температури нагрівання підкладки, 10 – система управління та контролю технологічними параметрами (температура підкладки, швидкість переведення матеріалу в парову фазу, тиск в камері, швидкість осадження покриття, товщина покриття тощо), 11 – вакуумна камера, 12 – система створення та підтримки високого вакууму (система вакуумних засувки, форвакуумних та високовакуумних насосів, азотна пастка тощо), 13 – шлюзова камера та система подачі та зміни підкладок, 14 – оглядові контрольні вікна, 15 – система охолодження.

Широке поширення PVD-методів зумовлено такими причинами, як:

- можливість отримання дуже рівномірних поверхневих шарів товщиною від < 1 нм до 200 мкм з дуже гарною відтворюваністю властивостей;
- розмір поверхні, що покривається, може бути обмеженим, а в ряді випадків (магнетронне напилення) може становити смуги практично необмеженої довжини;
- можливість селективного нанесення на вибрані ділянки;
- майже необмежений вибір матеріалів підкладки (теоретично матеріал підкладки може бути будь-яким);
- достатня гнучкість до вимог щодо температури підкладки;
- широкий вибір матеріалів для поверхневих шарів (метали, сплави, хімічні сполуки);
- можливість отримання багатошарових покриттів із шарами різної товщини та з різних матеріалів;
- зміна складу, структури та властивостей шарів шляхом варіювання технологічними параметрами нанесення;
- можливість виконання вимог щодо високої чистоти матеріалу покриття;
- мінімальне забруднення навколишнього середовища.

До недоліків цієї групи методів можна віднести: складність та велику вартість технологічного та контрольного обладнання; необхідність дуже високої кваліфікації обслуговуючого персоналу; порівняно низьку продуктивність; складність розробки технологічного режиму для конкретного випадку отримання покриття, особливо для отримання покриттів із сполук при дотриманні високої точності хімічного складу; необхідність спеціальної підготовки поверхонь, що покриваються.

Класифікація способів отримання покриття всередині методу визначається різними поєднаннями способів випаровування, транспортування та осадження.

До цієї групи відносять термовакuumне випаровування, іонно-плазмове розпилення, іонну імплантацію, обробку лазерним випромінюванням.

6.21.2. Газотермічне напилення

Газотермічне напилення дійснюють у вакуумі при тиску порядку $10^{-3} \dots 10^{-5}$ Па ($10^{-5} \dots 10^{-7}$ мм.рт.ст.). За такого тиску довжина вільного пробігу атомів чи молекул становить близько кількох метрів. Отримана в результаті нагрівання парова фаза речовини, що напилюється, вільно осаджується на підкладку, що має температуру набагато нижчу, ніж температура газової фази.

Залежно від джерела нагрівання набули поширення такі варіанти методу: електротермічний нагрів (пряме пропускання електричного струму через зразок у вигляді спіралі або нагрівання речовини в тиглі), нагрівання за допомогою високочастотного індуктора (ВЧ-індуктора), випаровування через електродуговий розряд, нагрівання електронним або лазерним променем (рис. 6.22).

Більшість із цих методів розрахована на випаровування металевих матеріалів. Нагрів у тиглі та використання лазерного випромінювання дозволяють випаровувати широку гаму матеріалів.

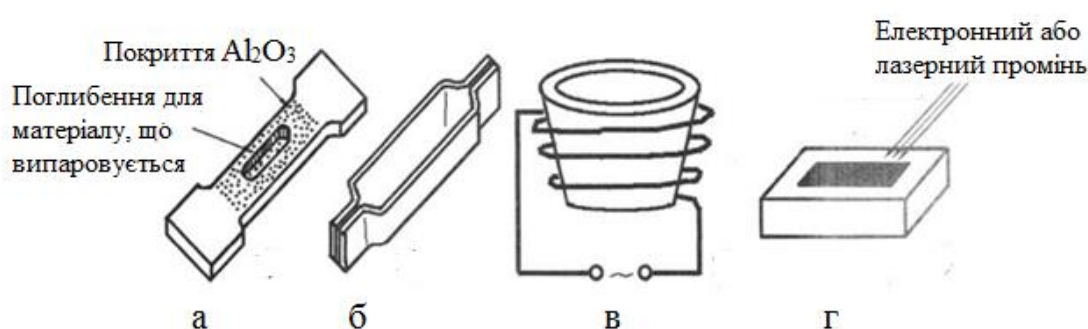


Рис. 6.22. Деякі варіанти методу термічного випаровування:
 а – випарник з металевого листа із захисним покриттям; б – металевий випарник у вигляді човника; в – керамічний тигель із зовнішнім нагрівальним елементом; г – випаровування лазерним або електронним променем.

Нагрів у тиглі можна використовувати для випаровування матеріалів із відносно невисокою температурою випаровування, яка визначається температурною та хімічною стійкістю матеріалу тигля. В якості матеріалу тигля використовують графіт, оксид алюмінію, нітрид бору, молібден та ін.

Так тиглі з графіту забезпечують температуру процесу до 1400 °С, з Al_2O_3 – до 1600 °С, з $\text{BN}+\text{TiB}_2$ – до 1750 °С, з фольги Mo і Ta із захисним покриттям – до 1850 °С, з ThO_2 та ZrO_2 – до 2100 °С.

Важливою умовою вибору матеріалу для тигля є відсутність хімічної взаємодії між ним і речовиною, що випаровується, при високих температурах.

6.21.3. Електронно-променеве випаровування

Для забезпечення кращих умов випаровування та подолання низки інших недоліків випаровування з тиглів використовується **електронно-променеве випаровування**.

У цьому випадку електропровідний матеріал, що випаровується, поміщають у водоохолоджуваний тигель і нагрівають електронним променем. Пляма фокусування електронного променя на поверхні матеріалу може досягати 1 мм, тому зона розплавлення буде значно меншою, ніж об'єм всього матеріалу і, отже, не буде контактувати з тиглем.

Недоліком електронно-променевого випаровування, як і випадку випаровування з тиглів, є складність випаровування матеріалу, який складається з компонентів з різними пружностями парів при одній температурі, що ускладнює отримання покриттів з металевих сплавів заданого складу.

Використання лазерного випромінювання (імпульсного або неперервного) дозволяє уникнути більшості температурних та хімічних обмежень і усуває потребу в тиглях. Практично миттєве випаровування речовини дозволяє зберегти співвідношення хімічних компонентів в плівці, що осаджується, таким же, як і у вихідного матеріалу.

