

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.А. ИЛЮШИН

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2019

УДК 620.1:620.3(075.8)
И 498

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, профессор *В.Я. Костюченко*
канд. физ.-мат. наук, доцент *А.В. Каменская*

Работа подготовлена на кафедре полупроводниковых приборов
и микроэлектроники для студентов III курса РЭФ
направления 28.03.01 дневной формы обучения

Илюшин В.А.

И 498 Наноматериалы: учебное пособие / В.А. Илюшин. – Ново-
сибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – 114 с.

ISBN 978-5-7782-3858-9

Рассматриваются размерные эффекты в нанобъектах, классификация наноматериалов, их состав, строение, свойства, методы получения и методы исследования.

Предназначено для студентов РЭФ, обучающихся по направлению 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» дневной формы обучения.

УДК 620.1:620.3(075.8)

ISBN 978-5-7782-3858-9

© Илюшин В.А., 2019
© Новосибирский государственный
технический университет, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Стандарт ГОСТ ISO/TS 80004-1–2017, идентичный стандарту TS 80004-1–2015 международной организации по стандартизации (ISO), определяет **наноматериал** как твердый или жидкий материал, полностью или частично состоящий из структурных элементов, размеры которых хотя бы по одному измерению находятся в нанодиапазоне. Наноматериал является общим термином для таких понятий, как «совокупность нанообъектов» и «наноструктурированный материал».

Нанообъект: дискретная часть материала, линейные размеры которой по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне.

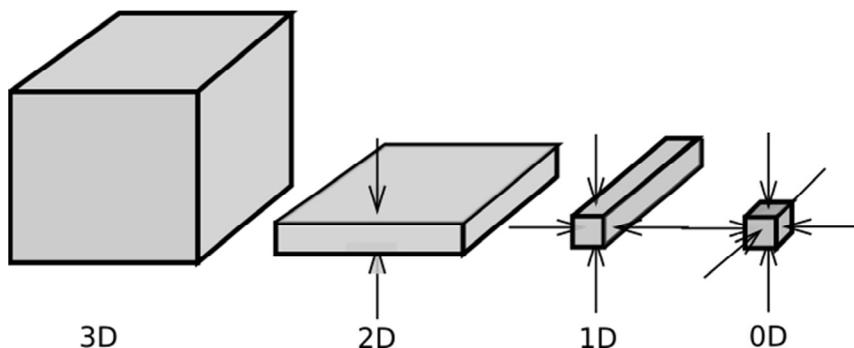
Наноструктура: композиция из взаимосвязанных составных частей различных веществ, одна или несколько из которых имеют линейные размеры в нанодиапазоне. Граница между составными частями определяется границей прекращения свойств.

Наноструктурированный материал: материал, имеющий внутреннюю или поверхностную наноструктуру. Настоящее определение не исключает наличия у нанообъекта внутренней или поверхностной структуры. Рекомендуется применять термин «нанообъект» к элементу наноструктурированного материала, если его линейные размеры по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне.

Наноразмерный эффект: эффект, возникающий вследствие наличия нанообъектов или участков размерами в нанодиапазоне.

Нанодиапазон: диапазон линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм.

В зависимости от числа измерений, для которых выполняется размерное ограничение, различают двухмерные (2D), одномерные (1D) и нуль-мерные (0D) нанообъекты (см. рисунок).



Классификация нанообъектов по размерности:

3D – макрообъект, все три размера > 100 нм; 2D – нанопленка, только толщина находится в нанодиапазоне; 1D – нанонить, два поперечных размера находятся в нанодиапазоне; 0D – нанокластер, все три размера < 100 нм

К двумерным относятся нанопленки, нанослои; к одномерным – нанонити, нанотрубки, нанопроволоки; к нуль-мерным – нанокластеры, нанокристаллы.

Основные классы наноматериалов – нанодисперсии, нанопорошки, нанопористые структуры, консолидированные наноматериалы, в том числе нанокомпозиты, наноструктурированные пленки и поверхности, гетероструктуры.

Важная особенность, отличающая наноматериалы от материалов в массивном состоянии, – малые размеры составляющих их структурных элементов и малое количество частиц в них. Благодаря этому наноматериалы могут проявлять уникальные физические и химические свойства. В этом отношении переход к наноматериалам не является просто очередным шагом миниатюризации, поскольку сопровождается качественным изменением свойств.

1. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Размерный эффект – зависимость удельной характеристики вещества от размера его частиц. Самый очевидный эффект, связанный с уменьшением размеров, – увеличение площади поверхности, приходящейся на единицу массы материала. В качестве примера можно привести размерную зависимость отношения поверхностных и объемных атомов в наночастицах (рис. 1).

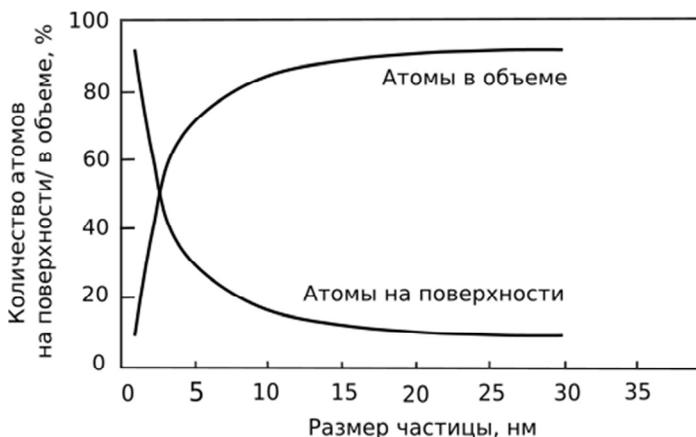


Рис. 1. Зависимость доли атомов в объеме и на поверхности от размера сферической частицы

Различают классические и квантовые размерные эффекты. Классическим размерным эффектам свойственна масштабируемость свойств, т. е. непрерывное и монотонное изменение свойств с размером. Квантовые размерные эффекты проявляются скачком при достижении определенного размера.

1.1. Термодинамические свойства

При условии постоянства температуры и давления увеличение свободной энергии Гиббса за счет роста площади поверхности dA равно

$$dG = \gamma dA,$$

где γ – поверхностное натяжение. Из этого соотношения следует энергетическая выгодность самопроизвольного укрупнения частиц. Например, дисперсия, содержащая 10^3 частиц размером 1 нм, характеризуется эффективной площадью поверхности $\approx 1000 \text{ нм}^2$. Если все эти частицы сольются в одну, ее размер будет порядка 10 нм, а площадь поверхности – примерно 100 нм^2 . Таким образом, площадь поверхности уменьшится в 10 раз. Для 10^6 и 10^9 частиц уменьшение произойдет уже в 100 и 1000 раз соответственно. Энергетический выигрыш от укрупнения становится очень высоким. Для предотвращения слияния частиц применяется стабилизация.

Многие дисперсии стабилизируются полимерами. Уже древние египтяне знали, что можно поддерживать частицы взвешенными в воде, если выдержать их в гуммиарабике – эксудате акации или в яичном белке. Таким способом были сделаны чернила. Причина стабилизирующего эффекта – действие стерических сил отталкивания, вызванных адсорбированными полимерами. В первом случае – это смесь полисахарида и гликопротеина, во втором – это главным образом белок альбумин.

Стерические силы сложны и трудны для описания, поэтому простой универсальной теории не существует. Полная сила обусловлена в основном понижением конфигурационной энтропии полимерных звеньев и прямым взаимодействием между ними. Важно также влияние растворителя. Если термическое движение звеньев полимера ограничено приближением другой поверхности, тогда энтропия отдельных полимерных звеньев уменьшается. Кроме того, возрастает «концентрация» мономеров в пространстве между поверхностями. Это приводит к повышению расклинивающего давления.

1.2. Электронная структура

Когда электрон оказывается локализован в области пространства, размер которой сравним или меньше длины волны де-Бройля электрона ($\lambda_B = h / \sqrt{2mE}$), разрешенные электронные состояния становятся дискретными (квантуются). Плотность состояний при этом зависит от размерности нанобъекта (0D, 1D, 2D или 3D) (рис. 2). При квантовании происходит изменение наиболее фундаментальной характеристики электронной системы – ее энергетического спектра (зависимости энергии частицы от квазиимпульса). Спектр становится дискретным вдоль координаты, по которой ограничено движение.

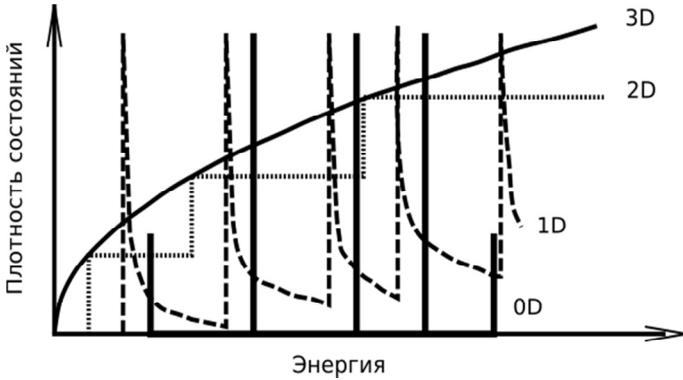


Рис. 2. Плотность состояний для электронов в объемных полупроводниках (3D), квантовых ямах (2D), квантовых проволоках (1D) и квантовых точках (0D)

В результате носители заряда в 2D- и 1D-структурах ведут себя как двумерный или одномерный газ соответственно. Энергетический спектр 0D-структур является полностью дискретным как спектр отдельного атома. По этой причине 0D-наноструктуры называют искусственными атомами.

Для наблюдаемости квантовых размерных эффектов необходимо, чтобы расстояние между соседними уровнями размерного квантования было много больше kT . Кроме того, расстояние между ними должно превышать неопределенность энергии, равную \hbar / τ , где $\tau = m\mu / e$ – время релаксации импульса при рассеянии на дефектах структуры, примесях, фононах; m и μ – масса и подвижность носителей заряда.

Расстояние между уровнями обратно пропорционально размеру нанобъекта в направлении размерного квантования. Таким образом, для наблюдения квантовых размерных эффектов необходимы малые размеры структур (обычно меньше ≈ 10 нм), низкие температуры и высокие подвижности носителей заряда. Существенной является также гладкость границ раздела.

1.3. Тепловые свойства

Молярная теплоемкость при постоянном объеме большинства простых твердых тел при комнатной температуре соответствует закону Дюлонга и Пти ($C_V = 3R$, где R – универсальная газовая постоянная). При понижении температуры теплоемкость диэлектриков стремится к нулю как T^3 , а металлов – как T . Такая температурная зависимость теплоемкости объясняется теорией Дебая, хорошо согласующейся с экспериментальными данными в случае простых тел при температурах существенно более низких, чем температура Дебая.

В модели Дебая **теплоемкость** крупнокристаллического твердого тела при низких абсолютных температурах пропорциональна объему тела и третьей степени температуры. В случае нановещества в выражении для теплоемкости присутствуют также слагаемые, пропорциональные произведениям площади поверхности на квадрат температуры и полной длины ребер на температуру, обусловленные влиянием поверхности и огранки материала. Следовательно, теплоемкость наноматериала при низких абсолютных температурах больше теплоемкости крупнокристаллического вещества.

Одной из характеристик материалов, чувствительной к изменению структурных, в том числе и размерных, факторов, является **теплопроводность**, которая складывается из электронной и решеточной составляющих. В случае металлических материалов преобладает электронная составляющая теплопроводности. С уменьшением размера структурных элементов теплопроводность наноматериалов значительно снижается. Это объясняется рассеянием электронов на межзеренных границах (по аналогичной причине снижается электропроводность нанокристаллических материалов, см. раздел 1.8). Например, теплопроводность нанокристаллического серебра с размером зерен 20...50 нм в 3,5...4 раза ниже теплопроводности крупнокристаллического серебра.

Решеточная теплопроводность наноматериалов определяется рассеянием фононов на фононах и на границах структурных элементов (для крупнокристаллических материалов существенными факторами являются также рассеяние на дислокациях и точечных дефектах, которые из наночастиц выталкиваются). При низких абсолютных температурах с уменьшением размера частицы решеточная теплопроводность должна повышаться, пока линейные размеры кристалла не окажутся меньше длины свободного пробега фононов. При этом происходит смена механизма рассеяния, преобладающим механизмом становится рассеяние фононов на границах структурных элементов. В ходе дальнейшего уменьшения размера частицы теплопроводность будет падать. Понижение температуры также должно приводить сначала к росту теплопроводности вследствие увеличения длины свободного пробега фононов, а затем к ее снижению вследствие изменения механизма рассеяния.

В наноматериалах наблюдается также уменьшение **температуры Дебая** (температуры, при которой возбуждаются все моды колебаний в данном теле) по сравнению с крупнокристаллическими веществами.

В нанокристаллических твердых растворах ожидается снижение эвтектической температуры. Эффект должен проявляться при размере зерен дисперсного компонента в несколько десятков нанометров.

1.4. Изменение фазовых равновесий

Фазовое состояние вещества в наноразмерной частице может отличаться от фазового состояния в массивном материале за счет влияния поверхностной энергии. Предпочтительно образование фаз с меньшей энергией поверхности. К ним относятся фазы с более плотной упаковкой. По этой причине при уменьшении размера наночастиц гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК) получает преимущество над объемноцентрированной (ОЦК), так как вторая отличается менее плотной упаковкой и ей соответствует большая площадь поверхности. Иными словами, при уменьшении размера решетка ГЦК сохранится, а решетка ОЦК может трансформироваться в ГЦК, причем температура фазового перехода будет смещаться в область более низких температур. Например, в чистом железе ГЦК-решетка (γ -фаза) формируется при температурах выше 911 °С, а в частицах нанопорошка железа размером 20...40 нм обнаруживается порядка 70 % γ -фазы при комнатной температуре.

1.5. Изменение температуры плавления наночастиц

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что температура плавления наночастиц T_r понижается с уменьшением их размера по сравнению со значением для макроскопических образцов T_m . Это понижение температуры плавления $\Delta T = T_m - T_r$ может составлять несколько сотен градусов. Например, золото плавится при 1340 К, при переходе к частицам размером 2 нм температура плавления уменьшается примерно до 350 К (рис. 3).

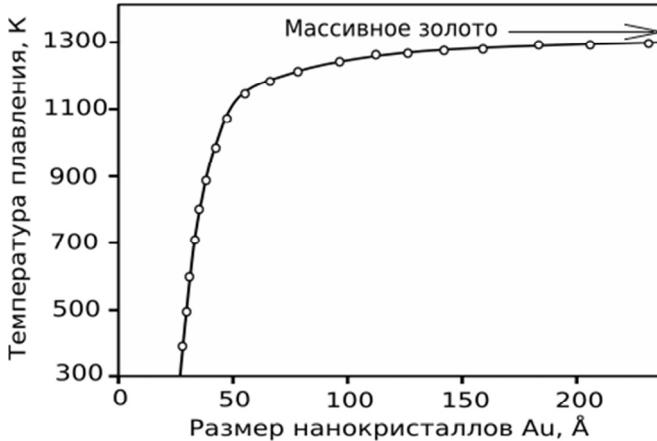


Рис. 3. Температура плавления наночастиц Au в зависимости от их размера

Предложено значительное количество моделей, объясняющих уменьшение температуры плавления. Общим для этих моделей является то, что все они предсказывают зависимость ΔT от размера наночастицы вида $\Delta T = \alpha / r$, где α – константа. В качестве примера можно привести уравнение Томсона, полученное в предположении, что атомы внутри наночастиц испытывают дополнительное поверхностное давление, которое изменяет их энергию Гиббса:

$$\Delta T = 2\gamma T_m M / (r\rho\lambda),$$

здесь γ , M , ρ и λ – поверхностное натяжение, молекулярная масса, плотность и теплота плавления вещества.

1.6. Изменение взаимной растворимости веществ

Способность двух веществ образовывать твердый раствор ограничена их взаимной растворимостью. Подобно другим свойствам растворимость изменяется при переходе к наноструктурному состоянию. При положительной кривизне частиц взаимная растворимость веществ в наносредах увеличивается. Это наблюдалось экспериментально для систем Fe–Mo, Cu–Al, Al–Fe, Fe–Cu и других.

Увеличение растворимости в наноструктурном состоянии следует из уравнения Кельвина, устанавливающего связь между концентрацией вещества в наноматериале (c_0^k) и в массивном образце (c_0):

$$RT \ln \frac{c_0^k}{c_0} = \frac{2\gamma V_m}{r},$$

где γ, V_m – поверхностное натяжение, молярный объем; r – радиус кривизны для случая сферической поверхности. При увеличении дисперсности (уменьшении r) c_0^k растет, т. е. растворимость увеличивается. Поскольку $G = G_0 + RT \ln c$, из уравнения Кельвина следует, что энергия Гиббса наночастицы повышается с уменьшением ее размера.

1.7. Изменение структуры

В нанокристаллическом состоянии вещества можно ожидать уменьшения периода кристаллической решетки a , связанного с избыточным давлением Лапласа (для сферической частицы радиусом r $\Delta p = 2\gamma / r$), сжимающего внутреннюю область частицы. Относительное изменение периода решетки обратно пропорционально размеру частицы:

$$\Delta a / a \approx \chi \gamma / 3r,$$

где χ – коэффициент объемной сжимаемости; γ – поверхностное натяжение. Экспериментальные обоснования этой зависимости пока недостаточно надежны.

При переходе нанокристалл–кластер кристаллическая решетка нанокристалла трансформируется в энергетически более выгодную структуру икосаэдра (при размере кластера 150...300 атомов), которая отличается меньшей длиной связей.

При определенных условиях выпуклые наночастицы не содержат вакансий и дислокаций. Например, в золоте при 300 К равновесная концентрация вакансий составляет $10^{-7} \dots 10^{-6}$ от концентрации атомов, а в наночастицах размером < 100 нм их, как следует из оценки, не должно содержаться вовсе. Не контактирующие между собой выпуклые наночастицы должны также выталкивать из себя дислокации. Это подтверждается электронной микроскопией – в зернах размером менее 100 нм дислокации практически не наблюдались.

1.8. Электропроводность

При анализе электропроводности металлических твердых тел необходимо учитывать влияние зерен и межзеренных границ.

В нанокристаллических материалах главным является рассеяние на фононах, поскольку кристаллическая решетка наноматериалов в равновесном состоянии практически свободна от вакансий и дислокаций. Кроме того, дополнительным источником рассеяния является поверхность кристаллов. Вклад поверхности необходимо учитывать, когда размер нанокристалла становится соизмеримым с длиной свободного пробега l_0 электронов в кристалле большого размера (рассеяние в объеме). Это можно понять, рассмотрев простейшую модель движения электронов в пленке толщиной h . Электроны, движущиеся под углом к поверхности пленки, будут отражаться от нее. Для части этих электронов длина пробега между последовательными отражениями окажется меньше l_0 . В случае, когда рассеяния на поверхности и в объеме статистически независимы, справедливо соотношение $1/l = 1/l_0 + 1/l_s$, где l_0 и l_s – средние длины свободного пробега при рассеянии в объеме и на поверхности соответственно.

При соизмеримости длины свободного пробега электрона с диаметром нитевидного кристалла d или толщиной ленты электрическое сопротивление равно

$$\rho = \rho_0(1 + l_0 / l_s) = \rho_0(1 + l_0 / d),$$

где $\rho_0 = mv_F / (n_0 e^2 l)$ – сопротивление монокристаллического материала; v_F – фермиевская скорость электронов. Другими словами, при уменьшении линейных размеров материала величина его удельного

электросопротивления увеличивается. Этот вывод подтвержден многочисленными экспериментальными данными, в том числе для неметаллических наноматериалов (нитридов и боридов переходных металлов и др.), рис. 4. Заметное изменение электросопротивления возникает при размерах нанокристаллов 100 нм.

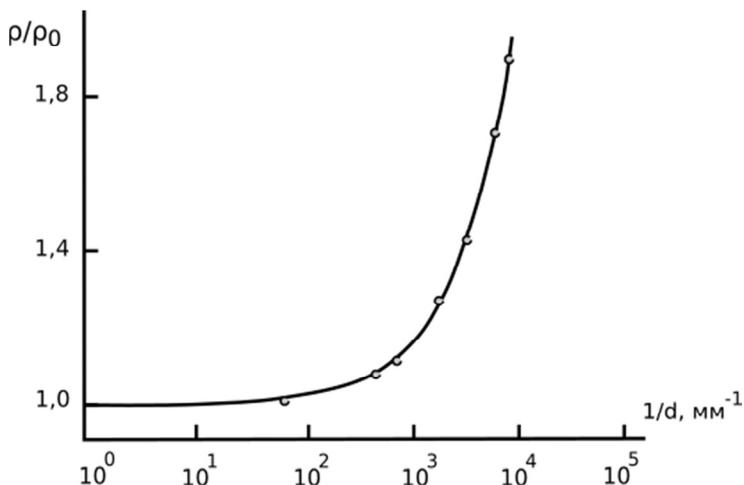


Рис. 4. Зависимость относительного удельного электросопротивления наноструктурной меди от среднего размера зерен; сплошной линией представлена рассчитанная кривая; ρ_0 – удельное электрическое сопротивление монокристаллической меди

Практически для всех металлических наноматериалов характерно малое значение температурного коэффициента сопротивления (ТКС). Удельное электросопротивление ρ_g на межзеренной границе является практически одинаковым для нано- и крупнокристаллических материалов и составляет примерно $3 \cdot 10^{-12}$ Ом · см. Таким образом, электрическое сопротивление наноматериала можно рассчитать по формуле

$$\rho = \rho_0 + \rho_g (S / V),$$

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

1.9. Магнитные свойства

Ферромагнетики – вещества, способные обладать намагниченностью в отсутствие внешнего магнитного поля. Внутренняя структура ферромагнетиков образована доменами. В пределах каждого домена магнитные моменты атомов ориентированы параллельно. Во внешнем магнитном поле начинается движение доменных стенок. Они перемещаются таким образом, чтобы областей с ориентацией вектора намагниченности по полю стало больше, чем областей с противоположной ориентацией. По мере нарастания магнитного поля весь кристалл превращается в один большой домен с магнитным моментом, ориентированным по полю. Наиболее широко известны ферромагнетики – железо, никель, кобальт. С уменьшением размера ферромагнитных частиц происходит переход от многодоменной к однодоменной структуре. При размере частиц порядка 1 нм ферромагнетик становится обычным парамагнетиком.

Намагниченность разрушается при повышении температуры выше точки Кюри T_C (ферромагнитное состояние сменяется парамагнитным). Экспериментально установлено, что уменьшение размера частиц приводит к снижению температуры Кюри. Например, железо в массивном состоянии переходит в парамагнитное состояние при $T_C = 1090$ К, а наночастицы Fe размером 6 нм – при $T_C = 170$ К.

Для ферромагнетиков характерно явление гистерезиса. Параметры петли гистерезиса – коэрцитивная сила H_C и индукция насыщения B_S . Максимальное значение H_C наблюдается, когда частица становится однодоменной (например для наночастиц Fe это происходит при размерах $\leq 20...25$ нм). При уменьшении размера наночастиц до значения в несколько нанометров H_C снижается практически до нуля. Можно считать это следствием фазового перехода ферромагнетик – парамагнетик (для частиц такого размера температура Кюри ниже комнатной).

Монокристаллические ферромагнетики анизотропны. Их магнитные свойства зависят от направления, приложенного к образцу внешнего магнитного поля. Константа анизотропии K представляет собой разность энергий, которые затрачиваются на намагничивание единицы объема ферромагнетика по осям трудного и легкого намагничивания. Значение K для железа при комнатной температуре составляет

$4,2 \cdot 10^4$ Дж/м³. Отсутствие анизотропии, как известно, приводит к значительному росту начальной магнитной проницаемости μ как на низких, так и на высоких частотах. Получены сплавы на основе железа, которые при нанометровых размерах зерен и случайной ориентировке их между собой имеют нулевую магнитную анизотропию, что проявляется в высоких значениях начальной магнитной проницаемости ($\mu = 10^5$) и индукции насыщения ($B_S = 1,25$ Тл), а также в малых значениях коэрцитивной силы ($H_C = 0,58$ А/м). Такие материалы называются суперпарамагнетиками (значения μ , как и у ферромагнетиков при отсутствии гистерезиса).

В небольших кластерах магнитный момент каждого атома взаимодействует с магнитными моментами других атомов. В результате все моменты могут перестроиться в одном направлении по отношению к некоторой оси симметрии кластера – тогда он окажется намагничен. С уменьшением размера ферромагнитные свойства проявляются все сильнее. В некоторых случаях даже кластеры из немагнитных атомов могут иметь результирующий магнитный момент. Например, кластеры рения демонстрируют заметное увеличение магнитного момента, когда они состоят менее чем из 20 атомов.

1.10. Оптические свойства

Движение носителей заряда в нуль-мерных полупроводниковых структурах (квантовых точках) ограничено во всех трех измерениях, что приводит к дискретному спектру плотности энергетических состояний (см. рис. 2), причем состояния с минимально возможной энергией не совпадают с экстремумами валентной зоны и зоны проводимости в макроскопических образцах. В результате эффективная ширина запрещенной зоны E_n в квантовой точке оказывается больше ширины запрещенной зоны E_g макроскопического образца:

$$E_n = E_g + \frac{h^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,786e^2}{\epsilon R} + 0,284E_R,$$

где h – постоянная Планка; R – радиус квантовой точки; $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$; m_e – эффективная масса электрона; m_h – эффек-

тивная масса дырки; e – заряд электрона; ϵ и E_R – соответственно относительная диэлектрическая проницаемость и постоянная Ридберга полупроводникового материала, $E_R = 13,56 \left(\frac{\mu}{\epsilon^2 m_e} \right)$. Третье слагаемое описывает кулоновское взаимодействие электрона и дырки.

Следовательно, эффективная ширина запрещенной зоны квантовых точек увеличивается с уменьшением радиуса точек как $1/R^2$. Например, E_n квантовых точек CdSe диаметром 1,2...1,5 нм равна 3,0 эВ и только 2,3 эВ, если диаметр составляет 3,0...3,5 нм. Второе значение ближе к ширине запрещенной зоны объемного CdSe (1,8 эВ). Суспензия таких нанокристаллов при освещении ультрафиолетовым излучением флуоресцирует. При этом цвет суспензии с увеличением размеров кристаллов изменяется от синего к красному (рис. 5).

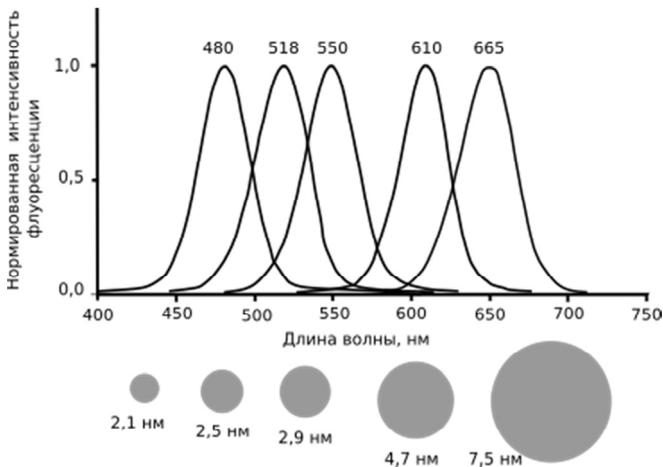


Рис. 5. Флуоресценция суспензии нанокристаллов CdSe разного размера

Металлические наночастицы и нанокластеры также могут порождать цветовые явления, но природа явления в данном случае другая, так как в энергетической структуре металлов отсутствует запрещенная зона. Ответственным за световые эффекты, связанные с металлическими наноструктурами, является локальный поверхностный плазмонный резонанс. Плазмоны – это квазичастицы, возникающие в провод-

никах за счет колебаний электронов проводимости относительно кристаллической решетки с плазмонной частотой ω_p . Плазмоны играют большую роль в оптических свойствах металлов. В случае взаимодействия света с поверхностью металлов электромагнитная волна проникает в глубь металла лишь на очень малые расстояния (десятки нанометров) и реагировать с ней могут только электроны, расположенные вблизи поверхности. Их коллективные колебания называются распространяющимися поверхностными плазмонами. Свет с частотой ниже плазмонной отражается, так как электроны в металле экранируют электрическое поле в световой электромагнитной волне. Свет с частотой выше плазмонной проходит вследствие того, что электроны не могут достаточно быстро экранировать его. Плазмонная частота большинства металлов находится в ультрафиолетовой области спектра, по этой причине они являются блестящими в видимом диапазоне.

Если свободные электроны ограничены определенным конечным объемом металла (что имеет место в случае металлических наночастиц), колебания носят локализованный характер, а их кванты называются локализованными поверхностными плазмонами. При совпадении частоты внешнего поля с частотой локализованного поверхностного плазмона возникает резонанс (ЛППР), приводящий к резкому усилению поля на поверхности частицы и увеличению сечения поглощения.

ЛППР можно наблюдать, например, при уменьшении размера частиц золота до уровня, когда наблюдается изменение цвета. В массивной форме золото блестит и отражает падающий свет, тогда как при размере наночастиц 10 нм оно поглощает зеленый свет и выглядит красным. С увеличением размера частиц поглощается уже красный свет и окраска меняется на бледно-синюю или фиолетовую. Это явление может быть объяснено тем, что механизмы формирования цвета массивного золота и наноструктурированного очень сильно различаются. В случае массивного золота поглощение обусловлено электронными переходами между атомными орбиталями $5d$ и $6s$, что соответствует синему свету, придавая золоту его желтый цвет, в то время как отражение света происходит из-за присутствия свободных электронов в зоне проводимости металла. Если уменьшать размер наночастиц, то возникают условия для ЛППР. Резонансная частота очень сильно зависит от размера частицы, ее формы и окружающей частицу среды. Например, сферические наночастицы золота размером 50 нм в воде образуют суспензию вишнево-красного цвета из-за сильного поглощения зеленого и синего света.

В случае совсем маленьких металлических нанокластеров с размерами приблизительно 2 нм ЛППР исчезает. Вследствие малого количества атомов в нанокластерах такого размера интервал между смежными энергетическими уровнями становится сопоставимым с тепловой энергией kT – особенно при низких температурах и малых размерах нанокластеров. Это приводит к переходу металла в диэлектрик. Например, кластеру Hg_{250} соответствует энергетический зазор приблизительно 0,2 эВ, а кластеру Hg_3 – приблизительно 3,5 эВ. Считается, что закрытие энергетического зазора происходит при количестве атомов в кластере Hg, равном 400.

1.11. Химические свойства

Наноматериалы обладают чрезвычайно высокой химической активностью. Атомы, находящиеся на поверхности, имеют меньше ближайших соседей и, следовательно, больше ненасыщенных связей, чем атомы в объеме материала. Такие атомы в общем случае менее стабильны, чем атомы в объеме. Это означает, что поверхность наноматериалов более реактивна, чем поверхность объемного материала. С уменьшением размера наночастиц увеличивается соотношение атомов поверхности и объема. В последовательности объемный материал – агрегат – наночастица – кластер – свободный атом химическая активность увеличивается с уменьшением размера частиц. Благодаря своей активности наночастицы способны эффективно взаимодействовать со многими инертными веществами, в том числе инертными газами и благородными металлами.

Размерный эффект в химических процессах проявляется прежде всего в изменении закона реагирования. Скорость реакции для большого количества гетерогенных химических процессов с участием твердых фаз определяется диффузией в твердом теле. Однако это справедливо, когда радиус реагирующей частицы R существенно больше характеристического диффузионного пути, определяемого выражением $\delta = \sqrt{Dt}$, где D – коэффициент диффузии; t – время. Если $\delta \geq R$, то лимитирующей стадией процесса становится собственно химическая реакция. Следовательно, для гетерогенных реакций существует граничный размер частиц, при котором происходит изменение кинетических закономерностей процесса.

1.12. Механические свойства

Наиболее существенными механическими свойствами любых материалов являются прочность, твердость, пластичность, упругость. Все механические свойства обнаруживают сильную зависимость от структуры материала. Структура консолидированных наноматериалов отличается малой величиной кристаллитов и соответственно большой объемной долей границ, приграничных областей и тройных стыков зерен; высоким уровнем внутренних напряжений, наличием примесей и других дефектов как, собственно, присущих нанокристаллическим материалам, так и внесенных в процессе их получения.

Прочность – способность материала сопротивляться пластической деформации и разрушению под действием внешних нагрузок. **Твердость** – сопротивление материала вдавлению. Кристаллические твердые тела обладают прочностью, значение которой не может превышать определенной величины, названной теоретической (или идеальной) прочностью. Различают теоретическую прочность на сдвиг и на отрыв. Теоретическая прочность материала – это тот уровень напряжения, по достижении которого происходит переход от упругой деформации материала к пластической, осуществляемой по механизму сдвига.

Пластическая деформация характеризуется напряжениями, необходимыми для достижения некоторой заданной величины остаточных деформаций. Так, **предел текучести** определяет напряжения, вызывающие при растяжении пластические деформации, равные 0,2 %.

Важнейшим элементом структуры нанокристаллических материалов, определяющим их прочностные свойства, являются границы зерен (ГЗ). При уменьшении параметров структуры менее 100 нм возникают сильные размерные эффекты, а при измельчении менее 10 нм механические свойства материалов меняются радикально. Воздействием на ГЗ можно управлять физико-механическими характеристиками материалов. Зависимость предела текучести (твердости) от размера зерна в поликристаллических металлах и сплавах подчиняется соотношению Холла–Петча:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2},$$

или

$$HV = HV_0 + k_y d^{-1/2},$$

где σ_y – предел текучести; HV – твердость; σ_0 – напряжение пластического течения в теле зерна; HV_0 – твердость в теле зерна; k_y – коэффициент пропорциональности, зависящий от материала; d – средний размер зерна. В основе этой зависимости лежат дислокационные механизмы пластической деформации: границы зерен тормозят движение дислокаций. Поскольку зерна, начиная с некоторого размера практически не содержат дислокаций (раздел 1.7), роль последних в развитии процессов пластической деформации нанокристаллических материалов можно не учитывать. Важно отметить, что для наноматериалов с размером зерна порядка нескольких десятков нанометров этот закон в той или иной мере нарушается, и проявляется так называемый обратный эффект Холла–Петча, механизмы которого в настоящее время недостаточно изучены.

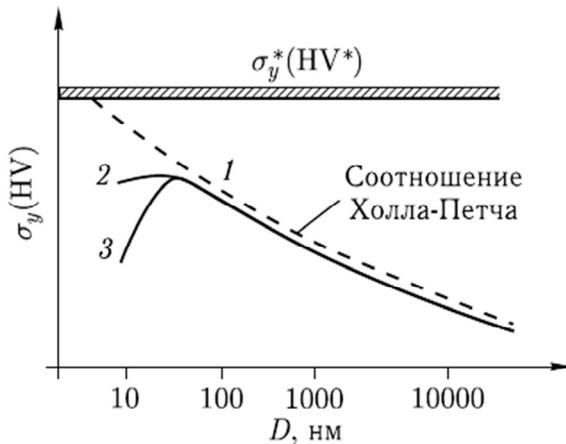


Рис. 6. Зависимость предела текучести от размера зерна в поликристаллическом материале:

1 – соотношение Холла–Петча; 2, 3 – экспериментальные зависимости в области нарушения этого соотношения; $\sigma_y^*(HV^*)$ – теоретическая (предельная) прочность (твердость)

Уменьшение размеров зерна в кристаллических металлах и сплавах с единиц микрометров до десятков нанометров должно обеспечить увеличение их прочности на порядок и, если проэкстраполировать зависимость до предельно достижимых размеров зерен (рис. 6), то можно

достичь теоретической прочности, однако реально достигается упрочнение в 5–6 раз. При этом, как правило, растет хрупкость и уменьшается термическая стабильность нанокристаллических материалов.

Пластичность – способность тела к необратимой деформации под действием внешних сил или внутренних напряжений без разрушения. Характеризуется относительным изменением длины (удлинением). В крупнозернистых материалах пластическая деформация сопровождается деформационным упрочнением, т. е. прочность достигается за счет ухудшения пластичности. Наноматериалы способны демонстрировать одновременно высокие значения и прочности, и пластичности. Это обеспечивается интенсивной пластической деформацией, приводящей к измельчению структуры. Скорее всего, процесс пластической деформации наноматериалов обусловлен зернограничным скольжением.

Для наноразмерных материалов характерны очень большие значения **сверхпластичности**, значительно превышающие величины, характерные для микрозернистого состояния. Сверхпластичность – это исключительно большое (сотни и тысячи процентов) относительное удлинение при сопутствующем резком падении прочности материала. Она наблюдалась на металлических сплавах и керамике (ZrO_2).

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Методы производства наноматериалов очень разнообразны. Тем не менее любой из них может быть отнесен к одному из двух подходов: «снизу-вверх» (bottom-up) или «сверху-вниз» (top-down) (рис. 7).

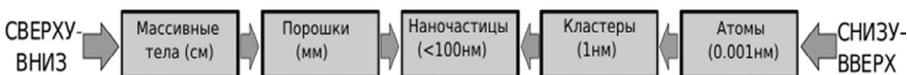


Рис. 7. Две стратегии получения наноматериалов

Первый предполагает синтез из атомов или молекул, второй – разделение массивного материала на все более мелкие частицы. Во многих случаях применимы оба подхода. Например, углеродные нанотрубки можно получить в электродуговом разряде или методом химического осаждения из газовой фазы. Вторым способом легче получать продукт в товарных количествах, его стоимость ниже, однако ниже и качество, поскольку процесс синтеза в настоящее время недостаточно хорошо контролируется.

Далее рассмотрим несколько распространенных способов получения наноматериалов.

2.1. Методы синтеза «снизу-вверх»

2.1.1. Формирование наночастиц с использованием гомогенной или гетерогенной нуклеации

Этот метод обычно реализуется в процессах испарение–конденсация (растворение–конденсация) и может применяться для получения нанообъектов разной размерности. Он состоит из стадий создания пересыщения, нуклеации и дорастивания. Теоретическая основа метода –

классическая теория гомогенного или гетерогенного зарождения новой фазы, основанная на анализе изменения энергии Гиббса ΔG .

Гомогенное зарождение. Наиболее простой случай гомогенного зарождения соответствует образованию капель жидкости из пара:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \frac{\pi RT}{V_m} r^3 \ln \frac{p}{p_0} + 4\pi\gamma r^2,$$

где V_m – молярный объем; p – фактическое давление пара; p_0 – давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью, имеющей плоскую поверхность при температуре роста. Отношение p к p_0 называется пересыщением. Первому слагаемому соответствует изменение объемной энергии при зарождении новой фазы, второму – энергия образующейся при этом поверхности. Если $p < p_0$, то первое слагаемое положительно и $\Delta G > 0$. Фазовый переход принципиально невозможен. В случае обратного неравенства $p > p_0$ ΔG сначала увеличивается с ростом радиуса капли, достигает максимума ΔG^* при критическом значении радиуса $r^* = 2V_m\gamma / RT \ln(p/p_0)$, а затем снова уменьшается. Величина энергетического барьера ΔG^* влияет на скорость образования стабильных зародышей (ядер) и может быть понижена увеличением пересыщения. Последнее достигается увеличением давления пара и (или) понижением температуры. Нуклеация начинается только тогда, когда пересыщение достигает минимального значения, соответствующего энергетическому барьеру для образования ядер. Для получения наночастиц с однородным распределением по размерам желательно, чтобы все ядра образовывались одновременно. Обычно этого добиваются резким увеличением пересыщения с последующим быстрым уменьшением до уровня, когда новые ядра не образуются.

Представленная выше теория относится к образованию сферических капель жидкости из пара. Подобные рассуждения можно применить и для синтеза твердых частиц. Однако в этом случае необходимо учитывать эффекты, возникающие, когда зародыш является кристаллическим. В случае роста из жидкой фазы пересыщение определяют отношением концентраций вместо отношения давлений.

Гомогенное зарождение имеется при отсутствии внешних поверхностей. В противном случае реализуется **гетерогенное** зарождение.

Критический радиус зародыша очень мал, поэтому зарождение на любых поверхностях, существенно превышающих этот размер, можно считать зарождением на плоской поверхности. В общем случае конденсация на поверхности существенно выгоднее гомогенного зародышеобразования. При нулевом краевом угле, соответствующем полной смачиваемости подложки, конденсация начинается в отсутствие пересыщения.

Стадия доразивания и кинетика роста. Переход к стадии доразивания частиц означает, что концентрация прекурсоров в паре или растворе понизилась до уровня, при котором образование ядер прекращается. В условиях недостаточного уровня пересыщения новые ядра формироваться не могут, а уже существующие продолжают рост. Скорость роста может быть ограничена процессом диффузии прекурсоров к растущим частицам. Такой режим роста соответственно называется диффузионным. Диффузионный режим часто является предпочтительным режимом роста, так как постепенно приводит к выравниванию частиц по размеру. Добиться диффузионного режима роста можно несколькими способами:

- увеличением вязкости раствора;
- понижением температуры;
- управлением поставкой компонентов роста (путем изменения концентраций прекурсоров в растворе).

Созревание Оствальда – рост больших частиц за счет малых с сохранением общего объема и уменьшением площади поверхности. Уменьшение площади поверхности приводит к понижению поверхностной энергии, т. е. созревание Оствальда термодинамически выгодно. Давление пара над искривленной поверхностью тем выше, чем больше ее кривизна. Следовательно, над мелкими островками давление пара выше, чем над крупными. Благодаря этому формируется градиент концентрации и происходит перенос атомов от мелких островков к крупным. Созревание Оствальда нарушает желаемое распределение частиц по размеру. Простой способ предотвратить созревание Оствальда – использование покрытий, создающих барьер для обмена атомами между частицами.

Пример физической реализации процессов типа испарение–конденсация – методы **осаждения из паровой фазы**, растворение – конденсация – метод коллоидного синтеза.

2.1.2. Осаждение из паровой фазы (Vapor-Phase Deposition)

Метод осаждения из паровой фазы имеет две разновидности: химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) и физическое осаждение из пара (англ. CVD и PVD соответственно). В случае ХОГФ газ, содержащий необходимые прекурсоры, пропускается над поверхностью нагретой подложки. Прекурсоры взаимодействуют между собой и с поверхностью подложки, в результате чего формируется желаемый материал. В случае физического осаждения никаких химических реакций не происходит. И тот и другой методы широко используются в промышленности, например для нанесения поверхностных покрытий на различные основания в микроэлектронике. ХОГФ применяется для коммерческого производства углеродных нанотрубок.

На образование наноматериала часто большое влияние оказывает морфология поверхности подложки. Например, для синтеза углеродных нанотрубок подложка должна содержать массив нульмерных наночастиц с узким распределением по размерам.

2.1.3. Коллоидный синтез

Общепринятая методика синтеза коллоидных дисперсий металлических наноматериалов – восстановление металлических комплексов в разбавленных растворах. В результате реакции восстановления формируется пересыщенный раствор атомов металла, из которых образуются ядра, и далее в процессе доращивания – наночастицы. Для ограничения роста частиц (сверх 100 нм) и для препятствия их агрегации используют стабилизаторы, адсорбирующиеся на границе раздела. Возможны два способа стабилизации: электростатическая осуществляется ионами, стерическая – поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Коллоидный метод синтеза обычно используется для производства наночастиц золота, при этом производится восстановление золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) цитратом натрия. Цитрат натрия восстанавливает ионы Au^{3+} (существующие в кислоте) до атомов Au. Кроме того, цитрат натрия стабилизирует образующиеся наночастицы. Синтез здесь не обязательно требует добавления покровных агентов, так как ионы соли лимонной кислоты, уже существующие в растворе,

могут также действовать как стабилизирующие агенты. Эта реакция приводит к формированию насыщенного раствора почти сферических наночастиц Au. Подобным образом могут производиться наночастицы меди (восстановлением хлорида меди (CuCl_2) гидразином). Однако в этом случае для предотвращения скопления частиц обычно добавляется стабилизатор (ПАВ цетримонийбромид).

2.1.4. Синтез микроэмульсий

Межмолекулярное взаимодействие вещества и среды, в которой оно находится, характеризуется в терминах как лиофильность или лиофобность (от греч. *lyo* – растворяю, *philéo* – люблю и *phóbos* – страх). Если вещество и среда близки по строению молекул или молекулы вещества сильно взаимодействуют со средой, например, образуют водородные связи, то говорят о лиофильности, при слабом взаимодействии вещества и среды – о лиофобности. В случаях, когда средой служит вода, обычно используют термины «гидрофильность» и «гидрофобность». Свойство молекул веществ (как правило, органических), обладающих одновременно лиофильными и лиофобными свойствами, называется амфифильностью. Амфифильные молекулы отличаются тем, что одна часть молекулы предпочитает один тип растворителей, другая часть – другой, и эти типы растворителей не совместимы. Обычно одним из растворителей является вода, соответствующая ей часть молекулы является полярной и гидрофильной. Другая часть неполярна и является гидрофобной. Она предпочитает находиться в масле или в воздухе. Амфифильными свойствами обладают поверхностно-активные вещества (ПАВ), липиды, многие пептиды, белки, полимеры. В качестве примера на рис. 8, *a* показана структура амфифильной молекулы стеариновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$.

Попадая в воду, молекулы ПАВ прежде всего заполняют ее поверхность и образуют мономолекулярную пленку. В пленке полярная часть молекулы оказывается погружена в воду, а неполярный гидрофобный радикал находится в воздухе, что приводит к понижению поверхностного натяжения воды. После заполнения поверхности новые молекулы ПАВ переходят в объем воды, где при достижении определенной критической концентрации спонтанно агрегируются и формируют хорошо упорядоченные структуры, такие как сферические мицеллы, цилиндры, бислои и т. д. (рис. 8, *б*).

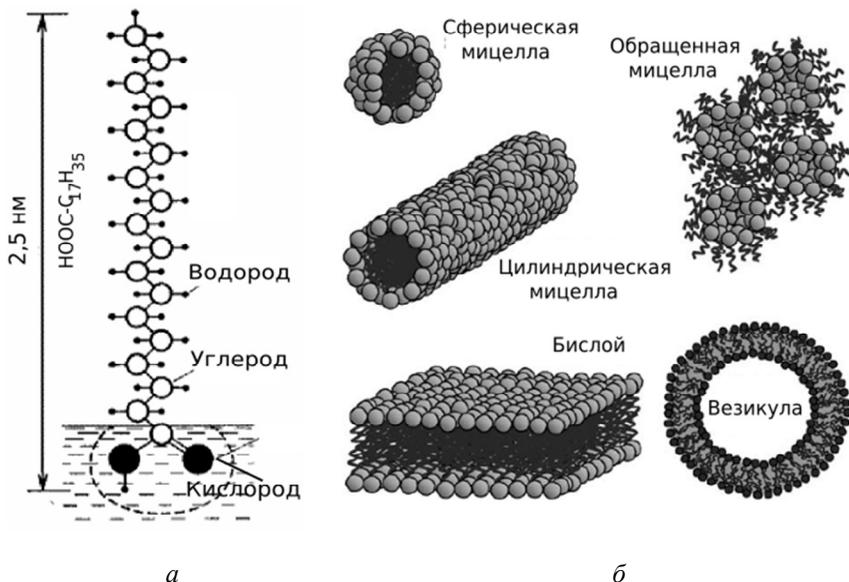


Рис. 8. Модель молекулы стеариновой кислоты, относящейся к классу амфифильных молекул; гидрофильная головная часть молекулы находится в воде, а гидрофобный хвост – в воздухе (а); агрегаты амфифильных молекул: мицелла, обращенная мицелла, цилиндрическая мицелла, бислой, везикула (б)

Такие структуры иногда называют ассоциациями коллоидов. Коллоиды – динамические структуры. Одни молекулы покидают их и переходят в раствор, в то время как другие переходят обратно. Распределение количества молекул в агрегатах близко к гауссову со стандартным отклонением, которое приблизительно определяется квадратным корнем из среднего количества молекул в агрегатах. Временные характеристики критически зависят от специфической структуры молекул, в частности от длины углеводородной цепи. Тип структуры агрегата зависит главным образом от степени упаковки: $N_S = \frac{V_C}{L_C \sigma_A}$. Здесь

V_C – объем гидрофобной части молекулы; L_C – длина углеводородной цепи; σ_A – эффективная площадь головной группы. Для сферических мицелл $N_S \approx 0,33$. Углеводородные группы собраны внутри агрегата, а полярные головные группы направлены в водную фазу. В результате

получается сферический объект, обычно из 30...100 молекул. Типичный внешний диаметр составляет 3...6 нм.

Молекулы с очень малой площадью головной группы, такие как холестерол, имеют тенденцию формировать обращенные мицеллы (в неполярных растворителях). В случае обращенных мицелл количество агрегатов, как правило, мало и они не столь чувствительны к концентрации ПАВ, поэтому для них не наблюдается какого-либо определенного значения степени упаковки. Цилиндрические (стержнеобразные) мицеллы формируются, когда $N_S \approx 0,5$. Бислои образуются преимущественно при $N_S = 0,5...1$. Липиды, образующие бислои, не могут образовывать мицеллярные или цилиндрические структуры вследствие малой площади их головных групп, а также потому, что их алкильные цепи слишком объемны для того, чтобы поместиться в мицеллу. Липиды с параметром N_S , немногим меньшим единицы, имеют тенденцию формирования гибких бислоев или везикул (пузырьков). Липиды с $N_S = 1$ формируют планарные бислои. Липидные бислои имеют фундаментальное значение в биологии, поскольку все биологические мембраны образованы липидными бислоями.

Для синтеза наноматериалов могут использоваться мицеллы (или обращенные мицеллы). Например, можно создать мицеллы, содержащие два необходимых прекурсора, затем позволить мицеллам слиться в одну. Прекурсоры (например, соль металла и восстановитель) взаимодействуют в мицелле с образованием наночастицы. При таком методе синтеза рост наноматериала происходит под влиянием ограничений, накладываемых местной средой (кинетический режим). Размер наночастицы ограничен количеством имеющихся в мицелле прекурсоров. Этот метод синтеза хорошо подходит для производства наноматериалов со структурой «ядро в оболочке».

Мицеллы могут применяться в **мицеллярном синтезе** для получения нуль-мерных и одномерных наночастиц, например полупроводниковых. Оболочка мицеллы создает ограничения для роста агрегатов и позволяет получать частицы малых размеров. Динамичность границы дает возможность осуществлять постепенный приток вещества в мицеллу, т. е. постепенно доставлять реагенты для проведения химической реакции в ее объеме.

В большинстве случаев реагенты для синтеза наночастиц являются водорастворимыми, поэтому целесообразно использование обращенных мицелл. Важнейшей частью обращенной мицеллы является

полярная нанополость, состоящая из гидрофильного поверхностного слоя, образованного полярными группами молекул ПАВ, и водного ядра, в котором и происходит рост наночастиц. Обращенные мицеллы могут растворять относительно большое количество воды без изменения структуры, что позволяет использовать их для синтеза наночастиц контролируемого размера.

Для синтеза наночастиц в обращенных мицеллах необходимо смешать два приготовленных отдельно мицеллярных раствора, содержащих необходимые реагенты. Мицеллы часто сталкиваются одна с другой, коалесцируют, а затем разрываются снова. Реагенты, инкапсулированные внутри мицелл, при этом смешиваются и взаимодействуют с образованием химических соединений. В основе второго метода лежит реакция между веществом, растворенным в липофильной среде, и веществом, заключенным в обращенной мицелле. На последней стадии роста происходит пространственная стабилизация, которая обеспечивается слоем молекул ПАВ, что предотвращает объединение наночастиц.

Синтез наночастиц возможен также в микроэмульсиях – термодинамически стабильных дисперсиях двух несмешивающихся жидкостей, стабилизированных добавлением ПАВ. В таких трехкомпонентных системах, например вода в масле, содержащих неполярный растворитель, воду и поверхностно-активное вещество, при определенных соотношениях их концентраций образуются коллоидные частицы подобные обращенным мицеллам, но большего размера (максимальный размер порядка 100 нм, ограничен расслоением системы). Для синтеза наночастиц смешиваются идентичные микроэмульсии, водные части которых содержат необходимые реагенты. Синтез происходит при коалесценции капель жидкой фазы микроэмульсий.

2.1.5. Золь-гель синтез

Золи – устойчивые по отношению к осаждению высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой (суспензии). Гели – высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, содержащей структурную сетку (каркас), образованную частицами дисперсной фазы. Образуются из золь при их коагуляции или в процессах образования новой фазы из пересыщенных растворов.

Для синтеза методом золь-гель выбирают химическую реакцию, в которой реагирующие вещества растворимы в данном растворителе,

а продукт их взаимодействия нерастворим. При интенсивном перемешивании растворы реагирующих веществ сливаются вместе, и между реагентами начинается происходить реакция. При этом прозрачные растворы мутнеют (стадия золя, или коллоидного раствора) и постепенно начинают загустевать (стадия геля). По достижении желаемого загустения реакцию останавливают изменением температуры, кислотности или добавлением ингибитора.

Метод наиболее интересен для получения наночастиц оксидов металлов. Препараты, типично алкоксиды металлов, сначала подвергаются гидролизу. Последующие реакции уплотнения, например поликонденсация или полиэстерификация, приводят к значительному увеличению вязкости среды. Размером и морфологией сформированных наночастиц оксидов металлов можно управлять изменением условий реакции. Неполная реакция может привести к включению в наноматериал органических остатков.

Например, метоксид титана растворяют в безводном спирте с добавлением в спирт уксусной или другой кислоты – катализатора реакции гидролиза. Полученный раствор вливают в воду при активном перемешивании. При контакте метоксида титана с водой происходит гидролиз: $Ti(OCH_3)_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4CH_3OH$. Образующийся диоксид титана практически нерастворим ни в воде, ни в спирте и начинает выделяться в отдельную фазу: сначала в виде золя (легкое помутнение), затем в виде геля (студнеобразный осадок).

Метод золь-гель с успехом использовался также для получения наночастиц металлов и сплавов, является низкотемпературным.