Використання вакууму призводить до того, що в ряді випадків температура, при якій досягається максимальна швидкість випаровування, що забезпечує бажану продуктивність процесу, отримується нижче температури плавлення речовини, що випаровується. Для оцінки робочих температур нагріву зазвичай використовують температуру, що забезпечує значення тиску парів матеріалу, що випаровується, не нижче 1 Па (10^{-2} мм.рт.ст.).

Для більшості матеріалів робочі температури випаровування знаходяться в межах 1100...2600 °С. Швидкість осадження покриттів може становити від кількох ангстрем до кількох мікрон на секунду (наприклад, для W – до 5 мкм/с, для Al – до 40 мкм/с). Для поліпшення адгезії або для створення певної структури покриття, що осаджується, в ряді випадків застосовується підігрів підкладки.

Для створення покриттів із сплавів та хімічних сполук потрібно проводити випаровування кожної компоненти з окремого джерела. Це пов'язано з тим, що при випаровуванні складної речовини її компоненти можуть мати значення тиску парів, які сильно різняться. В цьому випадку склад парової фази і, як наслідок, склад покриття відрізнятиметься від складу речовини, що випаровується. Крім того, випаровування сполук часто супроводжується процесами дисоціації та/або асоціації, що також перешкоджає отриманню заданого складу покриття.

До переваг методу термовакуумного випаровування належать відносна простота обладнання і контролю процесу, а до недоліків – низька адгезія покриття внаслідок малої енергії атомів або молекул, що осаджуються на підкладку, і висока чутливість до наявності на поверхні підкладки сторонніх плівок і забруднень. Вплив цих недоліків можна дещо знизити за рахунок використання спеціальних методів підготовки поверхні (ультразвукове, хімічне чи електрохімічне очищення, іонне травлення).

6.22. Іонно-плазмове розпилення. Катодне та магнетронне розпилення

Даний метод заснований на використанні плазми тліючого розряду у вакуумі при тиску порядку $1 \dots 0,1$ Па ($10^{-2} \dots 10^{-3}$ мм. рт. ст.).

Іонно-плазмове розпилення має два різновиди: катодне та магнетронне розпилення.

Найбільш простим є катодне розпилення.

Найпростіший варіант цього методу – двоелектродний (рис. 6.23).

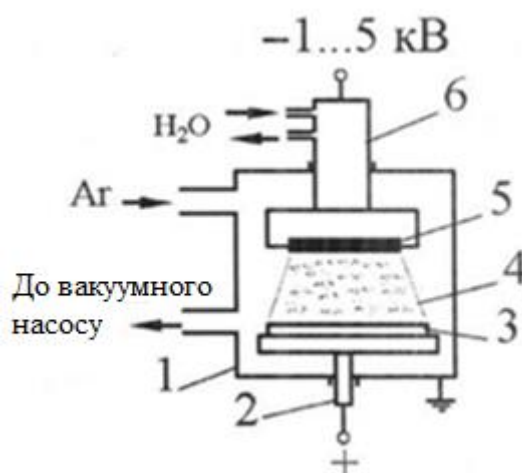


Рис. 6.23. Двоелектродна схема катодного розпилення:
1– вакуумна камера, 2– тримач підкладки (у двоелектродному методі також є анодом), 3– підкладка, 4– зона плазми тліючого розряду, 5– мішень (матеріал, що розпорошується) 6 – основний катод

Перед початком процесу з метою видалення реактивних газів у вакуумній камері зазвичай створюють вакуум до 10^{-2} - 10^{-3} Па, після чого подають у камеру інертний газ (зазвичай аргон) і доводять тиск до робочих значень порядку $1 \dots 10$ Па. Між катодом – мішенню з матеріалу, що напиляється, – і анодом, на якому закріплена підкладка, прикладається постійна напруга $1 \dots 5$ кВ. Таке значення напруги перевищує потенціал іонізації та напругу пробую, тому з катода емітується достатня кількість вторинних електронів. Ці

електрони, рухаючись від катода до анода, стикаються з атомами газу та іонізують їх.

В результаті виникає тліючий розряд. Іони інертного газу бомбардують мішень-катод і вибивають з неї атоми покриття. Останні осідають на розташовану поблизу підкладку. Для того, щоб забезпечити достатню ймовірність досягнення мішені іонами з високими значеннями енергії (і, отже, забезпечити достатню продуктивність процесу розпилення) анод і катод повинні бути розташовані достатньо близько. Швидкість осадження при цьому відносно низька – на рівні 0,1 мкм/хв.

Різновидом катодного розпилення є **високочастотне розпилення**. Загальна схема в цілому аналогічна до двоелектродної схеми, тільки замість постійної напруги між анодом і катодом-мішенню прикладається високочастотна напруга амплітудою 0,3...2 кВ та частотою понад 10 МГц. Даний спосіб дозволяє розпиляти мішені як з електропровідного, так і діелектричного матеріалу, причому ефективність розпилення вища, ніж у двоелектродної схеми, що використовує постійну напругу.

Катодне розпилення використовують, в основному, для одержання шарів з металевих матеріалів.

В методі **магнетронного розпилення** для формування газорозрядної плазми використовуються взаємно перпендикулярні електричне та магнітне поля. Це дозволяє значно знизити тиск робочого газу в камері та локалізувати плазму поблизу мішені. Через це швидкість розпилення мішені значно підвищується. Метод магнетронного розпилення дозволяє забезпечити швидкість осадження до 1...2 мкм/хв та зменшити температуру підкладки до 100...200 °С, що розширює можливості отримання наноструктурних плівок із невеликим розміром зерен та аморфних плівок. Проте швидкості наплення у кілька разів нижчі, ніж у випадку дугових методів.

На рис. 6.24 показана схема магнетронного розпилення з мішенню прямокутної форми, на поверхні якої в районі виходу і входу магнітних силових ліній виникає «доріжка розпилення».

Підкладки, на які здійснюється напилення, (на схемі не показані) розташовані над мішенню і для досягнення рівномірності плівок за складом та структурою піддаються обертанню.