2.1.6. Дуговой разряд

В процессе сжигания электрода в электродуговом разряде происходит образование плазмы, в состав которой входят частицы материала электрода. Последующая конденсация приводит к образованию наночастиц. Впервые этот метод был применен для синтеза углеродных нанотрубок и проводился в среде инертного газа с использованием графитовых электродов. Возможен синтез в жидкой среде (получение наночастиц Ag). Впоследствии метод был применен к синтезу других наноматериалов, например, наночастиц серебра, наночастиц железа, покрытых кварцем, и наночастиц золота.

2.1.7. Конденсация в инертном газе

Металлические атомы испаряются в инертный газ-носитель при высокой температуре. При охлаждении газа создается пересыщенный пар, происходит гомогенное зарождение наночастиц в газовом потоке и образование кластеров. Процесс заканчивается конденсацией частиц на холодной поверхности или охлаждением во встречном потоке газа. На этой стадии частицы часто формируют агломераты, которые можно отделить при последующей обработке. Этот метод синтеза использовался для производства частиц сажи, диоксида кремния, титана.

2.1.8. Лазерная абляция

Лазерная абляция (от лат. *ablatio* – отнятие) – процесс использования высокоэнергетических пико- и наносекундных импульсов лазерного излучения для удаления вещества с твердой поверхности. В результате действия на мишень лазерного импульса образуется абляционный факел, сформированный ионами унесенного вещества. Побочным результатом абляции является упрочнение поверхности мишени, поскольку давления, развиваемые абляционным факелом, могут достигать порядка сотен гигапаскалей. Образование наночастиц происходит при осаждении частиц из факела на подложку. Абляция может проводиться в разных средах (вакуум, газовая атмосфера, жидкость). Изменением параметров лазерного излучения и среды можно контролировать распределение размеров, фазу наночастиц, получать сплавные и оболочечные наночастицы. Абляцию химических прекурсоров можно проводить в жидких растворителях. Таким способом было синтезировано большое количество разнообразных наноматериалов, например металлов и их окислов, полупроводников, органических материалов.

2.1.9. Синтез в пламени

Синтез в пламени – наиболее широко используемый метод получения наноматериалов в коммерческих количествах. Процесс начинается с испарения прекурсора, вводимого в поток инертного газа. Эта газовая смесь смешивается с топливом и окислителем и затем вводится в пламя. Образование наноматериалов контролируется конфигурацией и составом пламени. Прекурсоры перед введением в пламя могут быть растворены в легко воспламеняющихся органических растворителях

(flame spray pyrolysis). Синтез в пламени использовался для производства различных нанопорошков, в том числе окислов, фуллеренов и нанотрубок.

2.1.10. Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния

Если аморфные материалы подвергать контролируемому рекристаллизационному отжигу и управлять процессами зарождения и роста кристаллитов, то можно получить наноматериалы с кристаллитами небольшого размера (около 10...20 нм и менее) и практически беспористые. В зависимости от условий закалки из жидкого состояния получают три типа структур: обычные поликристаллические или нанокристаллические; аморфно-кристаллические; аморфные, которые трансформируются в нанокристаллические только при последующей термической обработке.

Способом контролируемой кристаллизации из аморфного состояния получены уникальные магнитомягкие материалы.

2.2. Методы синтеза «сверху-вниз»

2.2.1. Механическое измельчение

Механическое измельчение происходит за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий. Измельчение обычно производится в шаровых мельницах и требует большого количества энергии и времени (часы или дни). В процессе дробления вырабатывается тепло, стимулирующее некоторые желательные реакции. Например, при размалывании SiO_2 он может быть восстановлен углеродом, в результате получается нанопорошок чистого кремния и CO_2 . Другой пример – производство наночастиц Fe_2O_3 , образующихся при окислении железа в присутствии воды.

Распределение частиц по размеру оказывается очень широким, морфология сформированных частиц также довольно изменчива. Это накладывает ограничения на применение таких наночастиц в тех случаях, когда требуются частицы с одномодальным распределением по размерам и одинаковой формой (например, в оптических приложениях).

2.2.2. Интенсивная пластическая деформация

Интенсивная пластическая деформация, применяемая для формирования наноструктуры массивных металлических образцов, осуществляется за счет больших деформаций, достигаемых кручением при квазигидростатическом высоком давлении, равноканальным угловым прессованием или использованием других способов.

В варианте с кручением под высоким давлением дискообразный образец помещают в матрицу и сжимают вращающимся пуансоном. Степень деформации обычно регулируется числом оборотов.

В случае равноканального углового прессования образец деформируется по схеме простого сдвига.

В каждом из вариантов средний размер зерен равен около 100 нм.

3. НУЛЬ-МЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ

3.1. Классификация

К нуль-мерным структурам относятся наночастицы, нанокластеры и нанокристаллы. Эти понятия часто (но не всегда) используются как синонимы. Под наночастицами обычно понимают все 0D-нанобъекты независимо от их размера и морфологии, включая аморфные. В соответствии с более строгим определением наночастицы – это аморфные или поликристаллические 0D-наноструктуры с размерами больше 10 нм и относительно большой (~ 15 %) дисперсией размеров. Нанокластеры – аморфные или поликристаллические наноструктуры меньших размеров (т. е. 1...10 нм) с более узким распределением по размерам. Термин «нанокристалл» относится только к монокристаллическим объектам; если нанобъект имеет только отдельные области кристаллическости, то в зависимости от размеров его лучше называть наночастицей или нанокластером.

Аналогично объемным материалам агломерацию наноструктурных некристаллических объектов лучше всего назвать нанопорошком. Нанопорошки отличаются большой эффективной площадью поверхности (ЭПП). Например, ЭПП порошка, образованного сферами единичной плотности диаметром 100 нм, составляет 30 м²/г.

Важно также отметить различие между наночастицами, нанокластерами и традиционными коллоидами. Коллоиды характеризуются большим разбросом морфологии и свойств.

3.2. Нанокластеры

Нанокластеры – это структурно обособленные агломераты атомов или молекул, число которых может изменяться от нескольких единиц до нескольких тысяч. Свойства кластеров отличаются от свойств как отдельных атомов, так и от свойств массивных материалов. Их анализ проведен в разделе 1.1. Субъединицами нанокластеров могут быть атомы одного элемента, молекулы или даже комбинации атомов разных сортов с эквивалентной стехиометрией, например, Na_n , $(\text{SF}_6)_n$, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{Cu}_3\text{Au})_n$, $(\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H})_n$, $(\text{TiO}_2)_n$. В отличие от молекул, свойства которых напрямую зависят от взаимного расположения атомов, свойства нанокластеров определяются исключительно числом субъединиц. В общем случае физические свойства кластеров являются масштабируемыми по отношению к количеству атомов. При увеличении (или уменьшении) количества атомов в кластере на единицу его свойства могут существенно изменяться, причем тем сильнее, чем меньше кластер. Как правило, кристаллические структуры большого нанокластера и массивного материала схожи, но имеют некоторые различия в параметрах решеток. Однако бывают и исключения.

С химической точки зрения кластеры могут быть ионными, атомными и молекулярными. Среди кластеров простых веществ особое место занимают металлические кластеры. Металлические кластеры – неустойчивые образования, стремящиеся к самопроизвольной агрегации и активному взаимодействию со средой, в которой они находятся. Для стабилизации кластеров их окружают лигандами, в качестве которых могут быть молекулы CO , NO , NH_3 , органические соединения, полимеры.

Некоторые из кластеров отличаются повышенной стабильностью. Для них характерна плотнейшая шаровая упаковка атомов, когда каждый атом имеет 12 ближайших соседних. Плотнейшим упаковкам соответствуют локальные минимумы поверхностной энергии. Таким стабильным кластерам соответствуют **структурные магические числа**, определяемые количеством атомов в кластере.

В теоретическом моделировании нанокластеров успешно применялась модель желе. Эта модель представляет кластер как один большой атом, в котором только валентные электроны рассматриваются в явном виде, а пространственное распределение ядер атомов и остальных электронов заменено однородным положительным фоном. Для такой системы можно решить уравнение Шрёдингера с введением соответ-

ствующих квантовых чисел точно так же, как это делается для атома водорода. Основное отличие потенциала, в котором движутся электроны в кластере, состоит в том, что диаметр положительно заряженного ядра сравним с общим размером кластера. В связи с этим более выгодными становятся уровни энергии электронов с большими орбитальными числами, и порядок следования оболочек изменяется (рис. 9, а).

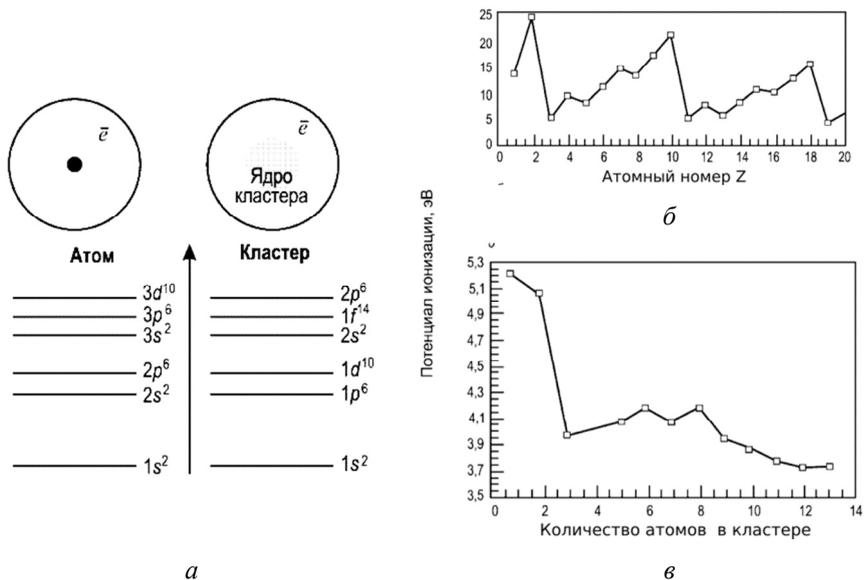


Рис. 9. Электронные уровни атома водорода и кластера – модель железа (а); зависимость энергии ионизации атомов от их атомного номера (б); зависимость энергии ионизации кластеров натрия от числа атомов в кластере (в)

Если на формирование и количество крупных кластеров влияют структурные магические числа, то для малых кластеров большее влияние имеет комбинированная электронная структура всех атомов. Например, потенциал ионизации кластеров натрия, приведенный как функция числа атомов в кластере, имеет пики, соответствующие двум или восьми атомам (рис. 9, в). Это можно сравнить с высоким потенциалом ионизации при удалении электронов с заполненных атомных орбиталей (рис. 9, б). Приведенные факты обосновывают существование понятия **электронного магического числа**. Зависимость потенци-

ала ионизации от размера кластера наблюдается у кластеров как малых, так и больших размеров.

Получение кластеров. Как правило, получение нанокластеров основано на самопроизвольном росте в процессах испарения–конденсации. Пар из атомов или молекул выбранного вещества формируется одним из методов, рассмотренных в разделе 2: термическим испарением, ионным, плазменным или магнетронным распылением, лазерной абляцией, испарением взрывом и др. Пересыщение, необходимое для инициации процесса нуклеации, создается использованием быстрого охлаждения, которое достигается путем резкого расширения пара (в простейшем случае продувкой пара в смеси с инертным газом через сопло). Скорость течения газа в некоторых случаях превышает скорость звука. Размеры кластеров можно варьировать в очень широком диапазоне настраиванием параметров процесса (температуры, давления, диаметра и формы сопла, скорости истечения). Охлаждение может также осуществляться во встречном потоке холодного инертного газа. Распределение по размерам для таких способов получения является очень широким и зачастую требуется дополнительная сепарация.

3.2.1. Металлические нанокластеры

Формирование металлических нанокластеров рассмотрим на примере коллоидного синтеза наночастиц золота в процессе Туркевича (см. раздел 2.1.3). В результате взаимодействия прекурсоров (золотохлористоводородной кислоты и цитрата аммония) концентрация атомов золота в растворе постепенно увеличивается. При достижении достаточного пересыщения начинаются процессы нуклеации. Образовавшиеся ядра увеличиваются в размерах вследствие адсорбции на их поверхности дополнительных атомов золота. Концентрация атомов золота в растворе при этом резко снижается, вместе с этим снижается пересыщение, и образование новых ядер становится маловероятным. Эта стадия важна для обеспечения монодисперсности распределения кластеров по размерам. Последующий рост сопровождается созреванием Оствальда, при котором большие кластеры увеличиваются в размерах за счет уменьшения размера малых кластеров. Степень монодисперсности при этом увеличивается, однако возможно также образование массивных частиц вследствие процессов слияния кластеров. Подавить образование массивных частиц можно снижением концентрации частиц и повышением температуры процесса.

Такая эволюция системы соответствует общепринятой модели коллоидного синтеза различных металлов. Однако электронно-микроскопическое исследование образующихся частиц позволило установить, что рассмотренная модель в данном случае не является верной. В частности, было показано, что на промежуточных стадиях образуются в заметном количестве одномерные структуры, которые впоследствии распадаются на кластеры. В процессе Туркевича образование нейтральных атомов золота проходит через стадии $Au^{3+} \rightarrow Au^{+} \rightarrow Au^0$. Наблюдаемые особенности синтеза могут быть связаны с тем, что стадии нуклеации и последующего роста проходят скорее с участием ионов, чем нейтральных атомов.

Рост металлических нанокластеров проходит через стадию формирования «магических» (плотнупакованных) кластеров, которые проявляют необычную устойчивость и электронную стабильность. Нужно отметить, что пока диаметр кластера меньше приблизительно 10 нм, значительная часть атомов находится на его поверхности, что проявляется в отличии его физических и оптических свойств от свойств массивного металла. Если массивный металл кристаллизуется в гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), то стабильные кластеры этого металла образуются с симметрией икосаэдра или усеченного октаэдра (рис. 10).

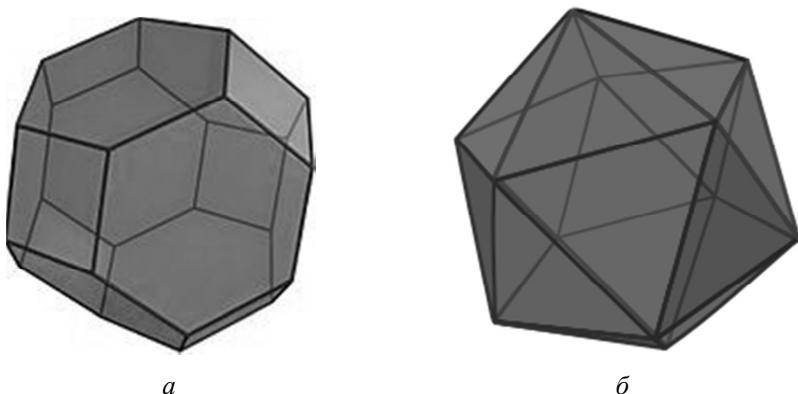


Рис. 10. Усеченный октаэдр (а) и икосаэдр (б)

Количество металлических атомов в кластерах со структурой икосаэдра определяется последовательностью Маккея:

$$N_T = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1,$$

т. е. 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869 и т. д., где $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ – номер упаковки (число оболочек кластера). Количество поверхностных атомов в n -й оболочке равно $10n^2 + 2$. Например, первый стабильный кластер состоит из центрального атома, окруженного 12 атомами на поверхности, соответственно 92 % полного количества атомов являются поверхностными.

Полное количество атомов в кластерах со структурой усеченного октаэдра определяется формулой

$$N_T = 16(n+1)^3 - 33(n+1)^2 + 24(n+1) - 6,$$

число поверхностных атомов – формулой

$$N_S = 30(n+1)^2 - 60(n+1) + 32.$$

Например, первый стабильный кластер состоит из 38 атомов и включает 32 поверхностных атома, окружающих ядро из шести внутренних атомов (84 % атомов расположены на поверхности). Следующие стабильные кластеры содержат 201, 586, 1289, 2406, 4033, 6266 и т. д. атомов. Атомы, лежащие на ребрах усеченного октаэдра, имеют минимальное количество соседних атомов и являются наиболее реактивными. Их количество $N_E = 36(n+1) - 48$. В первом стабильном кластере 24 таких атома, или 63 % от общего количества.

Регулярный кластер структуры усеченного октаэдра может быть обозначен индексами (n, m) с $(n, m > 1)$, где n – количество атомов на ребрах, примыкающих к (111) грани и m – количество атомов, примыкающих одновременно к (111) и (100) граням. Для нанокластеров золота с $N_T > 20$ характерна нерегулярная структура усеченного октаэдра с $0 < n - m \leq 4, m > 1$. Стабильные кластеры такой структуры содержат 79, 140, 225, 314, 459... атомов.

Необходимо отметить, что нанокластерам магического ряда соответствуют только локальные минимумы поверхностной энергии относительно глобального минимума массивного металла с минимальной площадью поверхности (рис. 11).

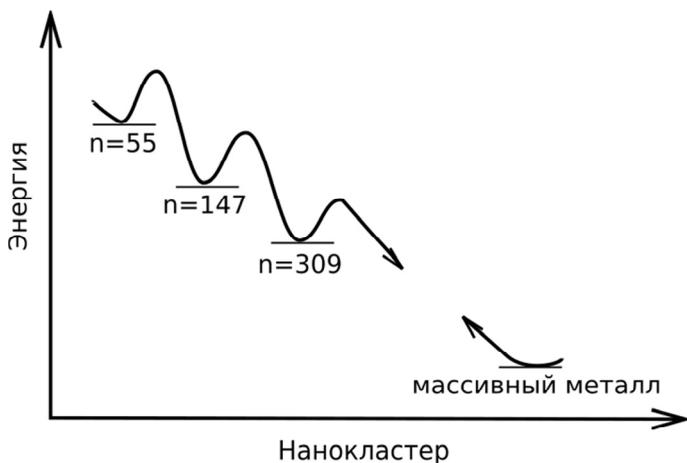


Рис. 11. Локальные минимумы энергии магических нанокластеров со структурой икосаэдра в сравнении с глобальным минимумом массивного металла

Поэтому высокий выход магических кластеров является следствием кинетически контролируемого поверхностного роста. Как только эти магические кластеры образуются, они становятся менее реактивными по отношению к автокаталитическому поверхностному росту в сравнении с другими немагическими кластерами.

До этого момента рассматривались механизмы, объясняющие относительные размеры 0D-наноструктур, без рассмотрения их формы. Форма может контролироваться термодинамикой или кинетикой. Для тех реакций, что контролируются термодинамикой, рост нанокластеров происходит таким образом, чтобы минимизировать полную поверхностную свободную энергию. Поскольку поверхностное натяжение γ (энергия образования поверхности единичной площади) зависит от кристаллографической ориентации поверхности, отдельный кристалл должен предпочесть огранку с максимальным количеством граней, характеризующихся минимальными значениями γ . Для гранецентрированной кубической решетки $\gamma\{110\} > \gamma\{100\} > \gamma\{111\}$, следовательно, предпочтительна восьмигранная структура с максимальным количеством граней (111). Однако часто наблюдается структура усеченного октаэдра, так как она отличается более низкими значениями полной поверхностной свободной энергии, чем октаэдр того же объема.

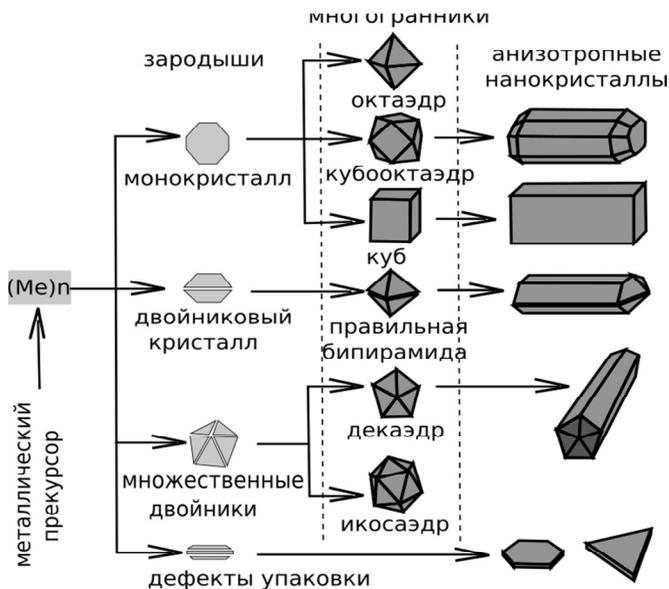


Рис. 12. Различные формы нанокристаллов для металлов с кубической гранцентрированной решеткой

Кинетическое управление ростом наноструктур обычно обеспечивается замедлением разложения прекурсора, для того чтобы усилить влияние созревания Оствальда. При этом начинают формироваться наноструктуры с термодинамически невыгодными формами (случайная упаковка и дефекты) (рис. 12).

3.2.2. Фуллерены

Фуллерены (англ. fullerenes) – класс плотноупакованных нанокластеров углерода в форме многогранников, образованных 12 пятиугольными гранями и различным числом шестиугольных. Открыты в 1985 году Г. Крото, Р. Керлом и Р. Смолли в экспериментах по абляции графита лазерным излучением (Нобелевская премия по химии 1996 года). Минимальное количество шестиугольных граней – 20, общее количество вершин при этом равно 60. Соответствующий кластер имеет форму, максимально близкую к сферической, обозначается C_{60} и называется «бакминстерфуллерен» или «бакибол» – (англ. Buckminsterfullerene, Buckyball), рис. 13.

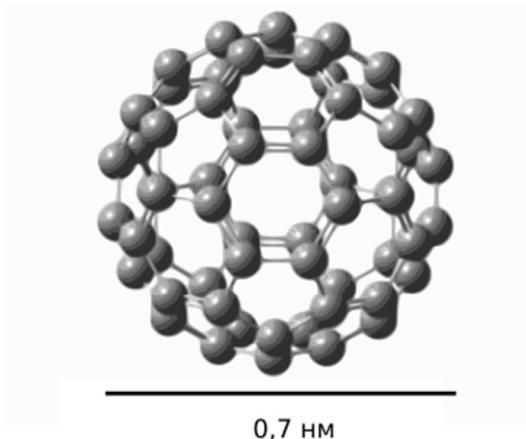


Рис. 13. Модель нанокластера углерода C_{60}

Назван в честь американского архитектора Р. Б. Фуллера. Другие представители семейства – C_{70} , C_{74} , C_{84} и т. д. Среди других кластеров углерода фуллерены отличаются наибольшей стабильностью. Особенностью кластера C_{60} является то, что все его 60 атомов эквивалентны (любой из них принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику). В противоположность этому связи в C_{60} не эквивалентны. Связь $C=C$, являющаяся общей стороной двух шестиугольников, составляет $1,39 \text{ \AA}$, связь $C-C$, общая для шести- и пятиугольника, равна $1,44 \text{ \AA}$. Во всех фуллеренах каждый атом углерода образует три связи с соседними атомами, четвертый валентный электрон образует нелокализованную π -связь, распределенную по всему кластеру, в результате внешняя и внутренняя поверхности покрыты слоем π -электронов.

Фуллерены отличает высокая устойчивость к процессу мономолекулярного распада. Так, молекула C_{60} сохраняет свою стабильность при отсутствии окислителя вплоть до 1700 K , а в присутствии кислорода – при температурах порядка 500 K . При комнатной температуре окисление C_{60} происходит только ионизированным кислородом.

Фуллерены способны образовывать слабо связанные кристаллы, называемые фуллеритами. Связи между отдельными молекулами в фуллеритах обусловлены силами Ван-дер-Ваальса. Поскольку фуллерены стабильны до температур порядка 1000° C , их можно испарять при температурах в несколько сотен градусов непосредственно из

фуллерита. Фуллериты – это третья форма чистого углерода. Молекулы C_{60} при комнатной температуре образуют гранецентрированный кубический кристалл с постоянной решетки 1,415 нм. При понижении температуры приблизительно до 260 К решетка трансформируется в простую кубическую с параметром 1,411 нм. Плотность фуллерита C_{60} равна 1697 кг/м^3 (графита – 2300 кг/м^3 , алмаза – 3500 кг/м^3). Объемная сжимаемость составляет $69 \text{ м}^2/\text{Н}$ (графита – $27 \text{ м}^2/\text{Н}$, алмаза – $1,8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$). Фуллериты, образованные молекулами C_{60} и C_{70} , – полупроводники с шириной запрещенной зоны 1,5...1,95 эВ и 1,91 эВ соответственно.

Легирование кристаллического C_{60} щелочными металлами (А) приводит к образованию новых соединений типа A_3C_{60} – фуллеридов. При этом атомы щелочных металлов находятся в пустотах между молекулами C_{60} . Если для легирования используется калий или рубидий, то фуллериды имеют металлическую проводимость. При низких температурах порядка 20...30 К такие фуллериды обладают сверхпроводящими свойствами.

Фуллерены, в полость которых введены атомы или молекулы, называются интерколированными, или эндоэдрами. Обозначение $Sc_2@C_{84}$ показывает, что внутри фуллеренов C_{84} содержатся два атома скандия.

3.2.3. Получение и применение фуллеренов

Наиболее распространенным методом получения чистых фуллеренов является электродуговое сжигание графитовых электродов в атмосфере гелия при пониженном давлении. Образующаяся сажа растворяется в органических растворителях (толуол и др.), затем раствор фильтруется или центрифугируется и остаток выпаривается. Осадок является смесью C_{60} , C_{70} и небольшого количества высших фуллеренов. В случае необходимости разделения смеси фуллеренов могут применяться методы жидкостной хроматографии. Полезный выход фуллеренов при сжигании графитовых электродов не более 20 %, что определяет высокую стоимость продукта. Альтернативный метод сжигания углеводородов приводит к загрязнению продукта кислородом.

Фуллерены и их производные рассматриваются в качестве потенциальных кандидатов для ряда приложений.

- При внесении асимметрии, например внешним электрическим полем, фуллерены проявляют нелинейные оптические свойства. Они

способны генерировать вторую и третью гармоники с малым временем гашения генерации.

- Фуллерены катализируют превращение метана в углеводороды и предотвращает реакцию коксования.
- Конденсаторы на основе фуллеренов могут быть использованы в качестве датчиков для обнаружения H_2S в N_2 и воды в изопропанолу на уровне промилле.
- Фуллерены можно превратить в алмаз при высоком давлении при комнатной температуре, также их можно использовать в качестве центров нуклеации алмаза при химическом осаждении из газовой фазы.
- Фуллерены используются для усиления, упрочнения, а также улучшения электропроводности сплавов.
- Фуллерены могут использоваться для повышения термостабильности смазок.
- Под действием излучения с энергией кванта > 2 эВ фуллерены полимеризуются и при этом утрачивают способность растворяться в органических растворителях. Это открывает возможность использования их в качестве фоторезистов с высоким разрешением.
- Фуллерены могут быть использованы для создания новых био-препаратов.

3.2.4. Квантовые точки

Особый случай нуль-мерных структур – полупроводниковые нанокристаллы, известные как квантовые точки (КТ). Квантовые точки – это мельчайшие частицы полупроводникового материала диаметром 2...10 нм ($\approx 10^4$ атомов). Квантовые точки проявляют уникальные электронные свойства (см. также раздел 1.1.2), промежуточные между свойствами массивных полупроводников и отдельных молекул. Наиболее очевидным их проявлением является флуоресценция (см. раздел 1.1.10). КТ из одного и того же материала могут испускать свет разной длины волны в зависимости от размера частиц.

В простейшем случае КТ – это однокомпонентные материалы, например, халькогениды, селениды или сульфиды таких металлов, как кадмий или цинк (ZnS , CdS , CdSe ,...). КТ типа ядро в оболочке образованы двумя однокомпонентными материалами, причем один находится внутри другого, более широкозонного, например, ядро CdSe в оболочке ZnS . Оболочки улучшают квантовый выход, поскольку пассивируют

безызлучательные рекомбинационные центры, а также делают КТ более устойчивыми к внешним воздействиям. Покрытие КТ гидрофильными полимерами делает их растворимыми в воде и биосовместимыми для различных медицинских применений. Кроме того, КТ могут быть образованы твердыми растворами полупроводниковых материалов с разной шириной запрещенной зоны.

Полупроводниковые квантовые точки могут применяться в оптике, медицине, квантовых вычислениях. Квантовые точки используются в биомаркировке, изготовлении чернил, красителей и красок, для защиты от подделки, световых дисплеях, а также химических сенсорах. Кроме того, квантовые точки нашли применение в композитах, солнечных панелях и флуоресцентных биометках (например, для отслеживания биомолекул).

Известно несколько способов изготовления квантовых точек, например, коллоидный синтез или формирование из 2D-наноструктур (квантовых ям) с использованием высокоразрешающей литографии. Структуры с квантовыми ямами получают обычно эпитаксиальными методами, такими как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) или газофазное химическое осаждение из металлоорганических соединений. Использование эффектов самоорганизации позволяет ограничиться только эпитаксиальными методами без применения литографии. Так, в процессе гетероэпитаксии в режиме Странского–Крастанова происходит морфологическая перестройка системы от упругодеформированной пленки к системе 3D-островков. При своевременном прекращении роста островки еще не содержат дислокаций несоответствия и в таком состоянии могут быть зарощены матричным материалом. Таким образом формируется двумерный массив КТ одного материала в матрице другого, например КТ InAs в матрице GaAs. Трехмерные массивы КТ можно получить многократным повторением этой последовательности операций.

4. 1D-СТРУКТУРЫ

4.1. Классификация

Все многообразие элементов этого класса укладывается в четыре группы: нанотрубки, нановолокна, нанопроволоки и наностержни (рис. 14). Общим для них является то, что их диаметры находятся в диапазоне размеров 1...100 нм; длины 1D-структур, как правило, оказываются в микрометровом диапазоне или превышают его. Нанотрубки –

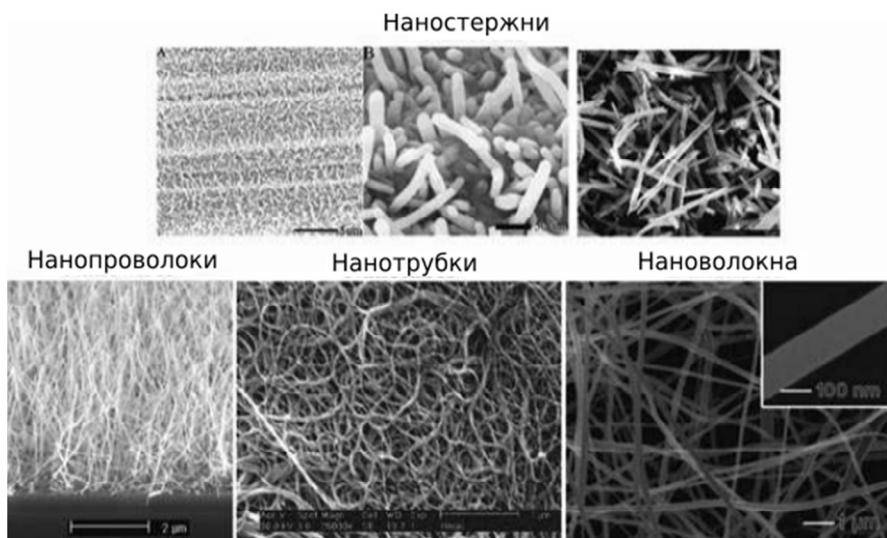


Рис. 14. Изображения 1D-наноструктур, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

1D-структуры, отличающиеся наличием полого ядра. Термин «нановолокно» обычно относится к аморфным и непроводящим 1D-структурам, таким как полимеры. Нанопроволоки, напротив, имеют кристаллическую структуру с металлическими или с полупроводниковыми электрическими свойствами. Наностержни – как правило, кристаллические 1D-наноструктуры, длины которых сопоставимы с их диаметрами (т. е. оба размера меньше 100 нм). Они отличаются жесткими боковыми стенками. Вероятно, более правильным будет отнести такие объекты к стержневидным нанокристаллам. Нанопроволоки, нановолокна и нанотрубки обычно переплетаются и образуют структуру типа «спагетти». Морфология наностержней абсолютно линейна, они легко укладываются в упорядоченные 2D- и 3D-структуры.

4.2. Получение 1D-структур

Известны четыре основных метода получения 1D-структур:

- самопроизвольный рост,
- матричный (темплатный) синтез,
- электроформование,
- литография.

4.2.1. Самопроизвольный рост

Движущей силой самопроизвольного роста является уменьшение энергии Гиббса в процессе фазового перехода, химической реакции или релаксации напряжения. Самопроизвольный рост обычно реализуется в следующих процессах.

- Испарение–конденсация (растворение–конденсация). Рост в преимущественном направлении, необходимый для формирования 1D-структур, могут обеспечивать такие факторы:

- анизотропия скорости роста для разных граней кристалла;
- наличие в выделенных направлениях дефектов структуры, таких как ступени, винтовые дислокации, являющиеся стоками для поступающих частиц;

- преимущественное накопление примесей определенными гранями, приводящее к отравлению примесями.

- Пар–жидкость–кристалл (раствор–жидкость–кристалл). В этом случае рост кристалла в определенном направлении и на заданном участке поверхности регулирует специально вводимый посторонний

материал – катализатор, не встраивающийся в растущий кристалл. В процессе роста этот катализатор образует жидкую каплю сам по себе или при сплавлении с нарастающим веществом, которая играет роль «ловушки» для прекурсоров. Нарастающее вещество осаждается на поверхность роста из пересыщенной капли. Теория метода была предложена более 40 лет тому назад для объяснения явлений при выращивании кремниевых нанонитей или нановискеров, которые было невозможно объяснить с помощью теории испарения–конденсации. Эти явления заключаются в следующем: вдоль направления роста отсутствуют винтовые дислокации и какие-либо другие дефекты, направление роста $\langle 111 \rangle$ является самым медленным по сравнению с другими низкоиндексными направлениями, всегда необходимо наличие примеси, на кончике нанонити всегда обнаруживается жидкая капля. *Пример:* рост нанонитей кремния с золотом в роли катализатора (рис. 15).

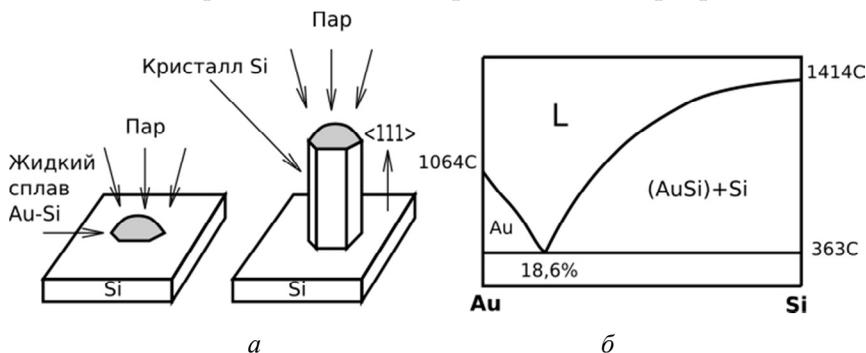


Рис. 15. Рост кремниевой нанопроволоки в присутствии наночастицы золота (а); фазовая диаграмма системы Si–Au (б)

Оптимальный диапазон температур для роста по механизму пар – жидкость–кристалл легко определить по фазовой диаграмме системы. Нижняя граница этого диапазона должна быть выше эвтектической температуры, при этом катализатор находится в жидком состоянии (рис. 15, б). Существует размерный эффект, проявляющийся в понижении температуры плавления наночастиц с уменьшением их размера. Температура эвтектики также должна зависеть от размера наночастицы и должна быть соответствующим образом скорректирована. Модель роста пар–жидкость–кристалл является также общепринятой моделью роста вертикально упорядоченных углеродных нанотрубок (см. раздел 4.3).

4.2.2. Матричный (темплатный) синтез

Матричный (темплатный) синтез наноматериалов – это метод, основанный на выращивании 1D-наноматериалов в каналах специальных матриц, в качестве которых могут использоваться мембраны из оксида алюминия, стекла, слюды, кварца, кремния, цеолитов и полимеров, таких как поликарбонат, полиэстер, полиэтилентерефталат. Когда осаждение пространственно ограничено порами матрицы, образуются нанокомпозиты. Если матрицу удаляют, получают наностержни или нанонити. Пластмассовые мембраны часто предпочтительнее других, потому что они легко растворяются. Поры в матрицах содержатся изначально как естественное свойство материала (цеолиты) или формируются специально методами электрохимического травления (Al_2O_3 , Si). Поры в трековых мембранах (слюда, полимеры) создают бомбардировкой элементарными частицами и последующим растравливанием треков. Типичная толщина мембран – несколько микрометров, диаметры пор находятся в диапазоне от 20 до 200 нм, поверхностная плотность пор составляет от 10^4 до 10^9 пор/ cm^2 . Матричный синтез может быть использован для получения наностержней, нанонитей и нанотрубок полимеров, металлов, полупроводников, оксидов и полимеров с металлической проводимостью. Для осаждения материала в порах применяют химическое и электрохимическое осаждение, электрофоретическое осаждение, заполнение матриц и электроформование волокон.

Электрохимическое осаждение. Как правило, электрохимическое осаждение применяется к электропроводящим материалам. Типичная установка для темплатного синтеза 1D-структур посредством электрохимического осаждения представлена на рис. 16.

Фактически она является множеством электрохимических ячеек в мембране из оксида алюминия. Нижний металлический электрод является катодом. Анод располагается параллельно катоду в растворе соединения металла, из которого будут формироваться нанопроволоки (например, кобальт осаждают из сульфата кобальта). При приложении электрического поля катионы, образующиеся в растворе, движутся к катоду и восстанавливаются на нем, приводя к росту нанопроволок в порах матрицы. В процессе осаждения ток через ячейки меняется (рис. 16, б). Это связано с изменением эффективной площади контакта катода и раствора. Длина нанопроволок определяется длительностью процесса. Для получения полых металлических нанотрубок необходимо, чтобы рост происходил не вдоль оси трубки, а на всей внутренней

поверхности пор сразу. Для этого стенки пор необходимо сделать проводящими. Такую химическую модификацию стенок пор осуществляют обработкой силанами, например, цианосиланами для электрохимического формирования нанотрубок золота.

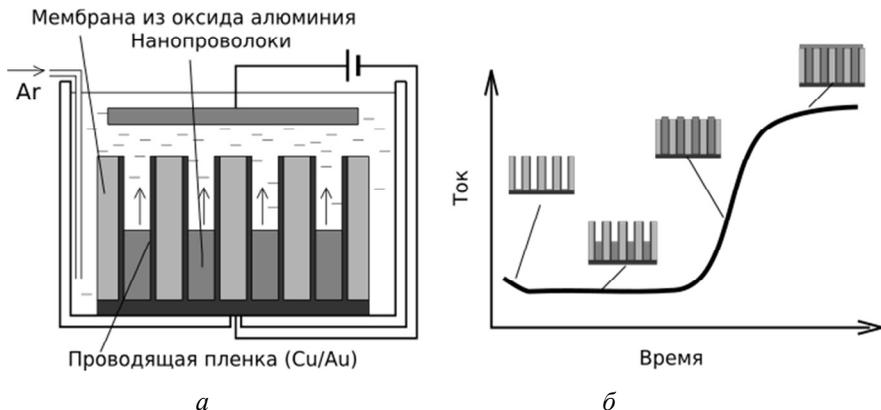


Рис. 16. Установка для темплатного синтеза 1D-структур (а); вариации тока через ячейки в процессе синтеза (б)

Важно отметить различие между электрохимическим осаждением и обычным химическим. При обычном химическом осаждении раствор должен содержать восстановитель, осаждение происходит на стенках пор, причем ни стенки, ни осаждаемый материал не должны быть электропроводящими (может потребоваться специальная подготовка стенок пор). В результате формируются полые волокна или нанотрубки. При электрохимическом осаждении длину нанонитей и наностержней можно контролировать изменением времени осаждения, тогда как при химическом осаждении длина нанотрубок определяется длиной каналов или пор. Полимеры, как правило, образуют нанотрубки даже при использовании электрохимического осаждения.

Электрофоретическое осаждение. На поверхности наночастиц, диспергированных в полярном растворителе или растворе электролита, образуется электрический заряд в результате протекания одного или нескольких из следующих процессов: преимущественного растворения или осаждения заряженных частиц, преимущественного восстановления или окисления и адсорбции заряженных частиц, например, полимеров. При приложении внешнего электрического поля происходит

направленное движение заряженных частиц из коллоидной дисперсии или золя на поверхность электрода (электрофорез). Если частицы положительно заряжены (точнее говоря, имеют положительный дзета-потенциал), то осаждение частиц будет происходить на катоде, в противном случае – на аноде. На электродах протекают поверхностные электрохимические реакции с отдачей и присоединением электронов. При осаждении частиц их двойной электрический слой разрушается и частицы коагулируют. Осаждаемое вещество при электрофоретическом осаждении не обязательно должно быть электропроводящим. Существенным для этого метода является то, что наночастицы в коллоидных дисперсиях обычно стабилизированы по электростатическому или электростерическому механизму. Пленки или массивные объекты, выращенные этим методом, в сущности представляют собой плотные агрегаты наночастиц. Такие пленки или массивные объекты являются пористыми, т. е. содержат пустоты. Плотность упаковки сильно зависит от концентрации частиц в золях или коллоидных дисперсиях, дзета-потенциала, внешнего электрического поля и кинетики реакции между поверхностями частиц. Низкая скорость реакции и низкая скорость осаждения наночастиц на поверхность позволяет частицам релаксировать на поверхности осаждения, что способствует получению высокой плотности упаковки. Одномерные объекты получаются при использовании матриц.

Заполнение матриц. В этом случае матрица может заполняться жидкими прекурсорами (под действием капиллярных сил), расплавами и растворами (нагнетанием под давлением), химическим осаждением из газовой фазы, центрифугированием.

В случае нагнетания расплавов под давлением обычно используют легкоплавкие материалы (т. е. металлы или полупроводники). Матрицы должны быть химически и структурно стабильными при высоких температурах и давлениях, поэтому изготавливаются из оксида алюминия или стекла. При использовании оксида алюминия этим методом можно синтезировать как металлические (Bi, In, Sn, и Al), так и полупроводниковые (Se, Te, GaSb и Bi_2Te_3) нанопроволоки с высокой степенью кристалличности. В расплав можно ввести сурфактанты (например, медь в расплав висмута), чтобы уменьшить поверхностное натяжение жидкости и контактный угол между поверхностями жидкости и матрицы. Это снижает необходимое давление и максимизирует степень заполнения пор. Метод позволяет получать нанопроволоки

с высокой степенью кристалличности с предпочтительным направлением кристаллографической ориентации вдоль оси нанопроволоки.

Метод электроформования волокон (электроспиннинг, или электропрядение) был изначально разработан для получения ультратонких полимерных волокон. Суть метода заключается в том, что электрические силы на поверхности раствора или расплава полимера преодолевают поверхностное натяжение и приводят к образованию вытянутой заряженной тонкой струйки. Когда эта струйка высыхает или затвердевает, получается заряженное волокно с диаметром нанометрового масштаба. Такие волокна нашли широкое применение в оптике, микроэлектронике, производстве защитной одежды.

4.3. Нанотрубки

Наиболее широко изученные 1D-наноматериалы – углеродные нанотрубки (УНТ), однако существуют также нанотрубки металлов, окислов, полупроводников, карбидов, боридов и т. д. Большое количество неорганических нанотрубок было синтезировано в последние годы.

4.3.1. Углеродные нанотрубки

Эти структуры были обнаружены Сумио Ииджимой в 1991 г. УНТ подразделяются на два основных типа – одностенные (ОСНТ) диаметром 1...2 нм и многостенные (МСНТ). Многостенные являются коаксиальными структурами из вложенных одна в другую одностенных нанотрубок, или свитками. Внешний диаметр МСНТ находится в диапазоне от 2 до 25 нм, диаметр внутреннего отверстия 1...8 нм. Расстояние между слоями 0,34 нм или 0,68 нм. Отношение длины нанотрубок к диаметру обычно находится в диапазоне от 10^2 до 10^4 и более. Предел прочности УНТ приблизительно в 20 раз больше, чем предел прочности стали – особенность, приписываемая чрезвычайно сильной sp^2 -связи. Представление о механических свойствах УНТ в сравнении со свойствами других материалов можно получить из таблицы.

Одностенную нанотрубку можно представить как свернутый в трубку лист графена (см. раздел 5.2). В зависимости от ориентаций углеродных шестиугольных колец к оси трубки в двух предельных случаях различают зигзагообразные или креслообразные (зубчатые) нанотрубки (рис. 17).

**Сравнительные значения механических параметров
для некоторых материалов**

Материал	Предел прочности σ_0 , МПа	Плотность ρ , кг/дм ³	σ_0 / ρ , кН·м/кг
Бетон	10	2,3	4,34
Нейлон	75	1,15	97,3
Сталь	2000	7,86	254
Титан	1300	4,51	288
SiC	3440	3,16	1088
Стекловолокно	3400	2,60	1307
Графит	4300	1,75	1457
Кевлар	3620	1,44	5246
УНТ	62 000	1,34	46 268

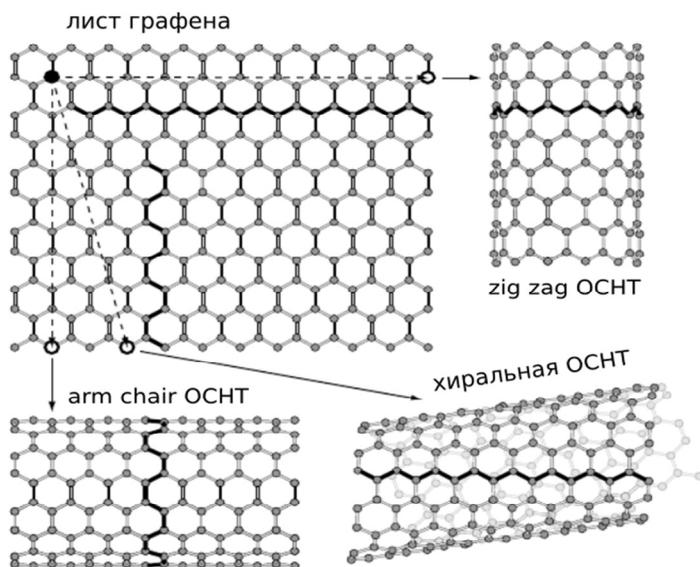


Рис. 17. Варианты свертывания листа графена в углеродную нанотрубку

Все промежуточные варианты относят к хиральным нанотрубкам. Они характеризуются вектором хиральности. Вектор хиральности в решетке графена соединяет кристаллографически эквивалентные узлы. Направление и длину вектора хиральности определяет пара индексов (m, n) : $\mathbf{AA}' = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$, где \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 – элементарные векторы трансляции (рис. 18).

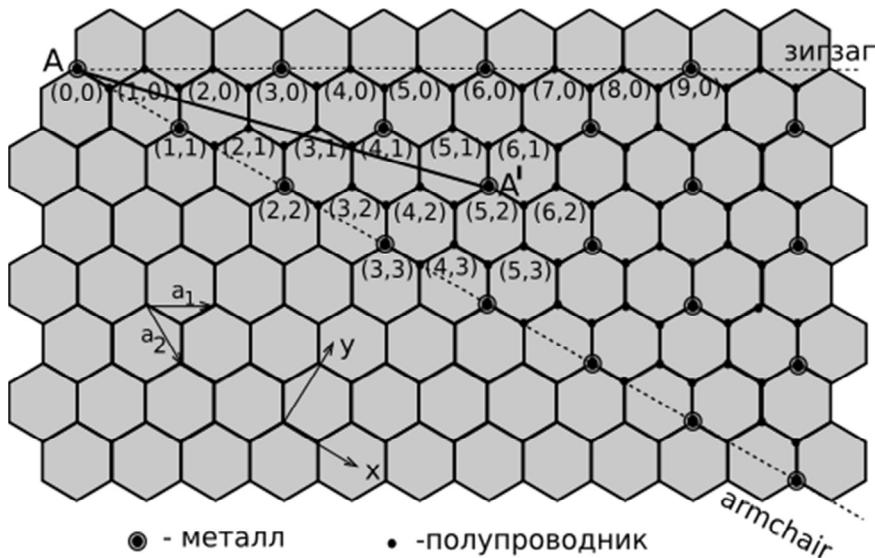


Рис. 18. Система индексации нанотрубок:

\mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 – элементарные векторы трансляции; $\mathbf{AA}' = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ – хиральный вектор. При сворачивании нанотрубки точки \mathbf{A} и \mathbf{A}' совмещаются. Угол α между \mathbf{a}_1 и \mathbf{AA}' – угол хиральности. Компоненты хирального вектора определяют индекс нанотрубки (m, n) .

Все трубки с индексами вида $(m, 0)$ – зигзагообразные, (n, n) – зубчатые

Компоненты хирального вектора составляют индекс нанотрубки (m, n) . Угол α между \mathbf{a}_1 и вектором хиральности – угол хиральности ($0 \leq |\alpha| \leq 30$). В случае зигзагообразных трубок $\alpha = 0$, в случае зубчатых $\alpha = 30$.

$$\cos \alpha = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}.$$

Длина вектора хиральности – фактически диаметр нанотрубки D , поэтому

$$D = \frac{\sqrt{3d_{C-C}}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

где d_{C-C} – длина связи C–C (1,41...1,44 Å).

В зависимости от того, как свернут графеновый лист, электрическая проводимость ОСНТ может изменяться от металлической до полупроводниковой. Зубчатые нанотрубки всегда металлические, зигзагообразные могут быть как металлическими, так и полупроводниковыми. Если $m - n = 3i$, где i – целое число, то нанотрубки с такими индексами – металлические, в иных случаях – полупроводниковые. Ширина запрещенной зоны полупроводниковых ОСНТ находится в диапазоне примерно от 10 мэВ до 1 эВ. Для нанотрубок одной и той же хиральности запрещенная зона обратно пропорциональна диаметру трубки:

$$E_g (\text{эВ}) = \frac{3,13d_{C-C}}{D}.$$

Плотность состояний ОСНТ характеризуется резкими максимумами вследствие ограничения движения вдоль направлений, перпендикулярных оси трубки (рис. 2 и 19).

Нанотрубки могут содержать некоторые количества пятиугольников или семиугольников вместо правильных шестиугольников. Наличие таких дефектов в структуре нанотрубок приводит к нарушению их цилиндрической формы, вызывает изгиб НТ, а также может изменять тип и величину их электропроводности.

Минимальное зарегистрированное значение удельного сопротивления НТ составляет $5,1 \cdot 10^{-8}$ Ом · м (сопротивление графита вдоль плоскости слоев – $3,8 \cdot 10^{-7}$ Ом · м, меди – $1,7 \cdot 10^{-7}$ Ом · м). В то же время сопротивление НТ может изменяться в значительных пределах – от $5,1 \cdot 10^{-8}$ до $5,1 \cdot 10^{-2}$ Ом · м (зависит от типа трубки, ее изгиба, плотности дефектов, наличия адсорбированных атомов и молекул на боковой поверхности трубки, присутствия частиц в канале и т. д.). Нанотрубки способны длительно выдерживать ток плотностью более 10^{10} А/см² без какой-либо деградациии (для металлических проводников плотность тока ограничена величиной, меньшей 10^6 А/см², вследствие электромиграции и тепловыделения).

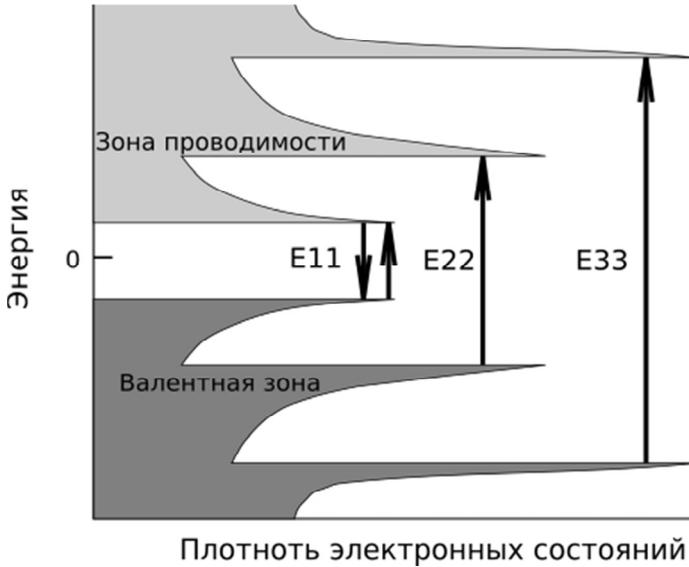


Рис. 19. Плотность состояний полупроводниковых ОСНТ

Движение электронов вдоль оси **низкоомных одностенных УНТ** является баллистическим, электрическое сопротивление не зависит от длины и диаметра трубки и равно $R_0 = h / 2e^2 = 12,9$ кОм. Величина R_0 называется квантом электрического сопротивления. В тех случаях, когда движение электрона не является баллистическим, $R = \rho L / \pi D^2$, где ρ – удельное сопротивление НТ.

4.3.2. Получение УНТ

Известны три основных метода получения углеродных нанотрубок:

- лазерная абляция графитовой мишени;
- электродуговое испарение графитового электрода;
- химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ).

Два первых метода применяются также для получения фуллеренов, (см. раздел 3.2.3). В этих двух случаях рост происходит при температурах, близких к точке плавления графита (3000...4000 °С). Выход УНТ является низким. При введении в графит никеля и кобальта (по 0,5 ат. %) выход УНТ увеличивается до 70...90 %. Причина увеличе-

ния эффективности заключается в каталитическом действии металлов. В отсутствие металлических наночастиц на концах нанотрубок быстро образуются полусферические элементы фуллеренов, трубки становятся закрытыми, и их рост завершается. Каталитическим действием обладают различные наноразмерные материалы (например, металлы: Co, Ni, Fe, Y, Mo, Au, Ag, Cu, Pd, Rh, Mg, Mn, Cr, Sn, Al; полупроводники: Si, Ge; карбиды: SiC, Fe₃C; окислы: SiO₂, Al₂O₃, TiO₂). К сожалению, наночастицы катализатора загрязняют конечный продукт. В обычном состоянии они легко растворяются минеральными кислотами. Если же они находятся в инкапсулированной форме внутри углеродных кластеров, очистка требует вскрытия углеродной оболочки, что является сложной задачей. Для получения МСНТ катализа не требуется, однако продукт будет содержать в большом количестве фуллерены и другие углеводороды. Кроме того, дуговые методы приводят к получению смеси ОСНТ и МСНТ различных диаметров и морфологии с большим содержанием аморфной сажи. Эти методы трудно масштабируются для получения нанотрубок в промышленных количествах.