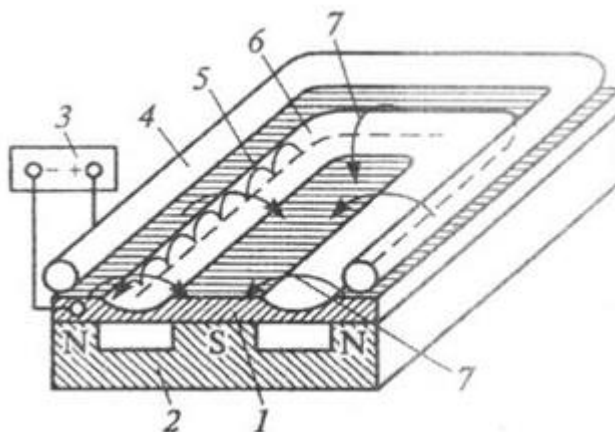


Рис. 6.24. Схема установки магнетронного розпилення:

1 – катод-мішень; 2 – постійний магніт; 3 – джерело живлення; 4 – анод; 5 – траєкторії руху електронів; 6 – зона (доріжка) розпилення; 7 – силові лінії напруженості магнітного поля

Магнетронне напилення є надзвичайно універсальним, його можна застосовувати не тільки для металевих, але і для неметалевих мішеней (і, отже, для отримання відповідних плівок).

Іонно-плазмова обробка поверхні, включаючи імплантацію, використовується стосовно найрізноманітніших матеріалів (металів, сплавів, напівпровідників, полімерів та ін.) для створення поверхневих сегрегацій і нанорельєфу, що корисно для багатьох практичних застосунків.

6.23. Іонно-променеві методи

Дана група методів набула розвитку відносно недавно і заснована на використанні концентрованих потоків іонів.

Іонно-променева технологія з повним правом відноситься до так званих «високих технологій» і є результатом

міждисциплінарного підходу до досягнень різних галузей науки і техніки.

При іонно-променевої обробці вибивання атомів мішені відбувається за рахунок бомбардування її поверхні іонними пучками.

Іонно-променево розпилення фактично є значно удосконаленим варіантом методів катодного і магнетронного розпилення. Головна відмінність методу полягає в тому, що іони інертного газу подаються до матеріалу мішені, що розпиляється, з окремо розташованого незалежного іонного джерела у вигляді концентрованого потоку з енергією 1...10 кеВ.

На рис. 6.25 наведено схему іонно-променевого розпилення.

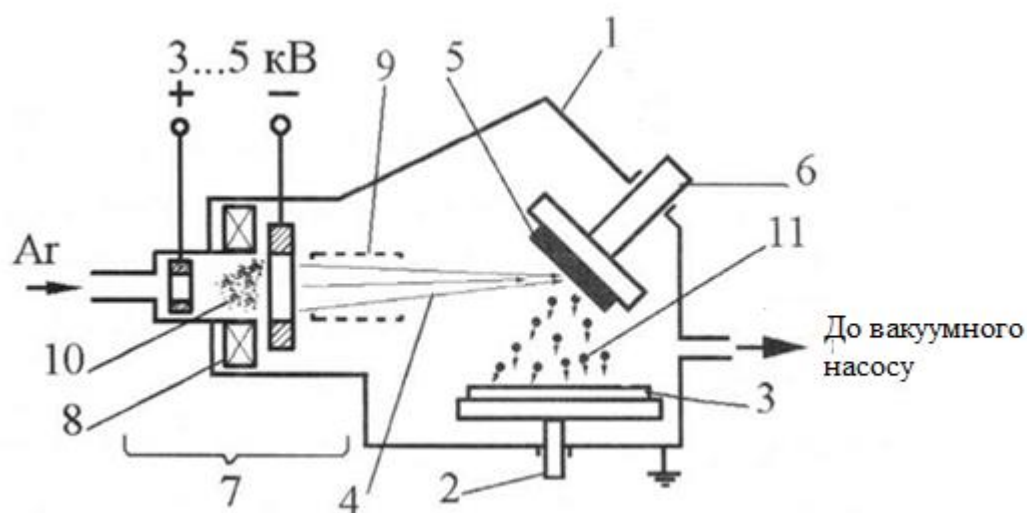


Рис. 6.25. Схема іонно-променевого розпилення:

- 1 – вакуумна камера, 2 – тримач підкладки, 3 – підкладка, 4 – концентрований потік іонів, 5 – матеріал, що розпилюється, 6 – тримач мішені, 7 – іонно-променеве джерело, 8 – магнітна система концентрації плазми тліючого розряду, 9 – пристрій фокусування іонного променя, 10 – зона концентрації плазми тліючого розряду, 11 – потік частинок матеріалу, що осаджується на підкладку

Металеві іони утворюються при бомбардуванні металевої мішені 5 іонами інертних газів або азоту з джерела 7. Процес здійснюють у вакуумі $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па. Оскільки утворення іонного

променя не пов'язане з матеріалом, що розпилюється, то можлива реалізація розпилення як металевих, так і діелектричних матеріалів (при використанні пристрою, що компенсує накопичення позитивного потенціалу на поверхні мішені).

Матеріал мішені, що розпорошується іонами, може також іонізуватися і додатково прискорюватися при прикладанні до підкладки додаткового потенціалу зміщення. Концентрація плазми розряду всередині джерела іонів дозволяє уникнути сильного розігріву матеріалу підкладки.

Недоліком методом іонно-променевого розпилення є складність точного дотримання хімічного складу покриття, що осаджується. Це пов'язано з тим, що при зіткненні іонів з поверхнею мішені, в ній відбувається цілий комплекс складних процесів (в т. ч. переважне розпилення, перемішування, радіаційно-стимульовані дифузія і сегрегація, адсорбція тощо), які можуть змінювати хімічний склад верхнього шару мішені та матеріалу, що розпиляється. Метод іонно-променевого розпилення знайшов застосування, зокрема для отримання багатошарових шаруватих структур для наноелектроніки з товщиною шарів 1...10 нм.

6.24. Іонне осадження

Даний метод є подальшим розвитком методу термічного напилення.

Сутність методу полягає в наступному.

Частина газової фази матеріалу, що одержується за допомогою термічного випаровування, іонізується і переходить у стан плазми за рахунок збудження тліючого розряду між випарником і підкладкою (рис. 6.26).

Заряджені частинки під впливом електромагнітного поля прискорюються і з достатньо високою енергією (зазвичай 0,5...1,2 кеВ) підлітають до підкладки. В результаті між частинками матеріалу і підкладкою створюється більш міцне з'єднання, а покриття, що формується, має хорошу адгезію і високу щільність.

Процес здійснюють при залишковому тиску $0,1 \dots 1$ Па, що забезпечує збереження швидкості підльоту до підкладки іонізованих частинок при можливому їх переході в стан, що не іонізується.