Сейчас преимущественным методом получения УНТ является ХОГФ. Метод низкотемпературный (≈ 500 °С), легко масштабируем и используется для производства УНТ в количествах килограмм и более. Суть метода заключается в каталитическом разложении углеводородных прекурсоров (как правило, метана или ацетилена, реже СО, метанола, этанола). Детали механизма роста сегодня еще не вполне ясны. В основном используется модель пар–жидкость–кристалл (см. раздел 4.2.1), которая была сначала предложена для роста полупроводниковых вискерев. Эта модель предполагает, что катализатор образует жидкую каплю, действующую в качестве предпочтительного места адсорбции для газообразных прекурсоров. Последующий рост нанотрубок происходит посредством кристаллизации в границе раздела жидкость–твердое тело из суперпересыщенных капелек катализатора при условии постоянного поступления углеродсодержащего прекурсора. Углерод, образующийся при термическом разложении прекурсора, растворяется в наночастице металла. При достижении состояния пересыщения на одной из граней частицы катализатора происходит энергетически выгодное «выделение» избыточного углерода в виде искаженной полусферы фуллерена. В стационарном состоянии продолжающий поступать углерод является избыточным, поэтому эквивалентное количество атомов углерода сбрасывается из наночастицы в нарастающий из полуфуллерена углеродный каркас нанотрубки.

Очень важным при определении режима роста УНТ является взаимодействие между подложкой и катализатором. Когда смачиваемость подложки катализатором хорошая, УНТ не в состоянии вытолкнуть частицу катализатора с подложки. Углеродные преципитаты, формирующие УНТ, выделяются из верхней части частицы катализатора. Это называется базовым режимом роста. Если смачиваемость оставляет желать лучшего, преципитаты углерода агрегируются на дне частицы катализатора, а сама частица находится на вершине УНТ. Важным также является правильный выбор подложки и катализатора. Наиболее существенными качествами подложки являются химическая и термическая стабильности при типичных температурах процесса ХОГФ. Как правило, используются оксидные подложки, такие как Al_2O_3 и SiO_2 . Металлы в таких условиях легко окисляются, а на поверхности кремния образуют сплавы или силициды, поэтому их выбор ограничен (Au, Ag, W, некоторые сплавы и др.). Чтобы предотвратить диффузию в подложку каталитического материала, обычно применяют диффузионно-барьерные подслои (например, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cr, Ir, W, Ta, Ti).

Свойства катализатора оказывают существенное влияние не только на режим и скорость роста, но также на диаметр и хиральность нанотрубок. В качестве катализатора обычно используется один из ряда переходных металлов (Fe, Co, Ni). Катализатор наносится не в виде сплошной тонкой пленки, а в виде покрытия из нанокластеров. Методы осаждения могут быть физическими (например, напыление из пара) или химическими (например, осаждение из раствора). Выращенные нанотрубки могут отличаться по диаметру и высоте вследствие локальных вариаций количества и размеров нанесенных наночастиц катализатора. Особенно заметное влияние размер частиц катализатора оказывает на диаметр УНТ. Для получения УНТ с узким распределением по величине диаметра необходимо обеспечить соответствующую однородность размеров частиц катализатора.

Влияние температуры на диаметр УНТ связано с агрегированием катализатора в процессе созревания Оствальда (рост крупных частиц катализатора за счет убывания мелких). Кластеры, которые слишком малы, не способны выращивать УНТ, так как они быстро теряют свою каталитическую активность из-за покрытия аморфным углеродом. Кластеры очень большого размера также не способны выращивать УНТ, но уже вследствие отсутствия достаточного для пересыщения количества углерода. Пригодны только кластеры надлежащего размера. Разные температуры роста приводят к различным распределениям

кластеров по размерам и соответственно к различным диапазонам диаметров полученных УНТ. Диаметр УНТ можно управлять выбором подходящего состава газов. Например, УНТ с большими диаметрами можно получить путем добавления в процесс ХОГФ NH_3 . ОСНТ, обладающие наиболее привлекательными электронными свойствами, получают при использовании очень маленьких частиц катализатора, имеющих диаметр от 1 до 2 нм.

Для создания на основе ОСНТ электронных приборов необходимо уметь выделять полупроводниковые трубки из единого массива полупроводниковых и металлических. Общепринятой методики еще нет. Установлено, что введение в поток углеродсодержащего газа композиции этанол/метанол приводит к предпочтительному росту полупроводниковых нанотрубок, их содержание в этом случае составляет более 95 %. УНТ необходимого типа можно удалять травлением (например, водяной пар удаляет металлические УНТ). Возможен предпочтительный рост металлических ОУНТ в электрическом поле. Рост полупроводниковых ОСНТ можно подавлять воздействием ультрафиолетового излучения.

ХОГФ позволяет осуществить на поверхности, покрытой наночастицами катализатора, рост упорядоченных массивов УНТ. Известно несколько стратегий, в том числе применение направленного электрического поля, модификация подложки и управление потоком газа.

- Электрическое поле поляризует нанотрубки, в результате они растут вдоль направления поля.

- Стратегия модификации подложки также имеет несколько вариантов:

- на ранней стадии исследований вертикально упорядоченные массивы МСНТ выращивали с помощью ориентирующих матриц роста, таких как пористый кремний или мембраны из оксида алюминия (см. раздел 4.2.2);

- некоторые монокристаллические подложки со ступенчатой морфологией поверхности обладают ориентирующим действием на рост нанотрубок, например, некоторые плоскости сапфира;

- ориентирующего эффекта можно добиться тщательным подбором параметров катализатора на подложке. Эффективно применение катализатора в виде сплава St-Me-N , где St – катализатор (Ni, Co, Fe, Pd); Me – связующий металл (из V–VII групп Периодической таблицы элементов); N – азот. Такая система отличается широким набором факторов, влияющих на процесс роста, что позволяет управлять параметрами

массивов УНТ, такими как высота, плотность, диаметр. Морфология поверхности этих слоев также играет важную роль в формировании конечной структуры.

- В некоторой критической области температур катализатор и УНТ находятся в плавающем состоянии из-за того, что взаимодействие между УНТ/катализатором и подложкой при высокой температуре является слабым. В этой ситуации поток газа будет оказывать значительное влияние на выравнивание массива УНТ. Кроме того, поскольку катализатор не связан с подложкой, время жизни и активность катализатора повышаются. Это дает возможность выращивать сверхдлинные массивы УНТ.

Фактически, методика роста вертикально-ориентированных УНТ позволяет выращивать наноструктуры вдоль определенных направлений в определенных местах (покрытых катализатором в форме нанокластеров). Это может оказаться полезным для формирования электронных устройств, в том числе интегральных схем.

Вертикально ориентированные 1D-наноструктуры (не только УНТ) могут также использоваться для получения супергидрофобных покрытий, которые в состоянии поднять водные капельки выше поверхности и тем самым устранить смачивание.

4.3.3. Применение УНТ

С момента открытия УНТ предложено множество вариантов их использования. Они могут применяться в качестве добавок для улучшения функциональных свойств материалов или для изготовления приборов и устройств:

- датчики для измерения механических свойств;
- сенсоры газов;
- биосенсоры;
- оптические сенсоры;
- высокоэффективные сорбенты, фильтры;
- эмиттеры электронов;
- микроэлектронные приборы;
- аккумуляторы механической энергии;
- суперконденсаторы;
- углеродные электроды;
- углеродные-микроэлектромеханические или наноэлектрические структуры.

Первые транзисторы на основе единичных УНТ созданы в 1998 году. Они обеспечивают гораздо более высокую энергоэффективность при таком же быстродействии, что и кремниевые транзисторы. В 2016 году удалось создать тонкий слой, в одном микрометре ширины которого умещалось 47 нанотрубок. Для отделения полупроводниковых нанотрубок от металлических использовалась специально разработанная технология с применением полифлуоренов и политиофенов. Соотношение типов нанотрубок удалось довести до 99,98 %. Для формирования упорядоченных параллельных рядов нанотрубок на подложке применялась методика самосборки из раствора. Плотность тока насыщения транзисторов оказалась равной 900 мкА/мкм, что сопоставимо и даже превосходит соответствующие параметры современных транзисторов на основе кремния и арсенида галлия с аналогичными размерами.

Группа исследователей из Стэнфордского университета в 2013 году впервые сообщила о создании демонстрационного образца процессора, в котором вместо кремния применялись углеродные нанотрубки. При изготовлении прибора сначала на подложке формировались металлические площадки к областям истока, стока и затвора транзисторов и соединения между ними. На место каждого будущего p -канального МОП-транзистора наносилась смесь из сотен металлических и полупроводниковых нанотрубок. Металлические УНТ выжигались электрическим током. Полупроводниковые трубки при этом сохранялись вследствие относительно высокого электрического сопротивления. В результате содержание полупроводниковых трубок доводилось до 99,5 %. Негативное влияние оставшихся единичных дефектных нанотрубок устраняли путем адаптации программного алгоритма. В результате каждый логический элемент был сформирован из 10...200 нанотрубок, обладавших только нужными свойствами. Из таких отдельных элементов удалось собрать микропроцессор, состоящий из ста семидесяти восьми транзисторов. Этого достаточно, чтобы выполнять 20 операций из стандартного набора MIPS. Частота процессора составляет 1 кГц.

Нанотрубки проявляют способность заполняться различными веществами под действием капиллярных сил. Заполнение полости трубок расплавленным свинцом позволило получить свинцовый провод диаметром 1,3 нм. Жидкие вещества, поверхностное натяжение которых превышает 200 мН/м, не способны втягиваться в нанотрубку при отсутствии избыточного давления. Заполнение НТ несмачивающим металлом требует совершения работы, пропорциональной внутренней

поверхности трубки. Из этого следует, что материал, содержащий нанотрубки, может использоваться в качестве аккумулятора механической энергии с удельной плотностью энергии порядка нескольких сотен джоулей на грамм, что сопоставимо с величиной удельного энергозапаса в электрохимических конденсаторах.

Теплопроводность углеродных нанотрубок более чем в два раза выше, чем у алмаза – самого теплопроводящего природного минерала. Это свойство позволяет применять УНТ для отвода тепла от электронных компонентов.

5. 2D-СТРУКТУРЫ

5.1. Химические связи углерода

Нейтральный атом углерода содержит шесть электронов. В основном состоянии он двухвалентен и имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Однако в большинстве химических соединений углерод четырехвалентен. Это состояние получается при переходе одного электрона из состояния $2s$ в $2p$; данному возбужденному состоянию соответствует конфигурация $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Электронные облака, имеющие вид объемных восьмерок, вытянуты вдоль координатных осей. Существует три основных валентных состояния. В первом валентном состоянии (sp^3) атом углерода, находящийся в центре тетраэдра, имеет четыре эквивалентные связи с атомами в вершинах тетраэдра. При этом происходит смешение одного s - и трех p -электронов (sp^3 -гибридизация). Отсутствует четкое подразделение на s - и p -электроны. Такая модель соответствует конфигурации связей в алмазе. Конфигурации связей в графите соответствует второе валентное sp^2 -состояние (тригональная модель). Атом углерода имеет три равноценные σ -орбитали, расположенные в одной плоскости под углами 120° друг к другу, которые образуются в результате смешения двух p -электронов и одного s -электрона (sp^2 -гибридизация). Четвертый электрон соответствует π -орбитали. Его гантелеобразное облако вытянуто перпендикулярно плоскости, в которой расположены σ -орбитали. Третье валентное состояние (sp -гибридизация) возникает при смешивании одного s - с одним p -электроном, в результате чего они образуют две асимметричные гибридные орбитали.

Таким образом, в углеродных материалах могут реализовываться два основных типа ковалентных связей: σ и π . Вторая менее прочна, чем первая вследствие меньшего перекрытия электронных орбиталей.

Связи в соединениях с sp^3 -гибридизацией – это четыре σ -связи, для sp^2 -гибридизации это три σ -связи и одна π -связь, а при sp -гибридизации – две σ - и две π -связи.

5.2. Графен

Графен – двумерный кристалл атомов углерода, упакованных в гексагональную решетку толщиной в один атом (см. рис. 17) и соединенных σ -связями. Кристаллическая решетка графена состоит из двух эквивалентных подрешеток. Соответственно в элементарной ячейке кристалла находятся два атома, обозначенные буквами A и B (рис. 20), принадлежащих разным подрешеткам.

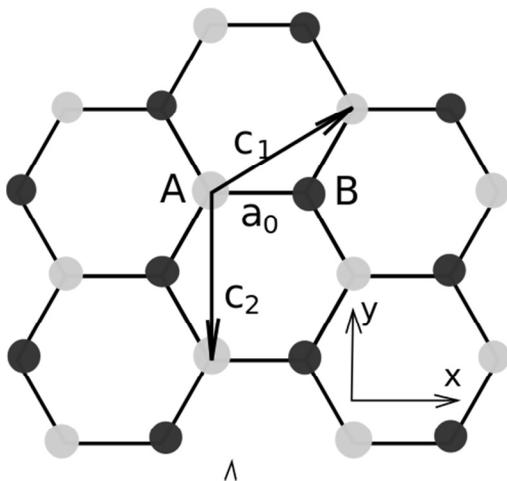


Рис. 20. Элементарная ячейка графена

Каждый атом одной подрешетки имеет три ближайших соседа в другой подрешетке.

Графеновые листы – это фактически структурные элементы графита. Иногда графеном называют системы из нескольких монослоев углерода, но следует понимать, что если число слоев в такой системе превышает четыре-пять, ее свойства уже мало отличаются от свойств графита.

Графен отличается сочетанием уникальных свойств: например отношение площади поверхности к ее массе равно $2000 \text{ м}^2/\text{г}$, модуль

Юнга $\approx 1,0$ ТПа, прочность на разрыв ≈ 42 Н · м соответствует теоретическому пределу.

Начиная с середины XX столетия графен становится объектом интенсивных теоретических исследований, позволивших установить его электронную структуру. Это имеет первостепенное значение, так как электронная структура – основа для понимания свойств графена и анализа устройств. Кроме того, она позволяет объяснить происхождение зонной структуры углеродных нанотрубок. Зона Бриллюэна графена шестиугольная, из шести углов которой только два являются независимыми. Соответствующие углам точки обычно обозначают как K_+ и K_- или K и K' . Вблизи этих точек зависимость энергии от квазиимпульса $E(\hbar k)$ (закон дисперсии) описывается коническими поверхностями, точки K_+ и K_- соответственно называются коническими, или дираковскими точками (рис. 21).

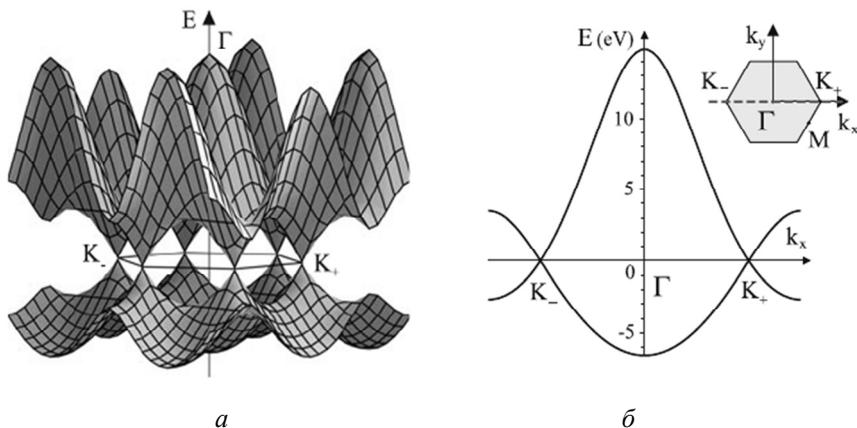


Рис. 21. Зонная структура монослойного графена в окрестности первой зоны Бриллюэна. Зона проводимости и валентная зона соприкасаются в шести точках зоны Бриллюэна, две из них обозначены как K_- и K_+ ; Γ – центр зоны Бриллюэна (а); сечение зонной структуры вдоль оси k_x (б). В низкоэнергетическом приближении зависимость энергии от величины волнового вектора вблизи краев зон является линейной

Существует формальная аналогия между поведением электронов в графене и поведением безмассового электрона в релятивистской квантовой теории в случае движения, ограниченного двумя пространственными измерениями. Для теоретического описания используется реля-

тивистское уравнение Дирака, потому носители тока в графене – **безмассовые** дираковские фермионы. Роль скорости света в графене играет скорость Ферми $v_F = 3a\gamma / 2\hbar$, где $a = 1,42 \text{ \AA}$, $\gamma = 2,8 \text{ эВ}$; $v_F \approx 9 \cdot 10^7 \text{ см/с}$, что примерно в 300 раз ниже скорости света.

Свойства графена определяются главным образом двумя обстоятельствами – нулевой энергетической щелью и линейным законом дисперсии:

$$E(k) = s\hbar v_F |\vec{k}|,$$

где $s = +1$ – для зоны проводимости и $s = -1$ – для валентной зоны; \vec{k} – волновой вектор носителей заряда в плоскости графенового листа.

Следствием нулевой эффективной массы является высокая подвижность электронов ($50\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при комнатной температуре, до $200\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ – в подвешенном состоянии, $10^6 \dots 10^7 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ – при температуре жидкого гелия). Она многократно превосходит подвижность электронов и дырок в монокристаллическом кремнии. Удельное электрическое сопротивление $2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Второе следствие – высокая теплопроводность (3100 Вт/мК). Это почти в 10 раз выше теплопроводности алюминия и меди.

Без внешних воздействий уровень Ферми постоянен и совпадает по энергии с точкой Дирака. Это состояние принимают за нуль энергии. Температурные зависимости концентраций электронов и дырок квадратичны:

$$n = \frac{2}{\pi} \left(\frac{kT}{\hbar v_F} \right)^2 J_j \left(\frac{E_F}{kT} \right), \quad p = \frac{2}{\pi} \left(\frac{kT}{\hbar v_F} \right)^2 J_j \left(-\frac{E_F}{kT} \right),$$

где J_j – интеграл Ферми–Дирака. При 300 К собственная концентрация электронов и дырок достигает $\sim 9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При наложении поля уровень Ферми оказывается или в зоне проводимости, или в валентной зоне (в зависимости от знака приложенного поля), что приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда при данной температуре (рис. 22). Таким образом, тип проводимости графена (электронный или дырочный) легко устанавливается поперечным электрическим полем.

В 1929 году Оскар Клейн применил уравнение Дирака к задаче отражения электрона от потенциального барьера. В нерелятивистской

квантовой механике вероятность туннелирования электрона через барьер экспоненциально убывает с ростом высоты барьера. Однако результат Клейна показал, что, если высота барьера V имеет величину больше $2mc^2$, то барьер почти прозрачен. Для частиц в графене можно сформулировать аналог парадокса Клейна с той разницей, что не существует массы покоя. Можно показать, что электрон преодолевает с вероятностью, равной единице, любые потенциальные барьеры при нормальном падении на границу раздела. Если падение происходит под углом, то существует некоторая вероятность отражения. Обычный p - n -переход в графене при любом напряжении смещения является прозрачным.

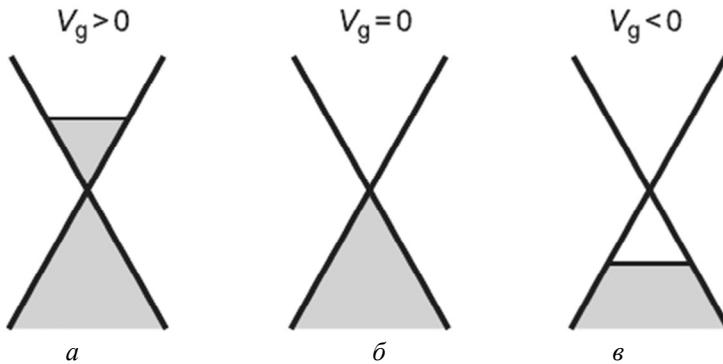


Рис. 22. Управление заполнением зон в графене электрическим полем:

a – электронная проводимость (частично заполнен верхний конус Дирака);
б – нулевая концентрация носителей заряда (точка Дирака); *в* – дырочная проводимость (носители сосредоточены в нижнем конусе Дирака)

Парадокс Клейна делает невозможным создание транзистора на основе однослойного проводникового графена, поскольку такой транзистор нельзя закрыть никаким внешним напряжением. Если в графене сформировать запрещенную зону, то ограничения, накладываемые парадоксом Клейна, снимаются (уместно заметить, что при этом меняется и закон дисперсии от линейного к обычному для полупроводников – параболическому). Есть несколько способов введения запрещенной зоны. Первый связан с влиянием подложки или адсорбата, второй – с изменением геометрии листа графена, третий – с использованием n -слойного графена.

Рассмотрим слой графена шириной W . Если ось x направлена вдоль образца, то волновой вектор электронов в направлении y квантуется: $k_y = n\pi / W$ ($n = \pm 1; \pm 2; \dots$), и уравнение дисперсии преобразуется к виду

$$E(n, k_x) = s\hbar v_F \sqrt{k_x^2 + \left(\frac{n\pi}{W}\right)^2}.$$

В энергетической диаграмме графеновой полосы открывается запрещенная зона $E_g = 2\pi\hbar v_F / W$. При ширине ленты 20 нм ширина запрещенной зоны составляет всего 28 мэВ. Как отмечалось в разделе 4.3, по типу электропроводности углеродные нанотрубки могут быть металлическими или полупроводниковыми. Тип электропроводности зависит от их хиральности. Графеновую ленту можно представить как развертку УНТ, следовательно, ленты также могут быть металлическими или полупроводниковыми.

5.2.1. Двухслойный графен

Наложить один лист графена на другой можно множеством неэквивалентных способов. Имеется две степени свободы – сдвиг одного слоя относительно другого и поворот. Такая система называется подкрученным графеном (рис. 23) и в общем случае практически не изучена.

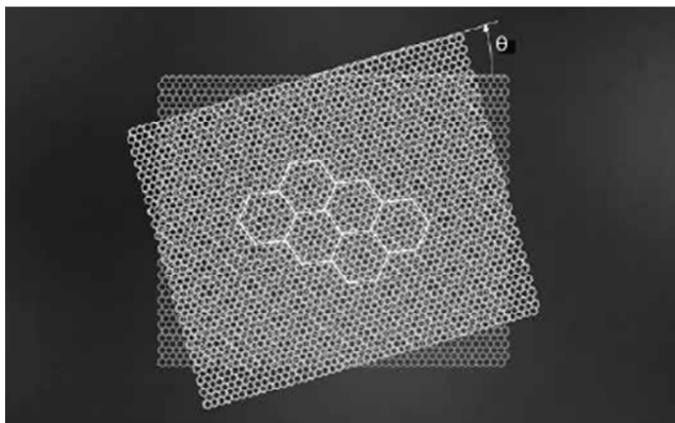


Рис. 23. Подкрученный графен

В настоящее время активно изучаются лишь два вида двухслойных систем с нулевым углом поворота: АА-графен (атомы углерода верхнего слоя лежат строго над атомами нижнего, что соответствует нулевому вектору взаимного сдвига) и АБ-графен (половина атомов верхнего слоя находится над центрами шестиугольников нижнего слоя, вектор сдвига направлен вдоль любой из сторон шестиугольника). АБ-графен известен также как «двухслойный графен с упаковкой Бернала». АБ-графен энергетически выгоднее, чем АА-графен, по этой причине его образцы более доступны и более детально исследованы. Электронные свойства АА-систем в основном изучаются теоретически.

Близость слоев позволяет электрону туннелировать из одного слоя в другой. В зависимости от типа упаковки меняются параметры межслоевого туннелирования, а значит, и электронные свойства системы. Все атомы АБ-упаковки делятся на две группы. В первую группу входят атомы, расположенные напротив атомов противоположного слоя. Их называют димерными. Во вторую группу входят атомы, не имеющие пары, они находятся напротив центров шестиугольников противоположного слоя. В первом приближении можно считать, что электрон легко переходит из слоя в слой, если находится на димерных атомах. Находясь на атомах второй группы, он может лишь продолжить движение в своем слое. Из решения сформулированной таким образом квантомеханической задачи следует, что АБ-графен, как и однослойный графен, характеризуется нулевой шириной запрещенной зоны, а закон дисперсии $E(\hbar k)$ является параболическим. Таким образом, хотя АБ-графен и не является классическим металлом, он гораздо ближе к металлам, чем однослойный графен.

В поперечном электрическом поле происходит качественная перестройка электронных свойств АБ-графена, в частности, открывается запрещенная зона, величина которой зависит от напряженности приложенного поля. АБ-графен становится полупроводником, и появляется возможность сделать полевой транзистор. К сожалению, наличие дефектов, присутствующих в реальных образцах, не позволяет надежно закрывать такой транзистор. Кроме того, подвижность электронов в двухслойных образцах гораздо ниже, чем в однослойном графене. В таких условиях графену трудно конкурировать с кремнием. Возможно свойства графена окажутся полезными для фотонных приложений. Например, на базе двухслойного графена можно создать фотодетекторы для терагерцевого диапазона частот.

5.2.2. Модифицированный графен и аналоги графена

Три наиболее значимые химические модификации графена – графан, фторографен и оксид графена.

Графан представляет собой двумерный полимер из углерода и водорода, например $(\text{CH})_n$, где n – большое число. Полное гидрирование с обеих сторон листа графена приводит к формированию графана, в то время как частичное гидрирование приводит к гидрированному графену. Углеродные связи в графене имеют конфигурацию sp^2 , в отличие от графана с его sp^3 -конфигурацией. Таким образом, графан может рассматриваться как двумерный аналог кубического алмаза. Графан – диэлектрик, сохраняющий исходную гексагональную структуру. Может использоваться как накопитель водорода.

Фторированием графена с обеих сторон получают фторографен. Фторографен – полупроводник с шириной запрещенной зоны до 3 эВ и удельным сопротивлением свыше 1000 Ом·м. Термически устойчив до 400 °С. Химически так же стабилен, как тефлон. Механически прочен (модуль Юнга 0,3 ТПа).

Оксид графена – соединение углерода, водорода и кислорода в различных соотношениях, которое образуется при обработке графита сильными окислителями. Кислородные функциональные группы или молекулы могут размещаться внутри углеродной сетки или присоединяться к ней. Номенклатура функциональных групп включает в себя гидроксильные, фенольные, карбонильные эфирные и другие группы. Оксиды графена отличаются прежде всего выдающейся сорбционной емкостью.

Наиболее изученным аналогом графена является дисульфид молибдена. Сверхтонкий (0,65 нм) монослой MoS_2 служит полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,8 эВ. Продемонстрирована возможность изготовления из этого материала транзисторов. Есть основания ожидать появления транзисторов на основе силицена (кремниевый аналог графена).