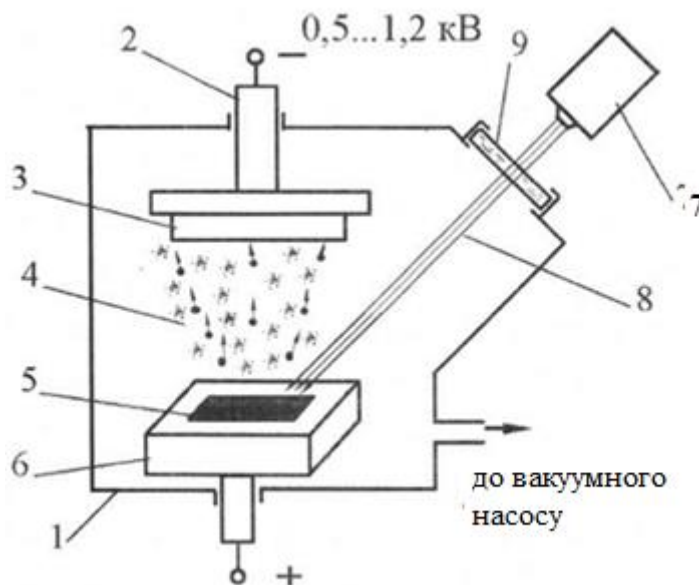


Рис. 6.26. Схема методу іонного напилення:

1 – вакуумна камера, 2 – тримач підкладки - катод, 3 – підкладка, 4 – зона плазми тліючого розряду, 5 – випаровуваний матеріал, 6 – випарник - анод, 7 – лазер та пристрої фокусування та управління лазерним променем, 8 – лазерне випромінювання, 9 – прозоре для лазерного випромінювання вікно.

В якості сировини використовуються різні оксидні ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ та інші) та карбідні ($\text{WC} - \text{Co}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{Ni}$ та інші) композиційні нанопорошки. Перед напиленням вихідні порошки обробляють у високоенергетичних подрібнювальних агрегатах, а потім для поліпшення сипкості піддають агломерації (змішування з пластифікатором та обкатка). В результаті одержують округлі частинки розміром $10 \dots 50$ мкм.

Остання операція забезпечує достатню швидкість надходження агломерованих частинок у плазмовий струмінь. Температура струменя досить висока (приблизно 3000 К і вище), але високі швидкості газового потоку (близько 2000 м/с) призводять до

короткочасного перебування наноструктурних частинок у високотемпературному інтервалі. Розмір нанокристалітів зазвичай збільшується від 30...40 нм до 200 нм, але показники твердості та зносостійкості таких покриттів перевищують аналогічні показники для звичайних покриттів в 1,3...2 рази.

До переваг методу належать також порівняно низька температура нагрівання підкладки та простота реалізації. Однак ефект розсіювання та одночасне осадження іонізованих та неіонізованих частинок не завжди дозволяють забезпечити хорошу рівномірність та однорідність покриттів. Підкладка має бути електропровідною. Для випаровування матеріалу може застосовуватися будь-який метод термічного випаровування, проте найбільш перспективним вважається використання лазерного випромінювання. В останньому випадку досить легко можна реалізувати одержання покриттів, що складаються з кількох наночарів різних матеріалів.

6.25. Іонна імплантація

Метод ґрунтується на проникненні іонів високих енергій у поверхневий шар матеріалу мішені. Процес проводять у вакуумі близько $10^{-4} \dots 10^{-3}$ Па за допомогою іонно-променевих прискорювачів (імплантерів).

Установка (рис. 6.27) містить одне або декілька іонних джерел, в яких відбувається переведення матеріалу в іонізований стан плазми. Іони можуть створюватися електродуговим методом, методами термічного випаровування (у тому числі лазерного випаровування), поєднаними з тліючим розрядом тощо. Іони, що утворилися, надходять у систему аналізу та сепарації, де від основного пучка відокремлюються іони небажаних домішок. Після сепарації пучок іонів за допомогою фокусуючих лінз концентрується в промінь, який потрапляє в прискорювач, де іони розганяються до високих енергій в електричному полі. Для подальшої стабілізації іонного променя та здійснення його

сканування служить система електричних лінз та відхиляючих пластин.

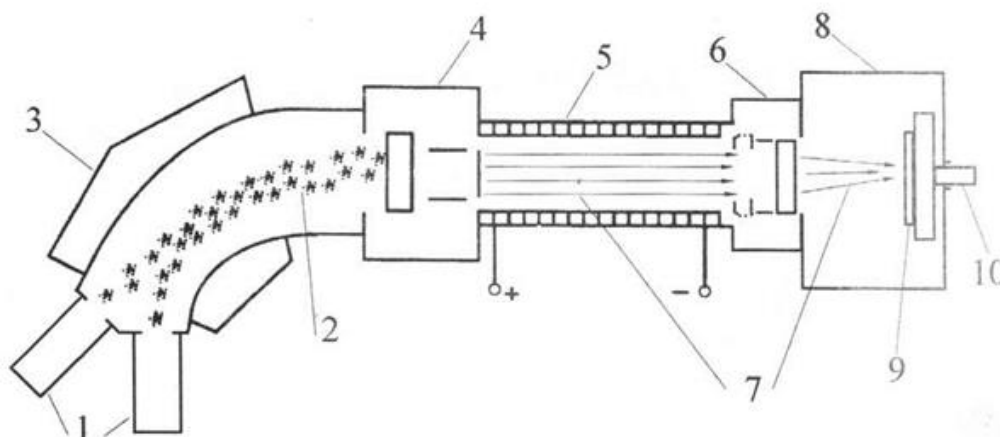


Рис. 6.27. Схема методу іонної імплантації:

1 – джерела іонів, 2 – потік іонів, 3 – система аналізу та сепарації іонів, 4 – система фокусування, 5 – прискорювач іонів, 6 – система стабілізації та сканування іонного променя, 7 – іонний промінь, 8 – вакуумна камера, 9 – модифікований матеріал, 10 – тримач зразків (матеріалу, що модифікується)

Потрапляючи на матеріал, що модифікується, іони заглиблюються в нього на глибину 5...500 нм залежно від їх енергії. Умовно виділяють низькоенергетичну іонну імплантацію з енергією іонів 2...10 кеВ та високоенергетичну імплантацію з енергією іонів 10...400 кеВ.