5.2.3. Получение графена

Несколько наиболее распространенных методов получения графена:

- механическое расслаивание графита с помощью скотча;
- химическое расслаивание графита. Простейший способ разделения графита на отдельные графеновые листы основан на применении

поверхностно-активных органических жидкостей. Наличие слоистой структуры кристаллического графита обеспечивает проникновение атомов и молекул различной природы в пространство между слоями и увеличение расстояния между слоями. В результате оказывается возможным разделение графитовых слоев при механическом воздействии на них. В другом варианте расширение графита производится окислением его внутренних слоев. Размеры слоев оксида графена, получаемые таким образом, могут составлять сотни микрометров. Далее следует восстановление графена из его оксида, например, гидразином;

- выращивание на подложках карбида кремния SiC(0001) при термическом разложении поверхности. В условиях вакуума или при давлении аргона 10...900 мбар подложка из 6H-SiC(0001) нагревается до температуры 1500...2000 °С со скоростью 2...3 град/с и затем с такой же скоростью охлаждается в течение нескольких минут. Метод кажется простым и эффективным, но качество синтезируемых образцов сильно зависит от степени совершенства структуры исходного кристалла. Преимущества подобного подхода связаны в первую очередь с тем, что размер синтезируемых образцов при хорошем качестве кристалла может быть сопоставим с размерами самого кристалла;

- химическое осаждение из газовой фазы, в том числе с плазменным возбуждением. В качестве катализаторов применимы многие металлы, в том числе Pt, Ru, Ir, Co и Pd, наиболее часто используются Ni и Cu из-за их низкой стоимости. Рассмотрим метод синтеза графена на никеле. В смеси углеродсодержащего газа, водорода и аргона при различных давлениях (от нескольких долей миллиторр до атмосферного) при нагревании до 400 °С происходит разложение на углерод и составляющие. При температуре выше 650 °С атомы углерода осаждаются на никелевую подложку. При температуре выше 800 °С они начинают диффундировать в объем никеля. Нагрев останавливается при температуре 950...1000 °С, и затем при охлаждении образца до комнатной температуры кристаллическая решетка металла (вследствие термического сжатия) выдавливает атомы углерода на поверхность, где они формируют графитоподобную структуру, так как постоянная решетки никеля очень близка к постоянной решетки графита. Толщина графитовой пленки может составлять несколько десятков слоев. При подборе определенных параметров синтеза, таких как толщина никелевой пленки, максимальная температура синтеза, время синтеза или скорость охлаждения образца, можно добиться формирования тонкой графеновой пленки (вплоть до монослоя). В еще более доступном варианте монослойные пленки высококачественного графена большой

площади синтезируют на медных подложках. Поскольку растворимость углерода в Cu примерно в 100 раз ниже, чем в Ni, большая часть атомов углерода будет диффундировать на поверхности медной подложки вместо растворения в ней. С увеличением температуры медной подложки увеличивается вероятность образования графеновой пленки и площадь, покрываемая ею. При этом на меди невозможно образование многослойных графеновых листов, так как медь является катализатором при осаждении углерода. При покрытии поверхности меди монослоем графена образование последующих слоев становится очень маловероятным. Происходит самоограничение роста. Механизм самоограничивающего поверхностного катализа не требует наличия монокристаллической подложки для обеспечения гладкости поверхности и предотвращения роста многослойных материалов в области границ зерен. Этот метод кажется очень перспективным для масштабного производства графена.

5.2.4. Применение

Массовое внедрение графеновых технологий не осуществляется в полной мере, несмотря на серьезные финансовые вливания в эту область. Графен – двумерный материал, и использовать его в трехмерном мире достаточно сложно. Выращенный графен можно переносить на ту или иную подложку вручную, но это плохо соотносится с технологиями массового производства, например микроэлектронными. Однако сейчас уже с уверенностью можно сказать: во всех устройствах будущего в том или ином виде будет присутствовать графен или другой двумерный материал. Перечислить все потенциальные области применения графена нереально. Приведенный ниже список содержит лишь некоторые из них:

- прозрачные электроды;
- солнечные батареи;
- фотоэлектрические датчики;
- электронные и оптоэлектронные приборы;
- сенсорные дисплеи;
- мембраны для фильтров;
- композиционные материалы;
- сенсоры и биосенсоры;
- аккумуляторы;
- гибкие материалы и устройства.

5.3. Ленгмюровские пленки

Амфифильные молекулы (см. раздел 2.1.4) образуют на жидких поверхностях мономолекулярные пленки. Ориентация молекул на границе раздела жидкость–газ зависит от полярности жидкости: в воде гидрофобные части находятся над поверхностью растворителя. Амфифильные молекулы некоторых веществ, таких как фосфолипиды, практически нерастворимы в воде, поскольку имеют большой гидрофобный хвост, и поэтому формируют нерастворимые монослои на границе раздела воздух–вода. Наиболее важное оборудование для исследования нерастворимых монослоев – ванна Ленгмюра (рис. 24, а), в которой находится жидкость (субфаза) при контролируемой температуре.

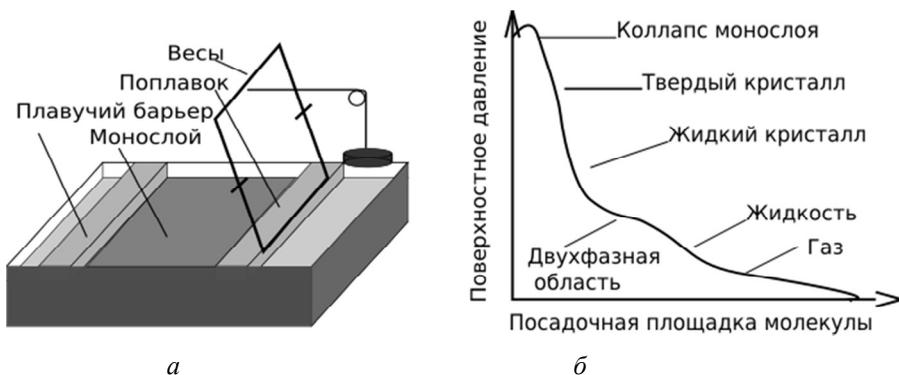


Рис. 24. Ванна Ленгмюра с весами для измерения поверхностного давления монослоя (а); типичная фазовая диаграмма мономолекулярного слоя амфифильных молекул (б)

Как правило, в качестве субфазы используется вода. Липиды растворяют в растворителе (часто в хлороформе), летучем и не смешиваемом с субфазой. На поверхность жидкости наносится капля раствора, капля растекается, и после испарения растворителя остается липидная пленка. С помощью подвижного барьера можно управлять плотностью молекул на поверхности жидкости путем сжатия или растяжения пленки. При сжатии пленки площадь, приходящаяся на одну молекулу, уменьшается, при растяжении – увеличивается.

Стремление системы уменьшить свою поверхностную энергию вынудит барьер смещаться в направлении жидкости с более высоким поверхностным натяжением, если он не зафиксирован. Это движение

вызывается поверхностным давлением пленки π , которое определяется как разность между поверхностным натяжением чистой субфазы γ_0 и поверхностным натяжением субфазы, покрытой амфифильным слоем γ : $\pi \equiv \gamma_0 - \gamma$. Давление пленки обычно измеряется с помощью пластины Вильгельми или весов Ленгмюра (рис. 24, а). Если сжать пленку сурфактанта на поверхности воды, то получится, что поверхностное натяжение уменьшится, а поверхностное давление увеличится. Причину этого уменьшения поверхностного натяжения можно объяснить с помощью уравнения изотермы адсорбции Гиббса. При сжатии избыточная поверхностная концентрация амфифильных молекул увеличивается и, следовательно, поверхностное натяжение уменьшается. Более наглядное объяснение заключается в том, что поверхностное натяжение уменьшается вследствие превращения высокополярной поверхности воды (высокое поверхностное натяжение) во все более неполярную углеводородную поверхность (низкое поверхностное натяжение).

При малых значениях избыточной поверхностной концентрации Γ монослой Гиббса можно описать как двумерный газ. Это описание основано на том факте, что при низких концентрациях поверхностное натяжение γ линейно уменьшается с концентрацией добавленных амфифильных молекул c : $\gamma = \gamma_0 - bc$, здесь b – константа, которая зависит от типов растворителя и амфифильных молекул. Подставим это соотношение в уравнение изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = \frac{bc}{RT}.$$

Из определения поверхностного давления следует, что $\pi = bc$. Тогда

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} \Rightarrow \pi = \Gamma RT.$$

Заменив Γ на обратное значение площади, приходящейся на одну молекулу, $\Gamma = 1/\sigma_A$, получим $\pi\sigma_A = RT$ или $\pi\sigma_A = k_B T$. В первом выражении σ_A – единица площади на один моль, во втором – на одну молекулу. Символ σ_A можно интерпретировать как контактную площадь молекулы. Она не зависит от Γ за исключением случая очень высоких поверхностных покрытий.

Мономолекулярные амфифильные пленки имеют упорядоченные фазы (газовую, две жидкие и твердую), подобные фазам трехмерных систем. Проще всего эти фазы выявляются по изотермам давление–площадь (π от σ_A), (рис. 24, б). Для различных веществ они могут выглядеть по-разному.

Монослой можно переносить слой за слоем на твердую подложку, такую как кремний или слюда, методом Ленгмюра–Блоджет (ЛБ). Лучше всего это получается, если пленка находится в фазе жидкий кристалл. Имеется только три возможных типа ориентации молекул в многослойных структурах: X, Y и Z (рис. 25).

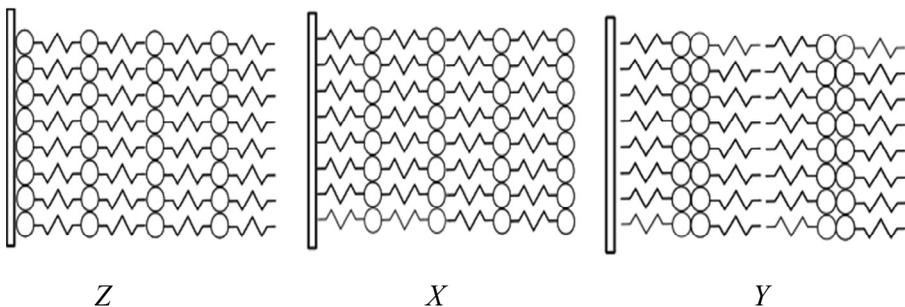


Рис. 25. Многослойные структуры X, Y и Z-типов

Проще всего получаются неполярные структуры Y-типа с чередующимися от слоя к слою направлениями ориентации молекул. Рассмотрим основные этапы процесса для гидрофильной подложки.

1. Твердая гидрофильная подложка вдвигается вертикально в чистую водную субфазу, после этого на поверхность воды между подложкой и подвижным барьером шприцем наносится капля липидосодержащего растворителя. После испарения растворителя монослой сжимается до необходимого давления (обычно 20...40 мН/м в жидкой фазе).

2. Гидрофильная подложка непрерывно извлекается из субфазы при постоянном давлении пленки. Во время движения вверх монослой переносится на подложку с головными частями молекул, ориентированными к твердой подложке, и алкильными звеньями, направленными в воздух. Это превращает гидрофильную твердую поверхность с высокой поверхностной энергией порядка 50 мН/м (для кремния) в гидрофобную поверхность с относительно низкой поверхностной энергией в диапазоне 20...30 мН/м.

3. При движении подложки через плавающий монослой вниз в субфазу может быть перенесен второй слой. При этом алкильные звенья ориентируются по направлению к подложке, образуют конфигурацию «хвост-хвост».

4. При последующем движении вверх переносится третий слой. При этом головные группы ориентированы одна к другой («голова к голове»), а углеводородные звенья направлены в воздух.

Далее этапы повторяются необходимое количество раз. Структуры типа *Y* могут быть сформированы и на гидрофобных подложках. Именно такой случай показан на рис. 25. В этом случае на первом этапе движение подложки должно производиться через плавающий монослой вниз.

Структуры *X*- и *Z*-типов полярны и могут быть получены только на специальной установке с двухсекционной ванной. Если гидрофильная подложка опускается через поверхность воды, покрытую монослоем, а поднимается через чистую поверхность воды, то формируется *X*-структура (рис. 26, *a*).

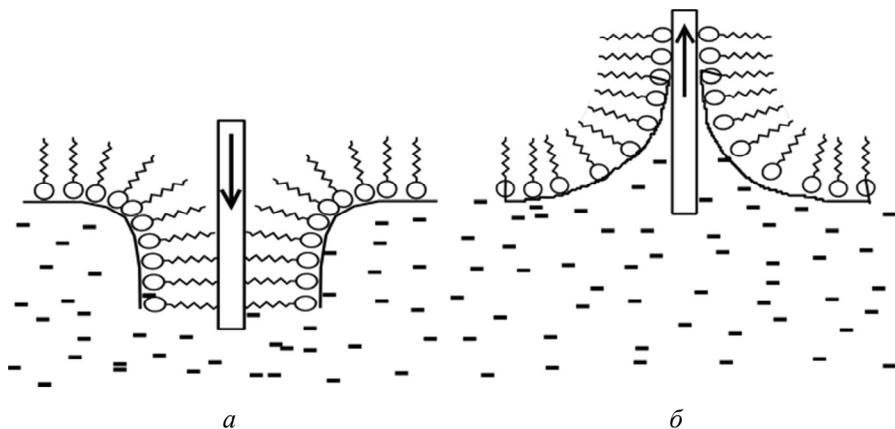


Рис. 26. Формирование ЛБ структур *X* и *Z*-типов

В случае поднятия гидрофильной подложки через поверхность, покрытую монослоем, и погружения через чистую поверхность воды, образуется *Z*-структура (рис. 26, *б*). Последующие слои формируются по той же схеме, что и первый, но поскольку после нанесения первого слоя тип смачивания изменяется, возможно опрокидывание молекул с формированием *Y*-структуры.

Основными методами исследования пленок ЛБ являются оптические и рентгеновские. Метод флуоресцентной микроскопии (ФМ) заключается в наблюдении флуоресценции от монослоя, в который добавлено небольшое количество флуоресцентного красителя. Для внедрения в монослой краситель должен быть амфифильным. Пленка освещается, и в оптическом микроскопе регистрируется латеральное распределение флуоресцирующих молекул. В зависимости от фазовых условий в монослое распределение флуоресцентных молекул не равномерно или имеет различный квантовый выход. Обычно красители выталкиваются из конденсированной жидкой и твердой фаз. Таким способом было впервые продемонстрировано сосуществование различных фаз в монослоях на воде.

Рентгеновские лучи имеют большую глубину проникновения. Для того чтобы получить достаточно сильный сигнал от поверхностного слоя, падающий пучок направляется под очень малым углом к поверхности. Типичный угол падения α составляет $0,1^\circ$, ему соответствует глубина проникновения ≈ 5 нм. При длине волны в несколько \AA (часто используется Cu-K α линия с $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) рентгеновские лучи достаточно чувствительны для анализа монослоев. Можно также анализировать более толстые слои. Широко используются такие рентгеновские методики, как рентгеновское отражение (РО) и рентгеновская дифракция (РД).

Применение пленок ЛБ определяется их наиболее характерными качествами: толщина каждого слоя задана размером органической молекулы и ее ориентацией с точностью до долей ангстрема по всей площади пленки; ЛБ пленки обладают резко выраженной анизотропией свойств для продольного и поперечного направления относительно нормали к пленке; молекулярный состав слоев в многослойной ЛБ-структуре можно варьировать с целью изменения ее свойств. Приведем некоторые примеры возможного применения ЛБ-структур.

- Полярные многослойные ЛБ-структуры типа X или Z обладают свойствами, характерными для твердых полярных кристаллов: пьезоэффектом, электрооптическим эффектом, способностью генерации второй оптической гармоники.

- ЛБ-сверхрешетки, состоящие из чередующихся монослоев различных молекул, обладают весьма необычными дифракционными свойствами в рентгеновском и оптическом диапазоне спектра.

- Технология создания ленгмюровских пленок позволяет устанавливать различные коэффициенты преломления отдельных слоев.

Отсюда вытекает возможность создания оптических эталонов толщины, просветляющих покрытий и интерференционных фильтров, а также рентгеновских дифракционных решеток и сверхрешеток. Возможно создание быстродействующих оптических модуляторов на основе линейного эффекта Штарка.

- ЛБ-пленки могут применяться в качестве диэлектриков МДП-структур или диэлектриков конденсаторов с большой удельной емкостью (до $0,1 \text{ мкФ/см}^2$).

- ЛБ-структуры могут применяться в приборостроении в качестве пиро- и пьезодатчиков; гигрометров; анализаторов примесей; световых модуляторов; измерителей магнитного поля.

- Некоторые молекулярные кристаллы не удается вырастить никаким другим способом, кроме как по технологии пленок Ленгмюра.

6. КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Структурные характеристики основных типов консолидированных наноматериалов показаны на схеме (рис. 27), предложенной Глейтером.

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

Рис. 27. Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих

Как видно, имеется четыре разновидности по химическому составу и распределению структурных составляющих (однофазные, статистические многофазные композиции с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные композиции) и три категории форм структуры (слоистая, столбчатая и содержащая равноосные

включения). На самом деле разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, полимерных матриц и др. Наиболее распространенными являются однофазные и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры.

Основные способы консолидации наночастиц в массивные материалы располагаются в следующей исторической последовательности.

- Прессование наночастиц. Для консолидации дисперсных частиц нанометрового диапазона используют хорошо отработанные технологические приемы порошковой металлургии. Консолидация включает в себя две основные технологические операции – прессование порошкообразной шихты в замкнутой матрице и спекание полученного полуфабриката. Часто эти операции совмещают проведением спекания под давлением. Для преодоления сил адгезионного сцепления, особенно значимых для наночастиц с их высокоразвитой поверхностью, используют динамические методы компактирования нанопорошков. Хороших результатов достигают при наложении на процесс прессования ультразвукового поля.

- Модифицирование традиционных материалов добавками наночастиц. Наноразмерный наполнитель вводится в технически значимые материалы промышленного производства без нарушения устоявшегося технологического процесса изготовления этих материалов. Дополнительным стимулом является возможность получения максимального положительного эффекта при введении нанодобавок в сверхмалых количествах. Часто используется хорошо отработанная технология композиционных материалов. В связи с высокой химической активностью наночастиц имеются значительные трудности в осуществлении технологического процесса введения и равномерного распределения химически активного наполнителя в матрице композиционного материала.

- Совмещение процессов получения наночастиц и их консолидации в моностадийной технологии. При этом наноразмерный наполнитель формируется одновременно с матрицей в одном и том же химическом реакторе, т. е. технология является моностадийной: в реактор поступает сырье, а из реактора выходит конечный продукт – объемный наноматериал. Такая технология позволяет практически при тех же экономических затратах получать массивный наноматериал вместо нанопорошка.

- Фрагментирование структурных элементов традиционных материалов до наноразмерного диапазона. В данном случае наноразмерные

структурные элементы не вводятся извне, а формируются в самой матрице будущего композиционного материала. Теоретической основой фрагментирования является вторичная кристаллизация материалов традиционной технологии в твердом состоянии. Получение объемного нанофрагментированного материала также может осуществляться в одну стадию. На твердофазной перекристаллизации основана технология термического упрочнения металлов. Фрагментацию структурных элементов матрицы осуществляют различными способами, среди которых можно отметить: а) метод интенсивной пластической деформации металлов; б) вторичную кристаллизацию аморфных металлов с выделением наноструктурированных кристаллитов интерметаллидов; в) модифицирование наночастицами расплава металла; г) вторичную кристаллизацию стекла с выделением наноструктурированных кристаллитов химических соединений.

6.1. Прессованные наноматериалы

Для снижения пористости прессование проводится приложением высокого статического или динамического давления. Для этого используют различные способы: холодное статическое прессование с односторонним или двусторонним приложением давления, вакуумное компактирование, горячее аксиальное прессование, холодное или горячее изостатическое прессование в гидро- или газостатах, литье из коллоидных гелей с последующим спеканием, магнитно-импульсное, ударное, взрывное и ультразвуковое прессование.

Максимальную плотность формовок получают при всестороннем сжатии нанопорошка в эластичной или деформируемой оболочке. Эта технология получила название изостатического прессования. При использовании резиновых или других эластичных оболочек давление создают жидкостью (масло, вода, глицерин и др.) под высоким давлением до 120 МПа, которую нагнетают в рабочую камеру гидростата. Для деформируемых оболочек из алюминия или пластичных сталей используют газостат, в рабочей камере которого создают газовое давление до 300 МПа. Упрощенным вариантом гидростатического прессования является квазигидростатическое прессование. Порошок в эластичной оболочке подвергают одностороннему или двустороннему приложению давления на обычном прессовом оборудовании.

Основная сложность технологических операций компактирования нанопорошков заключается в необходимости сохранить фазовые

границы раздела наночастиц, не допуская их исчезновения, что привело бы к превращению наноматериала в композиционный материал традиционной технологии с микроскопической структурой и соответствующими свойствами.

Спекание формовок из нанопорошка ограничено невозможностью использования высоких температур. Повышение температуры спекания способствует уменьшению пористости, но при этом приводит к росту зерна. Некоторые технологические приемы позволяют получать изделия с низкой пористостью при пониженных температурах спекания: высокоскоростной микроволновой нагрев, ступенчатое спекание, плазмохимическое спекание, спекание в вакууме или в восстановительных средах, что, однако, резко усложняет и удорожает аппаратурное оформление процесса.

Совмещение процессов формования и спекания или проведение спекания под давлением позволяет достигать больших значений плотности, в том числе и близких к теоретическому значению при использовании меньших температур нагрева, или проводить компактирование нанопорошков при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших температурах без нарушения фазовых границ наночастиц.

Консолидация металлических нанопорошков методами порошковой металлургии позволяет получать стали и сплавы конструкционного назначения с повышенными до двух раз физико-механическими показателями по сравнению с аналогичной продукцией традиционной технологии. Наноструктурированные вольфрамовые сплавы из нано- и ультрадисперсных смесей порошков металлов используют для изготовления сердечников бронебойных подкалиберных снарядов с высокой проникающей способностью.

6.2. Нанокompозиты

Композиционные материалы (композиты) – это материалы, состоящие из двух или более фаз с четкой межфазной границей. Все композиты являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов, один из которых – матрица (связующее), другой – наполнитель (армирующий компонент). При этом композиционные материалы имеют свойства, которыми не обладают их отдельные компоненты. На границе матрицы и армирующих компонентов располагаются тонкие переходные слои, соответствующие зоне раздела фаз. Заданные

эксплуатационные характеристики композитов можно получать подбором типов материалов, размеров компонентов, их объемного соотношения и характера взаимного расположения.

Матрица придает изделию из композита заданную форму и монолитность, обеспечивает передачу и перераспределение нагрузки по объему композита, защищает наполнитель от внешних воздействий. Матрица в значительной мере определяет свойства композита. Роль наполнителя заключается, прежде всего, в целенаправленном изменении этих свойств. Для этого он обладает высокой прочностью и/или определенными функциональными свойствами. В зависимости от размерности наполнителя различают композиты, армированные частицами, волокнами (волокнистые композиты) и слоями (слоистые композиты). В некоторых слоистых композитах деление компонентов на матричный и армирующий теряет смысл. Свойства композитов, наполненных частицами, в отличие от волокнистых и слоистых композитов – изотропны. При получении композитных наноматериалов чрезвычайно важно обеспечить совместимость компонентов и контролировать степень диспергирования частиц наполнителя.

Нанокompозиты – это композиционные материалы, структурные **компоненты** которых характеризуются размером в нанодиапазоне (1...100) нанометров. Различают матричные и слоистые нанокompозиты (например, сверхрешетки).

Матричные нанокompозиты. Обычно наночастицы вызывают повышение прочности матрицы, поэтому композиты, армированные наночастицами, иначе называют дисперсно-упрочненными. Среди матричных нанокompозитов наибольшее распространение получили металлические и полимерные нанокompозиты, у которых **матрица** выполнена соответственно из металла или полимера.

Для получения **металлических композитов**, армированных наночастицами, используют порошковые либо литейные технологии. Матрица имеет поликристаллическую структуру. В пределах матрицы равномерно распределены наночастицы оксидов, карбидов, нитридов или других тугоплавких соединений, в том числе тугоплавких металлов и сплавов. Обычно объемная доля наночастиц в матрице не превышает 15 %. Матрица воспринимает основную часть внешней нагрузки, а наночастицы создают эффективное сопротивление перемещению дислокаций в объеме зерен матрицы. Чем больше это сопротивление, тем выше степень упрочнения материала матрицы. Это связано с особым механизмом движения дислокаций в композите, для которых наноча-

стицы играют роль барьера. Когда движущаяся дислокация встречает на своем пути непроницаемые для нее наночастицы, она проходит через них и формирует каждый раз вокруг них дислокационные петли. Чем больше накопилось таких петель, тем больше упрочнение.

Металлические композиты, армированные наночастицами, принято классифицировать по группам, различающимся материалом матрицы. Нанокompозиты на матрице из алюминия чаще всего армируют оксидами. Они весьма эффективно используются в авиационной технике. Особенно широко применяются нанокompозиты типа САП (спеченная алюминиевая пудра), в которых алюминиевая матрица армирована наночастицами Al_2O_3 . Нанокompозиты на стальной матрице армируют преимущественно оксидами (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др.). Выбор в качестве упрочняющих компонентов оксидов, а не карбидов или нитридов, обусловлен тем, что кислород значительно меньше растворяется в матричном материале, чем углерод или азот. Следует заметить, что многие легированные стали более прочны, чем нанокompозиты на стальной матрице, однако последние характеризуются высокой стойкостью к охрупчиванию в условиях нейтронного облучения. В нанокompозитах на матрице из кобальта в качестве армирующего компонента служит ThO_2 , а на матрице из $Mg - MgO$ или BeO . Такие композиты применяются в авиационной, ракетной и ядерной технике. Нанокompозиты на матрице из меди, армированные оксидами (Al_2O_3 , BeO , ThO_2), приобретают жаропрочность, которая сочетается с высокой электропроводностью медной матрицы. Такие материалы используются для изготовления электрических контактов, электродов для роликовой сварки, инструментов для искровой обработки и т. д.

Полимерные композиты, армированные наночастицами. Такие композиты обычно называют наполненными пластиками, более конкретно – порошковыми пластиками. Соответственно наночастицы называют наполнителем. В полимерных нанокompозитах входящие в их состав наночастицы оказывают модифицирующее воздействие на процессы формирования полимеров. Модифицирование проявляется в изменении механизма кристаллизации полимеров, что приводит к появлению различных надмолекулярных образований, структура, размер и степень упорядочения которых определяется не только природой полимера, но также особенностями структуры и свойств наполнителя. Наряду со структурными изменениями в кристаллической фазе модифицированной полимерной матрицы, проявляющимися в изменении степени кристалличности, происходят определенные процессы

молекулярного упорядочения и в аморфной фазе. Эффект модифицирования (увеличения степени кристалличности, т. е. объемной доли кристаллической фазы) проявляется при сверхмалых степенях наполнения полимера и практически не зависит от содержания наночастиц в пределах концентраций $g = 0,01 \dots 0,05$ мас. %.