Залежно від конструкції імплантера діаметр плями іонного променя на поверхні оброблюваного матеріалу може становити від 10 до 200 мм, а значення середнього струму в іонному пучку може перебувати в діапазоні від 1 до 20 мА. Значення дози іонного опромінення зазвичай становить $10^{14} \dots 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

При взаємодії бомбардуючих іонів з поверхневими шарами матеріалу відбувається цілий комплекс складних процесів. Крім власне імплантації (проникнення) іонів у поверхневий шар матеріалу відбуваються, зокрема такі процеси, як розпилення поверхні, розвиток каскадів зіткнень з утворенням радіаційних дефектів, каскадне (балістичне) перемішування атомів матеріалу в

поверхневому шарі, радіаційно-стимульована дифузія, утворення метастабільних фаз, радіаційно-стимульована сегрегація (перерозподіл атомів матеріалу в поверхневому шарі) та інші. Співвідношення між цими процесами залежить від типу імплантованих іонів, матеріалу, що модифікується, і технологічного режиму обробки.

Основними перевагами іонної імплантації як методу створення модифікованих поверхневих наночарів є:

- можливість отримувати практично будь-які поєднання матеріалів у поверхневому наночарі;
- можливість отримувати такі сплави, які неможливі у звичайних умовах через термодинамічні обмеження, тобто незалежність від границь розчинності компонентів у твердій фазі;
- низькі температури модифікованого матеріалу та відсутність помітних змін розмірів, структури та властивостей основного матеріалу;
- відсутність проблеми адгезії;
- контрольованість глибини обробки;
- хороша відтворюваність та стабільність процесу;
- висока чистота процесу у вакуумі;
- можливість за рахунок високоточного сканування іонного променя по поверхні створювати складні поверхневі наноструктури;
- можливість одночасної або послідовної імплантації іонів різних матеріалів.

До недоліків методу відносяться: можливість обробки поверхонь матеріалів тільки в зоні прямої дії іонного променя, мала глибина проникнення іонів у матеріал (особливо при низьких енергіях), наявність процесів розпилення поверхні, висока вартість та складність обладнання та обробки, недостатня вивченість та труднощі контролю усього комплексу процесів, що відбуваються під час іонної імплантації.

6.26. Лазерні методи

Лазерна група методів ґрунтується на обробці поверхні лазерним випромінюванням. Наноструктурний стан при цих методах досягається в тонких поверхневих шарах металевих матеріалів або виробів, отриманих за традиційними технологіями, шляхом взаємодії речовини з лазерним випромінюванням високої густини.

Використовується імпульсне лазерне випромінювання з густиною енергії $10^3 \dots 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ та часом імпульсу $10^{-2} \dots 10^{-9} \text{ с}$. В ряді випадків застосовується і неперервне випромінювання CO_2 -лазерів з густиною енергії $10^5 \dots 10^7 \text{ Вт/см}^2$ зі швидкостями сканування променя, що забезпечують час взаємодії матеріалу з випромінюванням $10^{-3} \dots 10^{-8} \text{ с}$.

Під дією лазерного опромінення поверхневий шар матеріалу товщиною $0,1 \dots 100 \text{ мкм}$ дуже швидко розплавляється і потім твердне зі швидкостями охолодження $10^4 \dots 10^8 \text{ К/с}$. При цьому основна маса металевого матеріалу внаслідок короткочасності термічного впливу не нагрівається і забезпечує високу швидкість тепловідведення. Високі швидкості охолодження дозволяють досягати одержання нанокристалічної або навіть аморфної структури. В останньому випадку нанокристалічний стан одержують за допомогою проведення додаткової контрольованої кристалізації при термообробці.

Лазерне легування або лазерна імплантація пов'язана з додатковим введенням в поверхневий шар, що оплавляється, легуючих речовин. Таке введення може здійснюватися як за рахунок попереднього нанесення тонкої плівки легуючої речовини на поверхню оброблюваного матеріалу, так і за рахунок інжекції частинок порошку (у тому числі наночастинок) в струмені газу в зону впливу лазерного випромінювання.

При цьому легування може переслідувати дві основні цілі:

1. утворення на поверхні модифікованого шару з хімічним складом і, отже, властивостями, що відрізняються від властивостей основного металу;

2. полегшення формування наноструктурного або аморфного стану при затвердінні розплавленого поверхневого шару.

6.27. Нанолітографія

Літографія – дослівно з грецької перекладається як «малюю на камені».

Літографія – це спосіб плоского друку, при якому для виготовлення форми використовують літографський камінь з нанесеним на нього малюнком.

Літографією в мікроелектроніці називають різні методи мікрогравірування діелектричних, металевих та напівпровідникових шарів, що використовуються при виготовленні інтегральних мікросхем. Мінімальні розміри елементів інтегральних мікросхем визначаються переважно літографічними процесами. Ця область технології постійно розвивається, щоб відповідати зростаючим вимогам мікро- та наноелектроніки.

Основним методом в технології інтегральних мікросхем на даний час є фотолітографія – фотохімічний метод мікрогравірування.

Сутність фотолітографії полягає у наступному. Зображення фотошаблону (маски) проектується на поверхню фоторезиста за допомогою спеціальної оптичної системи (рис. 6.28).

Роздільна здатність методу фотолітографії визначається числом ліній N однакової ширини, розділених проміжками тієї ж ширини, яку можна отримати на 1 мм поверхні резиста.

Фотолітографія має фізичну межу роздільної здатності, яка визначається дифракційним критерієм Релея (зображення двох близько розташованих точок видно окремо) і довжиною хвилі оптичного випромінювання λ та становить ~ 120 нм.

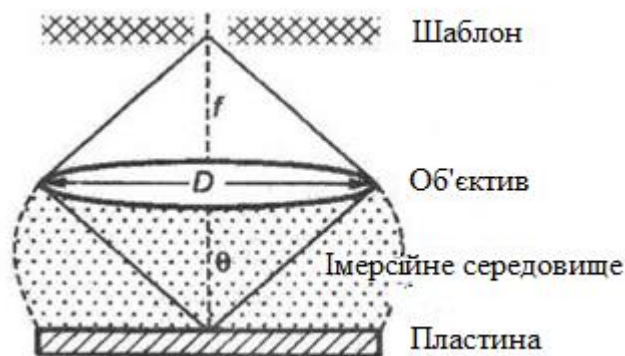


Рис. 6.28. Взаємне розташування елементів проекційної системи фотолітографії

Вакуумне ультрафіолетове випромінювання ($\lambda = 10 \dots 50$ нм) використовується для виготовлення мікропроцесорних інтегральних мікросхем надвисокого рівня інтеграції до $10^8 \dots 10^{10}$ елементів на кристалі і забезпечує роздільну здатність ~ 20 нм.

Крім оптичної літографії, залежно від джерела випромінювання, використовуються рентгенолітографія, електронолітографія та іонолітографія. Це лучові та пучкові методи літографії.

Рентгенолітографія дозволяє досягати роздільної здатності до 15 нм при використанні джерела випромінювання з довжиною хвилі 1 нм.

Електронно-променева літографія для побудови рисунка використовує пучок електронів. Це повільний послідовний процес на відміну від фотолітографії, в якій рисунок наноситься відразу на всю поверхню.

Нанолітографія (літографія на нанометровому масштабі) називається нанесення на підкладку малюнка, один з розмірів якого лежить в нанодіапазоні до 100 нм.

Нанолітографією (літографія на нанометровому масштабі) називається нанесення на підкладку рисунка, один з розмірів якого знаходиться в нанодіапазоні до 100 нм.

У нанометровому діапазоні розмірів використовують два основні технологічні підходи.

Перший бере свій початок від мікроелектронної технології та заснований на оптичній, рентгенівській та електронно-променевої літографії. Зменшення довжини хвилі світла при експонуванні фоторезиста (а також використання рентгенівського випромінювання та електронних потоків) забезпечує створення рисунків з розміром елементів, менше 100 нм.

Другий підхід є типово нанотехнологічним, оскільки заснований на використанні скануючого зонда – інструменту, який забезпечує найвищу роздільну здатність і дозволяє маніпулювати навіть окремими атомами.

6.28. Електронно – променева літографія

Електронно-променева літографія – метод виготовлення субмікронних та нанорозмірних топологічних елементів шляхом експонування електрично чутливих поверхонь електронним променем. Метод подібний до фотолітографії, але використовує електрони замість фотонів. Оскільки довжина хвилі електрона набагато менша, ніж у фотона, дифракція не обмежує роздільну здатність.

Електронний пучок сканує поверхню електронного резиста, повторюючи шаблон, закладений у керуючий комп'ютер, і дозволяючи досягати роздільної здатності 1 нм завдяки більш короткій довжині хвилі електронів порівняно з оптичним випромінюванням.

Електронна літографія використовується для створення масок для фотолітографії, у виробництві індивідуальних компонентів, де потрібна нанометрова роздільна здатність, у промисловості та науковій діяльності.

Електронно-променева літографія має більш високу вартість, ніж фотолітографія, проте роздільна здатність, що отримується вище і при цьому не потрібний фотошаблон. Таку літографію використовують для створення фотолітографічних масок.

Серед різних методів формування нанорозмірного рисунка елементів напівпровідникових приладів електронно-променевої літографія найкраще поєднує у собі високу роздільну здатність з прийнятною продуктивністю, що є неодмінною умовою для масового виробництва.

Установка для електронно-променевої літографії включає вакуумну колону з джерелом електронів, системою прискорювальних електродів, магнітними лінзами і системою сканування електронного променя по поверхні підкладки, що експонується.

Системи формування електронного променя забезпечують створення потоку електронів з енергією 20...100 кеВ, сфокусованого в пляму розміром 1...1,5 нм. Цей промінь сканують по поверхні підкладки, покритою чутливим до опромінення матеріалом – резистом. За допомогою електростатичної системи замикання променя, керованої комп'ютерним генератором зображення, експонування поверхні резиста здійснюється вибірково відповідно до необхідної геометрії елементів.

Вплив електронного променя на резист, залежно від складу його матеріалу, може супроводжуватися або руйнуванням молекул на фрагменти, розчинні при подальшому прояві експонованих областей, або сполученням молекул резиста в більш стійкі до розчинення полімерні структури. В якості резистивного матеріалу використовують як органічні, так і неорганічні сполуки.

За аналогією з матеріалами класичної фотографії першу групу резистів називають позитивними. Отриманий після їхнього прояву рисунок повторює рисунок експонованих областей, а матеріал резиста в цих областях відсутній.

У другій групі резистів, які називають негативними, ситуація протилежна – експоновані області після прояву зберігаються нерозчиненими. Це досягається за рахунок полімеризації вихідних мономерів в експонованих областях, що забезпечує їхню хімічну стійкість у відповідних розчинниках, тоді як вихідний мономер легко розчиняється в них і видаляється з підкладки при прояві.

В якості резиста найчастіше використовують поліметилметакрилат (РММА). На ділянках цього полімеру, які піддаються дії електронного променя, молекулярні ланцюжки розриваються і внаслідок цього стають більш короткими, що робить їх розчинними у відповідних проявниках. Порог чутливості РММА до електронного опромінення становить порядку $5 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2$.

Серед органічних негативних резистів вимогам нанолітографії відповідають кіліксарен та метилстирол, які мають необхідну стійкість до плазмового травлення.

Обмеження на роздільну здатність органічних резистів пов'язані головним чином з тим, що при бомбардуванні цього матеріалу високоенергетичними електронами в ньому генеруються низькоенергетичні ($\sim 50 \text{ eV}$) вторинні електрони, які експонують область резиста на відстані до 5 нм за межами області опромінення. Це обмежує роздільну здатність на рівні 10 нм.

Крім органічних резистів хороші перспективи для електронно-променевої літографії мають неорганічні сполуки (сполуки кремнію та галогеніди металів), які забезпечують кращий контраст зображень та вищу стійкість при подальшому травленні рисунку. Їх роздільна здатність становить менше 5 нм, проте чутливість до електронного впливу недостатньо висока і характеризується порогом $0,1 \text{ Кл/см}^2$.

Значний практичний інтерес представляють сполуки кремнію, серед яких в першу чергу слід відзначити діоксид кремнію (SiO_2) і силсесквіоксан водню (HSQ) через хорошу сумісність з традиційною технологією виготовлення напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем на кремнії.

Техніка та технологія електронно-променевої літографії постійно вдосконалюються. Проте вони ще не досягли рівня, необхідного для широкого застосування в масовому виробництві. Основним стримуючим фактором тут залишається невисока швидкість обробки підкладок великого діаметра.

Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є використання багатопучкових електронних гармат, що працюють паралельно.

Інший перспективний напрямок пов'язаний з експонуванням резистів низькоенергетичними електронами, що інжектуються з гострих кінців скануючих зондів.

6.29. Зондова нанолітографія

Скануючі зонди завдяки можливості їх позиціонування з нанометровою точністю мають значні перспективи у створенні нанорозмірних елементів інтегральних мікросхем.