Важными в практическом отношении свойствами обладают полимерные нанокомпозиты, наполненные углеродными нанотрубками, которые, обладая высокой проводимостью, плохо пропускают электромагнитные волны. Поэтому пластик с нанотрубками оказывается весьма легким материалом, способным эффективно экранировать электромагнитное излучение. Такие композиты перспективно использовать в качестве экранов, защищающих компьютерную и электронную технику военного назначения от оружия, генерирующего электромагнитные импульсы.

Другим интересным объектом их применения являются композиты на основе люминесцентных полимеров, содержащих нанотрубки. В таких композитах, перспективных для создания излучающего слоя в светодиодах, наблюдается увеличение электрической проводимости на восемь порядков без ухудшения оптических свойств, что объясняется особой ролью нанотрубок как стоков тепла, предохраняющих материал от чрезмерного перегрева, отрицательно сказывающегося на его функциональных свойствах.

Металлополимерные нанокомпозиты обладают уникальным комплексом свойств: они имеют низкую плотность, высокую твердость, высокий модуль упругости, низкий коэффициент трения, высокую коррозионную и окислительную стойкость, обладают низкой электро- и теплопроводностью. Полимеры, модифицированные малыми добавками наночастиц, по прочности и жесткости вплотную приближаются к металлическим материалам, но значительно легче их. Повышенная удельная прочность полимерных нанокомпозитов делает их особенно привлекательными для транспортного машиностроения, а с учетом их потенциальной дешевизны – и для его наиболее массовой отрасли – автомобилестроения.

Многокомпонентные металлосодержащие гибридные нанокомпозиты применяют для изготовления электродных материалов гальванических батарей. Литий-ионные аккумуляторы с использованием нанокомпозитных электродов легки и компактны, при равном весе они по емкости в два раза и по напряжению в три раза превосходят лучшие образцы современных никель-кадмиевых аккумуляторов.

Наиболее распространенным способом введения наночастиц металла в полимерную матрицу является их термическое восстановление из карбониллов соответствующего металла (карбонилы – химические соединения металлов с оксидом углерода, например карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$). Это жидкость с температурой кипения 43 °С.

Модифицирование полимеров наночастицами позволяет решать задачи по кардинальному улучшению не только конструкционных, но и функциональных свойств.

Полимеры с высоким (до 75 %) содержанием наноразмерных частиц сверхпроводящей керамики служат для изготовления деталей криогенных приборов, левитирующих устройств и магнитных экранов.

Наполнение полимеров нанокерамикой со специальными свойствами позволяет получать просветляющие и отражающие покрытия на оптических элементах приборов, оптических волноводах, люминофорах и других деталях со специальными функциональными свойствами. Полимеры, наполненные наночастицами пьезокерамического наполнителя, применяют в акустических преобразователях и в приборах медицинской диагностики.

Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты используют для получения пластичных материалов с полупроводниковыми и сверхпроводящими свойствами.

Для повышения огнестойкости полимеров весьма эффективны добавки наночастиц неорганических веществ. Например, введение менее 2 % наночастиц алюмосиликатов в полимер уменьшило скорость его эрозии высокотемпературным (свыше 2000 °С) газовым потоком в 10 раз. Огнестойкость полимера повышается в результате образования в процессе его взаимодействия с окислительной средой жесткого слоя неорганической окарины.

Термопластики, модифицированные 3-ми % добавками наносиликатов, пожаробезопасны. Их применение обеспечивает снижение массы и трудоемкости изготовления приборов и агрегатов авионики до семи раз.

Высокая абляционная (термин «абляция» от лат. *ablatio* – отнятие, означает унос вещества с поверхности твердого тела потоком горячего газа) стойкость полимерных композитов с наноразмерными добавками открывает перспективы их использования в качестве теплозащитных материалов тепловых машин современной техники.

Основная проблема, которую приходится преодолевать при создании полимерных нанокompозитов, – несовместимость неорганических и органических компонентов.

7. НАНОПОРИСТЫЕ СТРУКТУРЫ: МЕМБРАНЫ, ЦЕОЛИТЫ, НАНОПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ, НАНОПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Присутствие пор в материале может заставить его проявить свойства, которые не имеет обычный материал. Пористость (отношение суммарного объема пор к полному объему материала) находится между 0,2 и 0,95. Поры бывают двух типов: открытые, которые соединяются с поверхностью материала, и закрытые – те, что изолированы от внешней среды. В функциональных приложениях, таких как адсорбция или катализ, закрытые поры не используются. Они могут быть полезны для обеспечения звуко- и теплоизоляции и в случаях, требующих малой плотности материала. Поры могут иметь различную форму: цилиндрическую, сферическую, шестиугольную и другие, могут быть прямыми или сложноизогнутыми. Для разделения веществ, катализа, фильтрации или изготовления мембран часто требуются сквозные открытые поры.

По определению Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), поры меньше чем 2 нм в диаметре относятся к микропорам; меньше чем 2...50 нм – к мезопорам, больше чем 50 нм – к макропорам. Нанопористые материалы – подмножество пористых материалов, имеющих, как правило, большую пористость (более 0,4), и диаметр пор в диапазоне 1...100 нм.

Нанопористые материалы отличаются высоким отношением поверхности к объему и очень упорядоченной однородной структурой пор. Разнообразие состава и свойств поверхности может использоваться для функциональных применений, таких как катализ, хроматография, разделение веществ. Классификация наноматериалов производится по типу массивных материалов, из которых они получены: органические или неорганические, керамика, металлы, полупроводники и др.

Многие нанопористые неорганические материалы являются окислами. Они, как правило, нетоксичны, инертны, химически и термически стабильны.

Возможные применения нанопористых материалов определяются сочетанием их параметров. Различные приложения имеют собственные наборы критериев, которым должен удовлетворять применяемый материал. Например, критериями хорошего адсорбента могут быть:

- высокая адсорбционная способность. Определяется площадью поверхности, ее химической природой и размером пор. Эти параметры определяют, какое количество адсорбата может быть накоплено адсорбентом на единицу массы последнего;

- высокая селективность. Предпочтительное качество для сепарации веществ. Селективность адсорбента определяется формой и размером пор, распределением пор по размеру, а также природой компонентов адсорбата;

- предпочтительный тип кинетики адсорбции. Кинетика адсорбции определяется размером частиц и типом адсорбента (макро-, мезо- или микропористость). Благоприятная кинетика означает, что адсорбция протекает быстро и контролируемо;

- высокие механические свойства. Стабильность и длительность использования.

Применение нанопористых структур

- Разделение веществ: мембраны для разделения и очистки материалов.

- Накопители энергии: хранение водорода, пористые электроды для топливных элементов и батарей.

- Катализ и фотокатализ: каталитические мембраны для химических процессов.

- Сенсоры и актюаторы: сенсоры температуры, влажности, освещенности. Газовые сенсоры.

- Биологические применения: биосепарация, биоматериалы.

- Матрицы для темплатного синтеза наноматериалов.

- Подложки для электроники: высокоскоростная электроника.

- Термоизоляция.

7.1. Цеолиты

Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты. Известно 34 природных цеолита и более 100 синтетических типов цеолитов. Цеолиты имеют трехмерную решетчатую структуру с однородными порами молекулярного размера, обычно от 0,3 до 1 нм в диаметре, а объем пор варьируется приблизительно от 0,1 до 0,35 см³/г. Цеолиты имеют широкий спектр применения, например, в качестве катализаторов, адсорбентов и молекулярных сит.

7.2. Пористый кремний

Пористый кремний был впервые получен в 1956 году А.Улиром при исследовании процесса электрохимической полировки кремния, но не нашел практического применения. Положение изменилось только четыре десятилетия спустя после открытия его возможности излучения света в видимом диапазоне (1990 год, Л.Т. Кэнхем). Люминесцирующий пористый кремний имеет поры размером от 2 до 4 нм и называется микропористым в соответствии с рекомендациями ИЮПАК. Кэнхем предположил, что эффективная люминесценция пористого кремния обусловлена квантово-размерным эффектом в результате формирования в приповерхностной области кремниевых столбов диаметром от единиц до десятков нанометров. Сегодня это объяснение считается общепринятым (причину люминесценции также приписывали силоксану, поверхностным состояниям, группам ОН, адсорбированным на структурных дефектах в SiO₂). С уменьшением толщины стенок пор длина волны излучения смещается из красной области спектра в зеленую и даже голубую. Квантовый выход люминесценции при комнатной температуре составляет единицы процентов. Несколько позже в пористом кремнии была обнаружена электролюминесценция (ЭЛ). ЭЛ происходит при излучательной рекомбинации неравновесных электронов и дырок, введенных в полупроводник в результате протекания тока.

В середине 1990-х годов наибольший интерес вызывал макропористый кремний с диаметром пор порядка микрометра. Такие структуры использовались для производства фотонных кристаллов. В этом случае на поверхности кремния сначала создавались (анизотропным травлением в КОН через маску) пирамидальные ямки, и только после этого осуществлялось электрохимическое травление.

После открытия биологической совместимости пористого кремния начались исследования его применимости в биомедицине, например, в качестве биосенсора для ДНК или для обнаружения бактерий, для доставки лекарственных средств, терапии рака, или биоинженерии тканей. Пористый кремний поддерживает рост *in vitro* нескольких типов клеток, таких как гепатоциты, нейроны и остеобласты. Исследовалось осаждение в поры различных металлов, магнетиков с целью изучения их свойств в наноразмерном состоянии.

Типичная установка для электрохимического травления кремния показана на рис. 28, а.

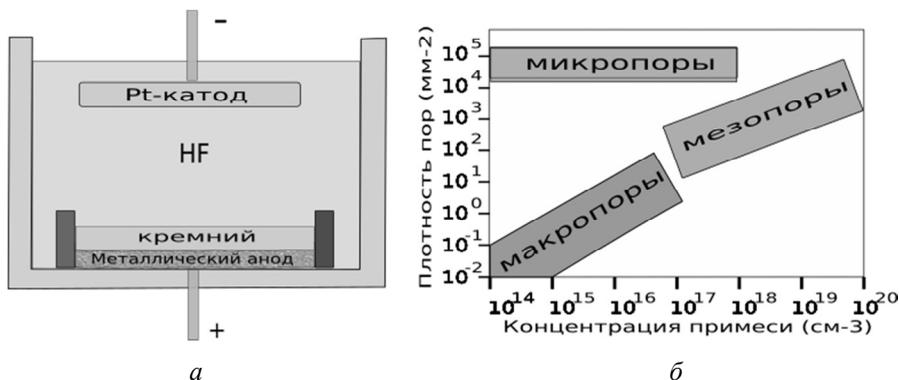


Рис. 28. Установка для электрохимического травления (а); соотношение между уровнем легирования кремния и плотностью пор (б)

Она состоит из фторопластовой ванны и электродов. В качестве электролита обычно используют водно-спиртовые растворы плавиковой кислоты ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Пластина кремния помещается на аноде. Формирование пор начинается с поверхности, с течением времени они продвигаются все глубже в кристалл и достигают глубины в сотни микрометров. Скорость травления зависит от режима и может составлять единицы микрометров в минуту.

Качественно процесс травления происходит следующим образом. В отсутствие анодного тока поверхность кремния химически инертна по отношению к электролиту, поскольку насыщена водородом. При подключении источника тока к катоду начинают мигрировать ионы водорода из раствора, а электроны в кремнии оттесняются от границы с электролитом в объем полупроводника, что эквивалентно движению дырок к поверхности. Дырки инициируют на поверхности разрыв

связей между водородом и кремнием, в результате чего поверхность становится химически активной. При малых плотностях тока химическая активация поверхности происходит локально. Зарождение пор может начинаться на дефектах поверхности, локально напряженных участках, дефектах структуры. Если пора уже образовалась, то дырка будет двигаться к ее краю, где локальная напряженность поля больше, таким образом, поверхность кремния стравливается избирательно в виде узких каналов.

В случае кремния *n*-типа обычно необходимые дырки создаются освещением образца во время процесса растворения. Получающаяся морфология пор зависит от плотности тока, состава электролита, концентрации и температуры, а также от легирования кремниевой подложки. Отношения между уровнем легирования и плотностью пор показаны на рис. 28, б. Преимущество процесса анодного травления – самонастраиваемость диаметров пор в широком диапазоне и с высокой точностью без любого предварительного структурирования основания.

Микропористый кремний обычно получается анодированием слабо легированного и умеренно легированного кремния, причем в случае кремния *n*-типа необходимо освещение с обратной стороны для генерации дырок.

Формирование мезопористого кремния часто обеспечивается использованием сильно легированного кремния и травлением в режиме больших токов, что приводит к условиям электрического пробоя и позволяет проводить анодирование без освещения даже в случае кремния *n*-типа. Без стимуляции электролит в порах обедняется из-за недостаточного обмена ионов фтора, что приводит к самоограничению процесса растворения кремния.

Макропоры получают анодированием слабо легированного и умеренно легированного кремния, либо предварительным структурированием пластины литографическими методами.

Различное количество дырок в кремнии, легированном донорами и акцепторами, приводит к различной структуре пор. Кремний *p*-типа образует твердые «усы» со значительным количеством пустот между ними. В кремнии *n*-типа, наоборот, формируются узкие пустые каналы. Для активации дырок в кремнии *n*-типа используется оптическая подсветка.

Одной из основных характеристик пористого кремния является суммарная площадь поверхности пор в расчете на единицу объема.

Эта величина составляет: в случае макропористого кремния $10...100 \text{ м}^2/\text{см}^3$, мезопористого – $100...300 \text{ м}^2/\text{см}^3$, микропористого – $300...800 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Последняя цифра означает, что кубик материала с суммарной площадью граней 6 см^2 растягивается на площадь футбольного поля! Пористость кремния влияет на такие характеристики кремния, как модуль Юнга, теплопроводность, удельное сопротивление, показатель преломления и даже ширина запрещенной зоны. Эти свойства определяют области практического применения пористого кремния:

- сенсоры (газовые, биологические, датчики влажности) – используется значительная удельная площадь поверхности;
- оптоэлектроника (создание дисплеев на базе фото- и электролюминесцирующих элементов) – используются изменения в зонной структуре;
- солнечные элементы – использование пористых мембран в качестве молекулярных и биологических фильтров.

7.3. Пористый оксид алюминия

Анодный пористый оксид алюминия получают электрохимическим окислением алюминия в растворах электролитов. Он интересен прежде всего упорядоченной пористой структурой с высоким аспектным отношением (>150) (рис. 29).

Геометрически пористый оксид алюминия представляет собой плотноупакованное в сотовую структуру множество столбчатых ячеек, в центре каждой из которых имеется пора в виде канала с прямыми стенками (рис. 30, а).

Размеры пор зависят от условий анодирования. Расстояние между порами определяется размером ячеек и регулируется напряжением при анодировании (примерно $2,5 \text{ нм/V}$). Размер пор зависит от состава электролита, температуры, продолжительности анодирования, а также от величины приложенного напряжения. Он может быть увеличен химическим травлением после анодирования. Размер ячеек обычно находится в диапазоне от 10 до 500 нм , а размер пор – от 5 до 400 нм . Длина каналов (толщина окисной пленки) пропорциональна длительности анодирования.

Пористый оксид алюминия – хороший выбор для матричного (темплатного) синтеза наноструктур (см. раздел 4.2.2). Внутри пор можно

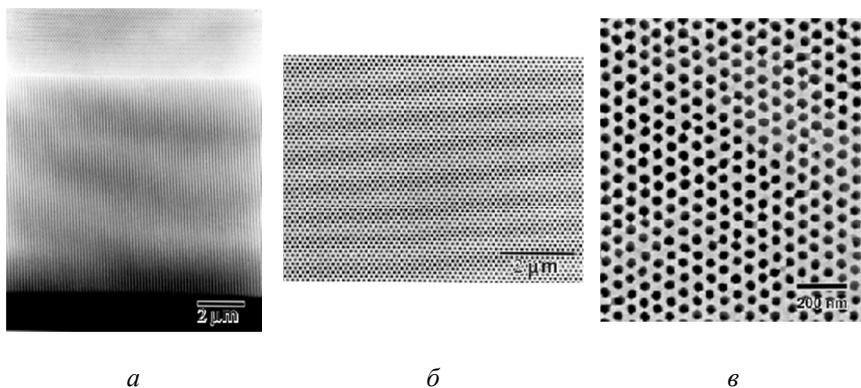


Рис. 29. Электронно-микроскопическое изображение структуры пор в оксиде алюминия:

поперечное сечение (а), структура поверхности (б и в), в последнем случае расстояние между центрами пор 63 нм

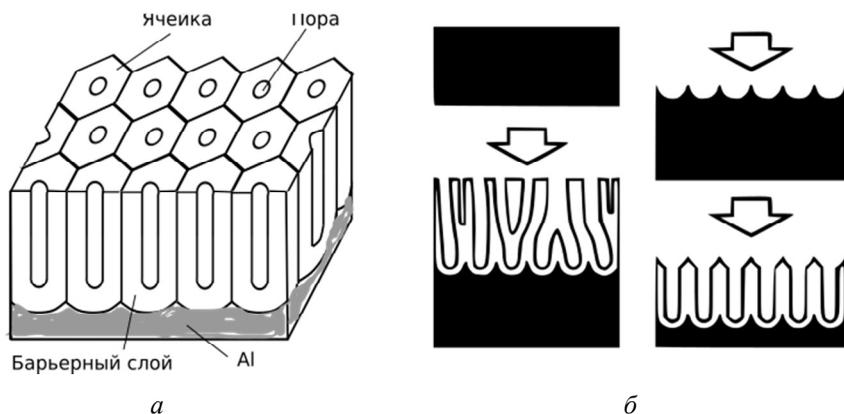


Рис. 30. Структура пористого оксида алюминия (а); последовательность формирования пор в две стадии (б), темная область – алюминий

выращивать столбчатые, нитевидные, точечные, конусообразные и другие элементы с нанометровыми размерами, которые часто невозможно получить и воспроизвести известными методами микрообработки, в частности литографии. Высокая регулярность пористой структуры анодного оксида алюминия позволяет использовать его

в качестве двумерного фотонного кристалла. Пористый оксид алюминия является одним из перспективных материалов для микро- и наноэлектроники. Кроме того, он характеризуется биологической инертностью, механической прочностью, экономичностью и технологичностью производства.

Электрохимическая ячейка для получения пористого Al_2O_3 такая же, как для травления пористого кремния. Алюминиевый образец подключается к положительному полюсу источника тока, т. е. является анодом. Основные этапы формирования структуры пор:

- образование сплошной пленки оксида алюминия барьерного типа;
- зарождение пор хаотично распределенных по поверхности;
- развитие пор и ячеек на границе раздела оксид–металл в барьерном слое;
- формирование регулярных ячеек и пор цилиндрической формы с постоянным диаметром за счет окисления подложки (рост пор в глубину);
- формирование гексагонально-упорядоченных ячеек пористого оксида.

Для формирования пор с прямыми стенками процесс проводится в две стадии. Поры, образующиеся на начальной стадии первого этапа, распределены хаотически. В процессе длительного анодирования при подходящем напряжении их структура на границе с алюминием становится регулярной. При концентрации кислоты в растворе 0,5 моль/л это напряжения составляет 25...27 В для серной кислоты, 40 В – для щавелевой и 195 В – для фосфорной кислоты. Длительность первого этапа – около 10 часов. Затем этот оксид удаляется. На поверхности алюминия остаются упорядоченные углубления. Они задают структуру оксида на втором этапе окисления (рис. 30, б). Ясно, что ориентирующие углубления могут быть созданы и другими способами, например литографически. Тем не менее даже в этом случае важен правильный выбор напряжения. Такой подход обеспечивает высокую воспроизводимость геометрических параметров структуры на образцах большой площади. В начале 2000-х годов минимальный период структуры пор составлял 63 нм при диаметре пор 15 нм (40 нм после уширения).

Самоупорядочение пор происходит в гексагональную структуру. Если иницирующие точки формировать искусственно в виде квадратной решетки, то можно получить и соответствующую структуру пор.

Одна из многообещающих областей применения анодного пористого оксида алюминия – применение его в качестве матрицы (шаблона).

Например, если в порах вырастить углеродные нанотрубки, то такая структура будет являться высокоэффективным эмиттером электронов. Другой пример – синтез наноцилиндрических алмазов методом химического осаждения из газовой фазы. В порах матрицы могут быть выращены квантовые точки, например массив КТ золота на поверхности Si.

Некоторые свойства оксида алюминия (хрупкость, низкая химическая стабильность, низкая электропроводность) могут оказаться неприемлемыми для определенных приложений. Для таких случаев разработана методика реплицирования. Сначала подходящая матрица из пористого оксида алюминия используется для изготовления из полиметилметакрилата (ПММА) вспомогательной негативной матрицы. Негативная матрица, в свою очередь, служит шаблоном при электрохимическом осаждении металла. В результате формируется металлическая матрица, структура пор в которой идентична структуре пор первичной матрицы оксида алюминия. Таким способом могут быть изготовлены и полупроводниковые матрицы (например, сначала методом золь-гель-осаждения на поверхности ПММА матрицы формируется проводящий слой TiO_2 , затем производится электрохимическое осаждение CdS). Полученные таким образом металлические или полупроводниковые пористые матрицы могут быть полезны для изготовления сенсоров, фотовольтаических ячеек, функциональных электродов.

7.4. Наноаэрогели

Аэрогели – это пористые твердотельные материалы, структура которых представляет собой жесткий каркас с большим объемом внутренних пор, который в десятки раз превышает объем, занятый каркасом, т. е. самим материалом. Известны аэрогели на основе Li_2O , B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Cu_2O , ZrO_2 . В настоящее время аэрогели являются, пожалуй, самыми легкими материалами из всех известных. Их плотность ($0,004...0,5 \text{ г/см}^3$) сопоставима с плотностью воздуха. Удельная (на единицу массы) площадь внутренней поверхности аэрогеля S выражается через радиус частиц r_0 : $S = 3 / (\rho r_0)$, где ρ – плотность материала аэрогеля, и достигает более $600 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наноаэрогели содержат каркасные прослойки нанометровой толщины. Благодаря сильно развитой пористой структуре наноаэрогели можно эффективно использовать для хранения различных веществ.

Скорость звука в аэрогелях значительно ниже, чем в твердых телах и жидкостях, и даже ниже, чем в газах, поэтому аэрогели могут найти эффективное применение в акустических линиях задержки. Аэрогели имеют малую теплопроводность. Так, для наноаэрогеля SiO_2 в интервале температур от 273 до 373 К коэффициент теплопроводности составляет $10 \dots 20 \text{ мВт/м}^2 \cdot \text{К}$ (для сравнения: теплопроводность воздуха при 300 К составляет $26 \text{ мВт/м}^2 \cdot \text{К}$). Высокие звуко- и теплоизоляционные характеристики аэрогелей делают их перспективными конструкционными материалами. Наноаэрогели обладают хорошими эмиссионными свойствами и могут использоваться для создания детекторов электронного и ядерного излучения и многозарядных ионов. Аэрогели могут рассматриваться как удобные матрицы для получения высокодисперсных систем в широком диапазоне характерных размеров от 1 до 1000 нм. В матрицу аэрогеля могут быть включены органические соединения (в том числе обладающие биологической активностью), кластеры металлов, биополимеры и даже клетки.

Системы на основе пористого диоксида кремния и оксидов переходных металлов представляют интерес с точки зрения получения на их основе полифункциональных материалов для избирательной газовой адсорбции, гетерогенного катализа, производства перезаряжаемых аккумуляторов, конденсаторов гигантской емкости.

Среди наноаэрогелей наибольшее распространение получил наноаэрогель SiO_2 . Радиус наночастиц SiO_2 находится в пределах от 4 до 10 нм, а максимальный размер нанопор составляет $35 \dots 120 \text{ нм}$. При нагревании наноаэрогеля SiO_2 до 1073 К его структура практически не изменяется. Дальнейшее повышение температуры до 1500 К приводит к укрупнению частиц от 4 до 20 нм, увеличению плотности от $0,14$ до $1,4 \text{ г/см}^3$ и уменьшению удельной площади поверхности от 740 до $36 \text{ м}^2/\text{г}$.

Производство аэрогелей включает в себя две основные стадии. Первая стадия – процесс «золь-гель» (см. раздел 2.1.5), который представляет собой катализируемые реакции гидролиза и конденсации. В результате получается «влажный гель», поры которого заполнены растворителем. На этой стадии закладываются основные свойства конечного материала, например распределение пор по размерам. Вторая стадия – удаление растворителя из геля (сушка). Самая главная проблема при сушке «влажного геля» – возникновение капиллярных сил в порах за счет поверхностного натяжения жидкости. По этой причине при обычной тепловой сушке гель трескается и сильно сжимается.

Капиллярные силы действуют на границе раздела фаз жидкость-газ. Следовательно, проблему разрушения геля при сушке можно решить предварительным замораживанием растворителя (сублимационная сушка). Однако при замораживании возникают нежелательные явления, связанные с образованием кристаллов растворителя.

Возможен третий способ удаления растворителя с заходом в область сверхкритического состояния. Сущность этого метода заключается в использовании сверхкритических (СК) флюидов. При определенном сочетании температуры и давления, превышающих критические значения (характерные для каждой жидкости или газа), среда приобретает уникальные свойства, связанные с перестройкой ее молекулярной структуры, и переходит в особое состояние, называемое сверхкритическим. В сверхкритическом состоянии отсутствует привычная разница между жидким и газообразным состоянием. Плотность СКФ соответствует плотности жидкостей, а коэффициенты, характеризующие явления молекулярного переноса, исключительно велики и приближаются к газам.

Органические растворители (в первую очередь спирты), находящиеся в порах алкогеля, легко и полностью растворяются в среде СК-флюида. Поэтому перед СК-сушкой проводят замену растворителя на спирт (метанол, этанол, изопропанол). Таким образом, в ходе процесса сушки среда является однофазной, граница раздела фаз жидкость-газ в этом случае не образуется и, следовательно, капиллярные силы устраняются. В процессе сушки давление, а затем температура повышаются до значений, обеспечивающих переход в сверхкритическое состояние. После этого давление медленно сбрасывается. Растворитель полностью удаляется из продукта. В типичном случае сушка сверхкритическим CO_2 производится в течение нескольких часов при давлении порядка 150 атм и температуре 40...50 °С.

8. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

8.1. Оптическая спектроскопия

Методы оптической спектроскопии широко используются для исследования наноматериалов и могут быть разделены на две группы: абсорбционную или эмиссионную спектроскопию и колебательную спектроскопию. Первая определяет электронные структуры атомов, ионов, молекул или кристаллов путем стимуляции переходов электронов с основных на возбужденные состояния (абсорбция, или поглощение) или релаксации из возбужденных на основные состояния (эмиссия, или излучение). К этой группе относятся абсорбционная спектроскопия и фотолюминесцентная спектроскопия. Пример абсорбционной спектроскопии – спектроскопия ультрафиолетового и видимого диапазона, которая позволяет исследовать оптические свойства металлических или полупроводниковых наночастиц с размером от 2 до 100 нм в диапазоне длин волн от 300 до 800 нм.

К колебательным методам можно отнести те, в которых взаимодействие фотонов с какими-либо структурными единицами образца приводит к передаче энергии образцу или от образца в форме колебательного возбуждения или его релаксации. Частоты колебаний предоставляют информацию о химических связях в исследуемом образце. К группе методов колебательной спектроскопии относятся инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния.