Розрізняють два підходи до зондової нанолітографії:

1. профілювання резистів скануючими зондами;
2. пір'єва нанолітографія.

6.29.1. Профілювання резистів скануючими зондами

Скануючі зонди можуть використовуватися як для електронної, так і для механічної модифікації резистивних плівок.

При електронному впливі точковий зонд (зазвичай це зонд атомного силового мікроскопа) відіграє роль джерела низькоенергетичних електронів. В якості резистів застосовуються ті ж матеріали, що і для електронно-променевої літографії.

Для електронного профілювання резистів в атомному силовому мікроскопі зонд має дуже ефективно інжектувати електрони. Тому на звичайні «комерційні» зонди, виготовлені з нітриду кремнію або покриті ним, наносять шар металу (наприклад золота).

При безконтактному режимі сканування на зонд подається негативна напруга 5...20 В. В процесі сканування ширину зазору зонд-підкладка та потік електронів із зонда підтримують постійними. Таким чином, на резистивній плівці товщиною 30...70 нм можна створювати малюнки з розмірами елементів до 10 нм.

Використання низькоенергетичних електронів для експонування резистів виключає їхнє зворотне розсіювання від границі резист-підкладка і значно послаблює генерацію вторинних електронів. Ці два фактори суттєво покращують роздільну здатність

зондового методу електронного експонування порівняно з традиційною високоенергетичною електронно-променевою літографією.

Безконтактні зонди легко інтегруються в багатозондові головки, в яких висота розташування кожного зонда регулюється індивідуально. Це відкриває перспективи зростання продуктивності таких систем.

Зонд атомного силового мікроскопа, що працює в контактному режимі, може використовуватися як для механічної модифікації плівки резиста (з подальшим його проявом і травленням через маску, що утворилася), так і для безпосереднього механічного видалення матеріалу. При цьому зонд відіграє роль точкового інструменту для прецизійного формування канавок у металевій резистивній плівці на поверхні підкладки. В якості резистивного шару можуть використовуватися і молекулярні плівки, сформовані на поверхні підкладки за механізмом самоскладання. В даному випадку за допомогою скануючого зонда здійснюють їх «стрижку» та «зачісування».

Механічну обробку матеріалів вістрям скануючих зондів можна проводити з високою точністю, проте при цьому не завжди вдається отримати високоякісні (без нерівностей) стінки структур, що формуються.

6.29.2. Пір'єва нанолітографія

Використання скануючого зонда атомного силового мікроскопа для локального нанесення плівок молекулярної товщини знайшло оригінальне застосування при створенні літографічних зображень з нанометровими розмірами елементів. Цей метод отримав назву «пир'єва нанолітографія».

Для формування малюнка використовують рідке чорнило на основі води. В ній розчиняють молекули речовини, які передбачають осадити на підкладку. Зонд занурюють у чорнильницю, забезпечуючи тим самим нанесення необхідної кількості чорнила на

його вістря. Потім зонд переміщують до поверхні підкладки і сканують її в комбінованому режимі – з контактом (через меніск) і без контакту з підкладкою. Меніск виступає в якості як джерела молекул, так і середовища для їхнього транспорту.

Молекули осідають тільки в тих областях, де чорнило через меніск контактує з підкладкою. На утворення меніска впливають вологість навколишнього середовища та характер взаємодії води з поверхнею підкладки (гідрофільна або гідрофобна). Швидкість сканування визначає число молекул, що переноситься з вістря зонда на підкладку. Оскільки транспорт молекул у самих чорнилах контролюється в основному їх дифузією, то кількість молекул, що осаджуються, пропорційна $t^{1/2}$, де t – час контакту з підкладкою.

Ефективність даного нанолітографічного методу залежить від здатності молекул, що осаджуються, формувати мономолекулярні шари на поверхні підкладки.

Оригінальний розвиток пір'єва нанолітографія отримала при використанні в якості чорнила електролітів, що застосовуються для електрохімічного катодного осадження матеріалів, головним чином металів та деяких напівпровідників. Цей метод назвали "злектрохімічна пір'єва нанолітографія". Процес осадження та властивості осаджених матеріалів контролюються відомими з електрохімії закономірностями. Товщина осаду зазвичай перевищує 1 нм, а мінімальна ширина становить 30 нм.

В пір'євої нанолітографії, як і в інших зондових методах, рисунок формується послідовно, що при використанні одного пера-зонда обмежує продуктивність. Більш високу продуктивність можуть дати високоінтегровані мікроелектромеханічні пір'єві системи з каналною подачею чорнила, що знаходяться в стадії активної розробки.

6.30. Нанодрук

Нанодрук – новий напрямок у літографічних процесах, який поєднує в собі простоту, низьку вартість, досить високу продуктивність та нанометрову роздільну здатність.

До цієї технології відносяться кілька методів: чорнильний друк, тиснення, нанодрук із фотополімеризацією мономеру.

В методі нанодруку переважно використовується два підходи: чорнильний друк і тиснення.

Оскільки перенесення зображення здійснюється без застосування будь-якого випромінювання, обидва підходи вільні від обмежень, пов'язаних із дифракцією та розсіюванням.

В методі, який одержав назву «чорнильний друк», матеріал резиста у вигляді чорнила наноситься на еластичний штамп з потрібним малюнком і потім механічно друкується на підкладці

Процес чорнильного друку схематично представлений на рис. 6.29.

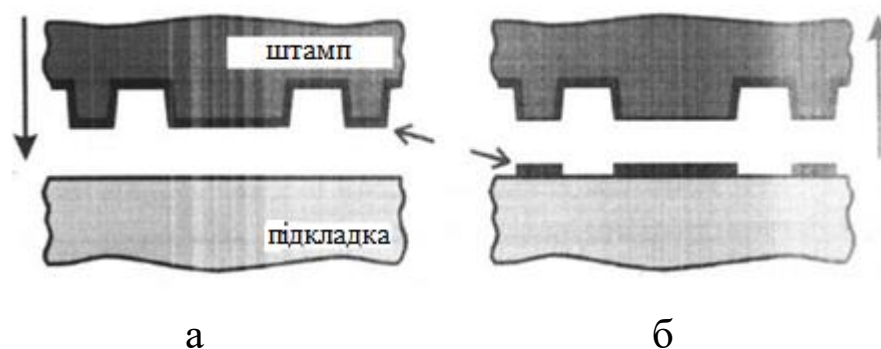


Рис. 6.29. Чорнильний друк:

а – штамп, покритий чорнилом з мономеру, що самоупорядковується, і підкладка перед друком;

б - рисунок самоупорядкованої плівки, що залишилася на поверхні підкладки після видалення штампів

Еластичний штамп покривають чорнилом і притискають до підкладки. Склад чорнила вибирають таким чином, щоб воно при контакті з підкладкою утворювало на ній мономолекулярну плівку із самоупорядкованою структурою. Ця плівка, нанесена відповідно до

поверхневого рисунку штамп, використовується потім як маска при проведенні травлення і поверхневих реакцій.

Еластичний штамп зазвичай виготовляють із полідиметилсилоксану (ПДМС). Як чорнило підходить тіол та його похідні. Певними технологічними проблемами реалізації методу чорнильного друку є підгонка малюнка, дифузійне розпливання чорнил і деформація штамп.

Механічні напруження, що прикладаються до штамп, негативно позначаються на підгонці та суміщенні рисунка, особливо при багаторазовому друку. Крім того, термічне розширення еластомеру, з якого виготовлений штамп, призводить до того, що навіть незначні флуктуації температури навколишнього середовища змінюють розмір елементів на штампі. Цей ефект вдається усунути, використовуючи штампи не із суцільного еластомеру, а з плівки еластомеру завтовшки до 10 мкм, нанесеної на жорстку основу, наприклад, на кремнієву підкладку.

При контакті штамп з підкладкою відбувається дифузійне розмиття чорнильного рисунка. Воно визначається конкуренцією між дифузією в газовій фазі та рухом молекул, фізично та хімічно адсорбованих на поверхні підкладки. Зменшення дифузії сприяє покращенню роздільної здатності. Для цього найкраще підходить чорнило з важких молекул. Тіол забезпечує роздільну здатність на рівні 100 нм.

Метод тиснення ґрунтується на механічному вдавлюванні жорсткого штамп в полімерну плівку резиста при підвищеній температурі та подальшим його видаленням з неї.

Як матеріал для штампів використовують кремній або шар оксиду кремнію SiO_2 на кремнієвій підкладці. Поверхня штамп має малюнок потрібних вікон у резистивній плівці. Вона покрита тонким шаром сполуки, яка запобігає прилипанню штамп до плівки в процесі тиснення.

Для рисунків з розмірами 10...20 нм застосовують металеві штампи, виготовлені за допомогою електронно-променевої літографії з наступним напиленням металу на підкладку в отвори

резиста. Ширина ліній від 10 нм до декількох мкм. Висота від 50 нм до сотень нм.

Як матеріал резистивної плівки вибирають термопластичний полімер. Підкладку, покриту плівкою такого полімеру, нагрівають до температури розм'якшення (температура переходу до склоподібного стану), після чого в неї вдавлюють штамп. Час нагріву та тривалість вдавлювання становлять до декількох хвилин. Після цього всю систему охолоджують нижче точки розм'якшення полімеру і відокремлюють штамп від плівки. Залишки полімеру у вікнах видаляють травленням у кисневій плазмі або хімічним розчиненням. Профільовану таким чином плівку резиста використовують як маску для подальшого травлення матеріалу підкладки або для вибухової літографії. Роздільна здатність досягає 10 нм.

Загальною рисою методів нанодруку є те, що в них механічно репродукується рисунок штампа. Тому рисунок на самому штампі повинен виготовлятися з використанням найвищих технологій, наприклад, електронно-променевої літографії або скануючих зондів.

В технології нанодруку штамп еквівалентний фотомасці у традиційній проекційній фотолітографії. Тому при промисловому використанні цього методу можливе застосування таких самих, як і в проекційній літографії, пристроїв покрокового експонування – степерів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Борисенко В.Е. Наноэлектроника: теория и практика: учебник / В.Е. Борисенко, А. И. Воробьева, А. Л. Данилюк, Е. А. Уткина – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 366 с.
2. Адриевский Р.А. Наноструктурные материалы: Учебн. Пособие для студ. высш. учеб. Заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
3. Анищик В.М. Наноматериалы и нанотехнологии. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.
4. Галочкин В.А. Введение в нанотехнологии и наноэлектронику. Конспект лекций – Самара: ГОБУВПО ПГУТИ, 2013. – 367 с.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
6. Кирчанов В.С. Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие. – Пермь: Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та, 2016. – 193 с.
7. Ковтун Г.П., Веревкин А.А. Наноматериалы: технологии и материаловедение: Обзор. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 73 с.
8. Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: учеб. пособие / Ю.В.Поленов, М.В.Лукин, Е.В.Егорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2013. – 196 с.
9. Щука А.А. Наноэлектроника. – М.: Физматкнига, 2007. – 464 с.
10. Боровий М.О. Наноматеріали, нанотехнології, нанопристрої / Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. – Київ: «Інтерсервіс», 2015. – 350 с.
11. Витязь П.А. Наноматериаловедение: учеб. пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидуневич, Д.В. Куис. – Минск: Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.
12. Головин Ю.И. 1 Основы нанотехнологий. М.: Машиностроение, 2012. – 656 с.

13. Завражна О. М. Основи нанотехнологій.: навчально-методичний посібник для вчителів та студентів педагогічних університетів / О. М. Завражна, О. О. Пасько, А. І. Салтикова. – Суми: Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016. – 184 с.

14. Машков, Ю. К. Материалы и методы нанотехнологии.: конспект лекций / Ю. К. Машков, О. В. Малий; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2014. – 136 с.

15. Попова Л.М. Введение в нанотехнологию: учебное пособие. СПб., 2013. – 96 с.

16. Рыжонков Д. И. Наноматериалы: учебное пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. — 6-е изд. — М.: Лаборатория знаний, 2021. — 368 с.

17. Смирнов, В. И. Физические основы нанотехнологий и наноматериалы: учебное пособие. – Ульяновск : УлГТУ, 2017. – 240 с.

18. Ткалич В.Л., Макеева А.В., Оборина Е.Е. Физические основы наноэлектроники. Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. – 83с.

19. Ткач О.П. Наноматеріали і нанотехнології в приладобудуванні: навч. посібник. – Суми: Сумський державний університет, 2014. – 126 с.

20. Поплавко Ю.М., Борисов О.В., Якименко Ю.І. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка: навч. посіб. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.

21. Яблонь Л.С., Бойчук В.М. Фізичні основи нанотехнологій: Курс лекцій. – Івано-Франківськ, 2015. – 103 с.