Спектроскопия ультрафиолетового и видимого диапазона

Спектроскопия ультрафиолетового и видимого диапазона (UV-vis spectroscopy, англ) – один из наиболее простых и полезных методов изучения оптических свойств наноматериалов. Она основана на измерении поглощения света, вызванного электронными переходами

в образце. Интенсивности падающего на образец света (I_0) и света, прошедшего через него (I), связаны соотношением Бугера–Ламберта–Бера $I = I_0 \exp(-\alpha l)$, где α – коэффициент поглощения; l – длина пути света в образце. В тех случаях, когда исследуемое вещество находится в непоглощающем свет растворителе, показатель поглощения может быть записан как $\alpha = \epsilon c$, где ϵ – коэффициент, характеризующий взаимодействие молекулы растворенного вещества со светом с длиной волны λ ; c – концентрация растворенного вещества, моль/л.

В спектроскопическом эксперименте определяется спектральная зависимость коэффициента пропускания образца, равная отношению I/I_0 . Важно, чтобы твердые образцы были достаточно тонкими. Это позволяет избежать насыщения поглощения. Растворы не должны содержать посторонних частиц и загрязнений.

Принцип действия спектрометра иллюстрирует рис. 31, а.

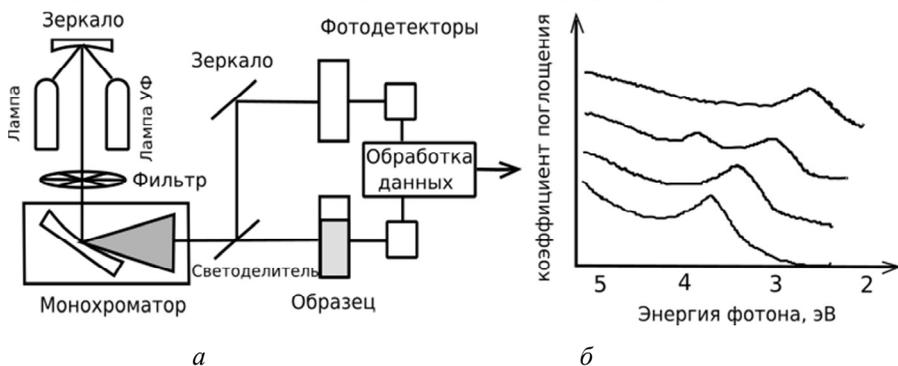


Рис. 31. Схема устройства спектрометра ультрафиолетового и видимого диапазона длин волн (а); спектры поглощения наночастиц в зависимости от их размера (б), размер частиц увеличивается от нижнего спектра к верхнему

Монохроматический свет, выделенный монохроматором из излучения источника (300...800 нм), разделяется светоделителем на два луча, один из которых проходит через образец. Интенсивности световых лучей регистрируются чувствительным детектором (фотоумножителем или ПЗС-матрицей). Отношение этих величин позволяет рассчитать αl на длине волны падающего света. Изменением длины волны падающего света можно определить $\alpha(\lambda)l$. Зависимость $\alpha(\lambda)$ принято называть спектром поглощения.

Спектры поглощения наноматериалов обычно отличаются от соответствующих спектров массивных образцов. Рис. 31, б показывает спектры поглощения изолированных наночастиц CdS различного размера. С уменьшением размера наночастиц молярный коэффициент поглощения увеличивается, а максимум поглощения сдвигается в сторону меньших длин волн (высоких энергий). Последнее связано с тем, что пространственные ограничения движения электронов в полупроводниковых квантовых точках (КТ) приводят к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны на величину (ΔE) по сравнению с ее значением в массивном кристалле (см. разделы 1.10 и 3.2.4).

Для наночастиц Ag и Au характерно сильное поглощение в видимом диапазоне (400...450 нм и 500...550 нм соответственно), обусловленное поверхностным плазмонным резонансом (ППР) (см. раздел 1.10). Полоса ППР-поглощения чувствительна к размеру и форме частиц, их составу, агрегации и показателю преломления среды.

Спектроскопия ультрафиолетового и видимого диапазона позволяет определять концентрации структурных компонентов молекул, их размер, чистоту и тип скопления, а также функциональные группы.

Фотолюминесцентная спектроскопия

Фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия является очень чувствительным инструментом для исследования электронных состояний в запрещенной зоне полупроводников. Она основана на оптическом возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости полупроводника (для этого нужны фотоны с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны). Образующиеся при этом электронно-дырочные пары рекомбинируют с испусканием фононов, фотонов или оже-электронов. Фотоны могут быть обнаружены методом фотолюминесцентной спектроскопии. Как правило, фотолюминесцентные измерения производятся при низких температурах (менее 77 К), позволяющих избежать ионизации центров окраски и уширения пиков люминесценции фоновыми процессами.

Важно отметить, что ФЛ-спектроскопия применима только в тех случаях, когда исследуемые материалы способны люминесцировать. Образцы для исследования могут быть органическими или неорганическими материалами фактически любого размера в твердом, жидком или газообразном состоянии. Рабочий диапазон длин волн включает в себя видимую и ультрафиолетовые области спектра. Эмиссионные

свойства образца характеризуются четырьмя параметрами излучения: интенсивностью, длиной волны, шириной полосы и стабильностью.

Для записи спектра ФЛ-образец освещают светом с определенной длиной волны и регистрируют интенсивность люминесценции как функцию длины волны. Для этого свет, излучаемый образцом, концентрируется линзой и пропускается через монохроматор на фотодетектор. Монохроматор, настроенный на длину волны λ , пропускает излучение в узком диапазоне длин волн от λ до $\lambda + \Delta\lambda$. Спектр ФЛ, представляющий зависимость интенсивности излучения от длины волны, получают перестраиванием монохроматора в интересующей области длин волн. ФЛ обычно наблюдается в области более длинных волн по отношению к длине волны падающего света. Применением вместо источника непрерывного излучения импульсного можно исследовать кинетику ФЛ.

ФЛ-спектры можно использовать для определения ширины запрещенной зоны и положения примесных уровней наноматериалов. При уменьшении размера полупроводниковой наночастицы эффективная ширина запрещенной зоны увеличивается, что проявляется в сдвиге полосы излучения в сторону более коротких длин волн.

Инфракрасная фурье-спектроскопия

Инфракрасная фурье-спектроскопия (ИКФС) – один из наиболее широко используемых инструментов для идентификации химических элементов, соединений и определения их фазового состояния. ИКФС связана с энергией колебаний атомов или групп атомов в материале. Она обеспечивает высокое разрешение в широком диапазоне изменения волновых чисел, простирающемся от 100 до 10^4 см^{-1} .

Инфракрасный спектр – это зависимость коэффициента пропускания исследуемого вещества от волнового числа. Каждый провал в спектре называют пиком, он соответствует поглощению ИК-излучения на частоте, соответствующей волновому числу этого пика. Вероятность, что у двух соединений одинаковые инфракрасные спектры, чрезвычайно мала. Поэтому ИК-спектр называют отпечатком пальца молекулы.

ИКФС является эффективным инструментом исследования нанобъектов. Для анализа методом (ИКФС) наночастицы смешивают с порошком KBr, не поглощающим инфракрасное излучение в диапазоне $4000 \dots 650$ см^{-1} . ИК-спектры наночастиц значительно отличаются

от соответствующих спектров массивных образцов. С увеличением размера частиц ширина пиков в спектре уменьшается, а интенсивность пиков увеличивается. Уменьшение ширины пиков указывает на изменение фазового состояния и увеличение кристалличности. ИКФС также используется для изучения природы поверхностных адсорбентов в наночастицах. Наличие этих адсорбентов приводит к появлению дополнительных пиков в ИК-спектрах.

Известны два типа ИК-спектрометров – дисперсионные и фурье-спектрометры. По сравнению с дисперсионными спектрометрами ИК фурье-спектрометры имеют ряд существенных преимуществ, которые позволяют уменьшить время регистрации спектров, улучшить отношение сигнал-шум, повысить разрешение и уменьшить габариты прибора.

В основе оптической схемы типичного фурье-спектрометра лежит схема интерферометра Майкельсона (рис. 32).

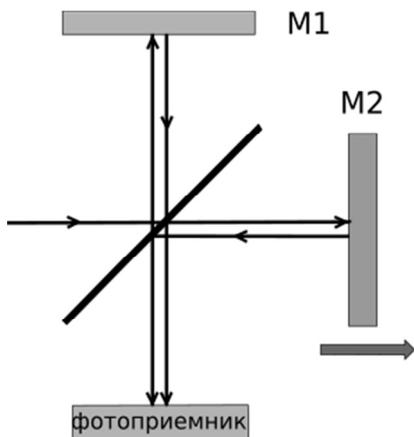


Рис. 32. Оптическая схема интерферометра Майкельсона

Свет от источника излучения разделяется на два когерентных пучка. Каждый пучок распространяется по своему оптическому пути, при этом первый отражается от неподвижного зеркала М1, второй – от подвижного зеркала М2, на светоделителе они соединяются и далее поступают в детектор. Поскольку пучки когерентны, они интерферируют между собой, в результате чего-либо усиливают, либо ослабляют друг друга в зависимости от разности хода Δ между ними. В случае параллельного падающего пучка света освещенность плоскости детектора

оказывается однородной и зависит от Δ . При движении зеркала М2 с постоянной скоростью оптическая разность хода и, значит, разность фаз волн линейно изменяются со временем. Интенсивность света $I(x)$, поступающего на детектор, будет зависеть от смещения зеркала x как $I(x) = B(k_1) \cos(2\pi k_1 x)$, где k_1 – волновое число. В спектрометре зеркало М2 совершает возвратно-поступательное перемещение вдоль луча. Смещение этого зеркала происходит относительно нулевого положения, в котором оптическая разность хода в плечах интерферометра равна нулю. Функция $I(x)$ называется интерферограммой. В общем случае, когда на вход интерферометра поступает излучение от поли-

хроматического источника $I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(k) \cos(2\pi k x) dk$, в интерферо-

грамме содержится вся спектральная информация о попадающем в интерферометр излучении. Если интерферограмму подвергнуть фурье-преобразованию, то по косинусам восстанавливается спектр излучения

$B(k) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi k x) dx$. Эта операция требует применения доста-

точно производительного компьютера. В один из каналов интерферометра можно поместить поглощающую пробу, тогда в спектре будут наблюдаться провалы, соответствующие полосам поглощения пробы. Чтобы исключить влияние поглощающих излучение компонентов атмосферы и нелинейности спектра источника излучения, производится деление полученного спектра на эталонный спектр, записанный в тех же условиях, но без пробы.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия)

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (СКР) основана на явлении неупругого рассеяния монохроматического излучения молекулами или ионами исследуемого вещества в видимой и ближней инфракрасной областях оптического спектра. Комбинационное рассеяние света было открыто в 1928 году советскими физиками Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом и независимо от них индийскими физиками Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном. В отличие от упругого рассеяния Рэлея, при котором энергия рассеивающихся фотонов не изменяется, комбинационное рассеяние света является неупругим, и в спектре

рассеянного излучения появляются группы линий-спутников, которых не было в спектре возбуждающего света. Каждая группа образована парой линий, симметрично смещенных относительно линии возбуждения в красную и фиолетовую область спектра. Частоты этих линий являются комбинациями частот падающего излучения и собственных частот молекул.

При измерениях рамановского рассеяния луч лазера направляется на образец, рассеянный свет регистрируется под углом относительно падающего света, чтобы минимизировать вклад рассеяния Рэлея. Неупруго рассеянный свет с более низкими (рассеяние Стокса) или более высокими (антистоксово рассеяние) частотами регистрируется фотодетектором. Разность частот фотонов рассеянного и падающего света, так называемый сдвиг Рамана, соответствует колебательным или фоннным частотам образца, разрешенным правилами отбора. Спектр рамановского рассеяния – зависимость интенсивности рассеянного света от величины рамановского сдвига, обычно представленного волновым числом. Сдвиг Рамана, как правило, составляет от нескольких сотен до нескольких тысяч обратных сантиметров. Если падающий свет находится в видимом диапазоне, то и детектируемый сигнал обычно соответствует видимой области спектра. Интенсивность рамановского рассеяния в $10^3 \dots 10^8$ раз меньше интенсивности рэлеевского рассеяния и в $10^6 \dots 10^8$ раз слабее интенсивности падающего света. Кроме того, вследствие различия интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий чаще работают со стоксовым сигналом.

Переменное электрическое поле E световой волны индуцирует в среде осциллирующий электрический диполь, излучение которого и является рассеянием. Интенсивность излучения пропорциональна квадрату дипольного момента. Величина последнего определяется произведением αE , где α – поляризуемость материала. При малых колебаниях $\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha / \partial q)_0 q$. Рассеяние Рэлея зависит от α_0 – поляризуемости материала в его равновесной конфигурации, в то время как рамановское рассеяние зависит от $\partial\alpha / \partial q$ – чувствительности поляризуемости к изменениям атомной конфигурации вдоль направления нормальных координат вибрации q . ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния – взаимодополняющие друг друга методы (в случае ИК-поглощения требуется изменение дипольного момента).

Рамановская спектроскопия может быть использована для выявления различных фаз материала одинакового химического состава или для определения областей с различными химическими составами. Она может использоваться для изучения встраивания примесей в кристаллическую матрицу, для измерения распределения напряжений в образце или для выявления фазовых переходов при изменениях температуры или давления. Например, рамановская спектроскопия – полезный метод, способный отличить различные аллотропы углерода и определить количество углеродных слоев в графеновом листе. Она может использоваться для определения размера кристаллитов, типа гибридизации атомов углерода, наличия дефектов и разупорядочения кристаллической решетки. На рис. 33 показаны рамановские спектры графита, окиси графита и отщепленного графита. Полосе D соответствуют колебания приблизительно 1355 см^{-1} , полосе G – приблизительно 1600 см^{-1} . Полоса D , соответствующая разупорядочению, очень слаба для высокоупорядоченной структуры графита, но увеличивается во время окисления и отщепления. Полоса G , соответствующая sp^2 -областям, уширяется после окисления из-за формирования дефектов и небольшого размера кристаллитов. Отношение интенсивностей полос D и G (ID/IG) определяется количествами атомов углерода в sp^3 - и sp^2 -конфигурациях и является удобным методом измерения количества неупорядоченного углерода. Для графита $ID/IG = 0,36$, что указывает на упорядоченную слоистую структуру с кристаллитами большого размера. В случае окисленного графита это отношение повышается до $0,9$ вследствие увеличения беспорядка в структуре графеновых слоев и уменьшения размера кристаллитов. Отщепленному графиту соответствует значение ID/IG равное $1,04$, что обусловлено увеличением доли областей с sp^2 -конфигурацией, восстановлением упорядоченной структуры и уменьшением среднего размера кристаллитов.

Рамановский спектр монокристаллического кремния имеет симметрический профиль с максимумом в районе 521 см^{-1} и полушириной линии $5,0\text{ см}^{-1}$. Однако спектр наноструктурированного кремния имеет существенные отличия, такие как уменьшенные интенсивности пиков, увеличенная до $14,2\text{ см}^{-1}$ полуширина, повышенная асимметрия пиков и сдвиг пиков на $2,5\text{ см}^{-1}$ к более низким частотам.

Рамановская спектроскопия может использоваться для исследования углеродных нанотрубок, для определения изменений размеров наночастиц. Например, рамановский спектр имеет тенденцию асимметрично уширяться и сдвигаться в сторону низких частот при уменьше-

нии размера наночастиц CeO_2 -y. Рамановский сдвиг в этом случае приписывается увеличению постоянной решетки с уменьшением размера частицы.

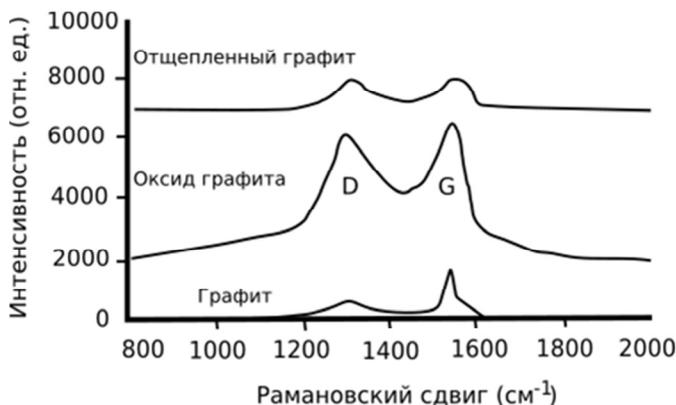


Рис. 33. Рамановские спектры графита, оксида графита и отщепленного графита

Для большинства наночастиц рамановские пики более узкие, чем пики фотолюминесценции.

8.2. Фотонная корреляционная спектроскопия

Фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС) является общепринятой методикой определения размеров частиц и функции их распределения по размеру. Применяется она для исследования растворов полимеров, биополимеров, коллоидных систем. Эта относительно простая техника основана на упругом рэлеевском рассеянии света на нано- или микрочастицах, диспергированных в подходящей жидкости. Если рассеянный свет регистрируется как функция направления рассеяния, метод называют статическим рассеянием света (СРС). Если интенсивность рассеянного света регистрируется как функция времени для нескольких направлений, то это динамическое рассеяние света (ДРС). Фотонная корреляционная спектроскопия основана на использовании ДРС.

Метод ДРС позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости и затем рассчитать их размер путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного

света. Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц приводит к микроскопическим флуктуациям их локальной концентрации и соответствующим локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света рассеивается на этих неоднородностях. При этом флуктуации интенсивности рассеянного света соответствуют флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t - \tau) dt.$$

В соответствии с гипотезой Онзагера релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана законом Фика (уравнением диффузии):

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = -D \nabla^2 c(r, t),$$

где c – концентрация; D – коэффициент диффузии частиц. В монодисперсной (все частицы одного размера) системе автокорреляционная функция интенсивности рассеяния света экспоненциально затухает с увеличением τ :

$$G(\tau) = A [1 + B \exp(-2\tau / t_c)],$$

а характерное время корреляции t_c однозначно связано с D :

$$D = 1 / t_c q^2, \quad q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta / 2),$$

где A , B – коэффициенты; n – показатель преломления дисперсионной среды, λ_0 – длина волны излучения лазера; θ – угол рассеяния. Время корреляции t_c зависит от размера частиц. Крупным частицам свойственны более медленное броуновское движение, чем мелким, и более длительный спад автокорреляционной функции.

Связь между коэффициентом диффузии и размером частиц устанавливает формула Стокса–Эйнштейна, полученная для сферических невзаимодействующих частиц радиусом (R_H) :

$$R_H = kT / 6\pi\eta D,$$

где η – вязкость дисперсионной среды. Практически задача определения размера частиц решается нахождением экспериментальной функции корреляции и ее аппроксимации приведенными выше теоретическими зависимостями. Проблема аппроксимации экспериментальных данных проста для рассмотренного случая рассеяния света монодисперсными сферическими частицами. Для полидисперсных образцов интерпретация экспериментальных данных усложняется. При реально достижимой точности измерений могут быть получены только два-три параметра одномодального (один максимум в функции распределения частиц по размеру) полидисперсного распределения: средний размер частиц, ширина и асимметрия распределения. Для многомодальных полидисперсных систем можно говорить о средних размерах частиц каждого компонента и относительном вкладе каждого компонента в интенсивность рассеяния. Важно отметить, что два близких размера частиц полидисперсной системы будут разрешаться в виде отдельных компонентов, только если их размеры отличаются друг от друга не менее чем в 2...3 раза.

Для того чтобы реальная система наиболее близко соответствовала теоретической модели, концентрация частиц в ней должна быть низкой (обычно от 0,0001 до 1 % по объему). При анализе порошков часто применяется воздействие на суспензию ультразвуком для разрушения агломератов. Принцип измерений методом ФКС показан условно на рис. 34.

В качестве источника излучения обычно используется He-Ne или полупроводниковый инжекционный лазер ($\lambda \approx 600$ нм, 10...50 мВт). Увеличение интенсивности излучения позволяет улучшить точность и ускоряет измерения. Взаимодействие лазерного луча с наночастицами или молекулами приводит к угловому распределению рассеянного света, связанному с размером частиц. Свет, рассеянный под данным углом, попадает на фотоэлектрические умножители. Многоканальный коррелятор измеряет автокорреляционную функцию $G(\tau)$ рассеянного света. Из корреляционной функции при помощи различных алгоритмов определяется коэффициент диффузии D частиц, который зависит от размера частиц и структуры их поверхности, от концентрации и типа ионов в среде.

Промышленные анализаторы размера частиц, использующие метод ФКС, позволяют определить размер частиц в диапазоне от 3 нм до 3 мкм. В связи со сложностью анализа многомодальных полидиспер-

ных систем целесообразно разделить их на отдельные компоненты методом ультрацентрифугирования.

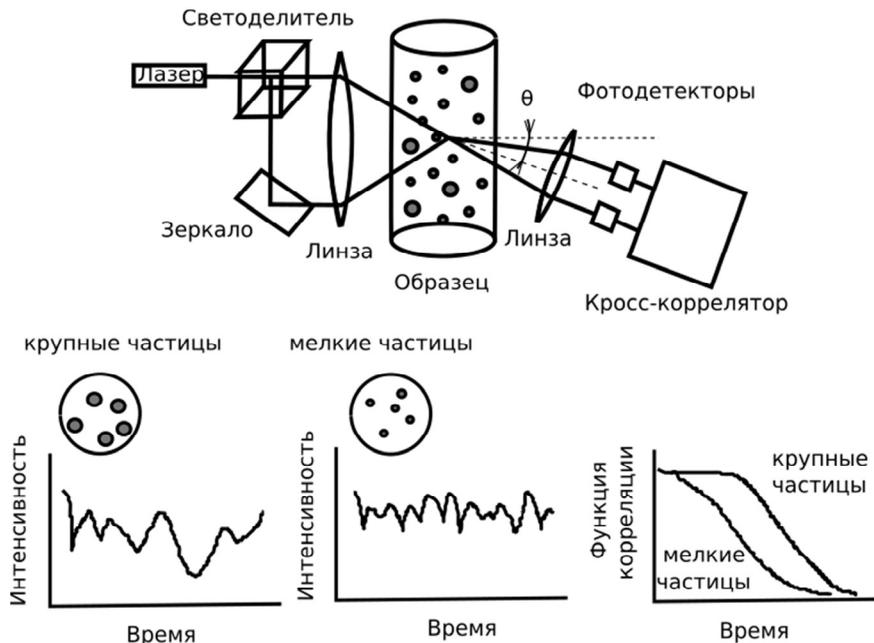


Рис. 34. Принцип измерений методом фотокорреляционной спектроскопии (а); флуктуации интенсивности рассеянного света для крупных и мелких частиц (б) и соответствующие им автокорреляционные функции (в)

В ФКС согласно теории Рэля рассеяние света сильно зависит от размера частиц (менее 100 нм). Крупные частицы рассеивают свет сильнее, чем мелкие. Чтобы получить равную интенсивность рассеяния от двух типов частиц с разными размерами, мелких частиц требуется больше, чем крупных. Поэтому в случае ДРС результаты более чувствительны к большим частицам или скоплениям, так как они доминируют в рассеянии света. Рассматривая только один вид представления данных, исследователи не должны делать ошибочных заключений относительно ширины распределения или степени агломерации этой системы. Полезны альтернативные методы, в том числе микроскопия. Метод ФКС хорошо подходит для измерения узких гранулометрических составов в диапазоне 1...500 нм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Рыжонков Д.И.* Наноматериалы: учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – 3-е изд. (эл.). – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 365 с.
2. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.
3. *Витязь П.А.* Наноматериаловедение: учеб. пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. – Минск : Вышэйша школа, 2015. – 511 с.
4. *Бондаренко Г.Г.* Основы материаловедения [Электронный ресурс]: учебник / Г.Г. Бондаренко, Т.А. Кабанова, В.В. Рыбалко ; под ред. Г. Г. Бондаренко. – 2-е изд. (эл.). – Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 763 с.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.
5. *Цао Гоцзун, Ин Ван.* Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / пер. с англ. 2-го изд. А.И. Ефимовой, С.И. Каргова; науч. ред. рус. изд. В.Б. Зайцев. – М.: Научный мир, 2012. – 520 с.
6. *Алексенко А.Г.* Графен [Электронный ресурс] / А.Г. Алексенко. – Эл. изд. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 168 с.
7. *Валянский С.И.* Наноматериалы: ленточные пленки: учебное пособие / С.И. Валянский, Е.К. Наими. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2014. – 188 с.
8. *Шабатина Т.И.* Нанохимия и наноматериалы : учебное пособие / Т.И. Шабатина, А.М. Голубев. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. – 63 с.
9. *Волков Г.М.* Машиностроительные материалы нового поколения: учебное пособие / Г.М. Волков. – М.: ИНФРА-М, 2018. – 319 с. – (Высшее образование: Бакалавриат).
10. *Wehrspohn, Ralf B.* Ordered porous nanostructures and applications / Ed. by Ralf B. Wehrspohn. – Springer, 2005, 207 p.
11. *Глезер А.М.* Аморфно-нанокристаллические сплавы / А.М. Глезер, Н.А. Шурыгина – М.: Физматлит, 2013. – 452 с.
12. *Fahlman B.D.* Materials Chemistry, second edition / Bradley D. Fahlman. – Springer, 2011, 736 p.
13. *Nanomaterials and nanocomposites. Synthesis, properties, characterization techniques and applications / Rajendra Kumar Goyal.* – Taylor & Francis Group, 2018, 332 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Размерные эффекты	5
1.1. Термодинамические свойства.....	6
1.2. Электронная структура.....	7
1.3. Тепловые свойства.....	8
1.4. Изменение фазовых равновесий.....	9
1.5. Изменение температуры плавления наночастиц.....	10
1.6. Изменение взаимной растворимости веществ.....	11
1.7. Изменение структуры.....	11
1.8. Электропроводность.....	12
1.9. Магнитные свойства.....	14
1.10. Оптические свойства.....	15
1.11. Химические свойства.....	18
1.12. Механические свойства.....	19
2. Методы получения наноматериалов.....	22
2.1. Методы синтеза «снизу-вверх»	22
2.1.1. Формирование наночастиц с использованием гомогенной или гетерогенной нуклеации.....	22
2.1.2. Осаждение из паровой фазы (Vapor-Phase Deposition).....	25
2.1.3. Коллоидный синтез.....	25
2.1.4. Синтез микроэмульсий.....	26
2.1.5. Золь-гель синтез.....	29
2.1.6. Дуговой разряд.....	30

2.1.7. Конденсация в инертном газе	31
2.1.8. Лазерная абляция	31
2.1.9. Синтез в пламени	31
2.1.10. Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	32
2.2. Методы синтеза «сверху-вниз»	32
2.2.1. Механическое измельчение	32
2.2.2. Интенсивная пластическая деформация	33
3. Нуль-мерные структуры	34
3.1. Классификация	34
3.2. Нанокластеры	35
3.2.1. Металлические нанокластеры	37
3.2.2. Фуллерены	41
3.2.3. Получение и применение фуллеренов	43
3.2.4. Квантовые точки	44
4. 1D-структуры	46
4.1. Классификация	46
4.2. Получение 1D-структур	47
4.2.1. Самопроизвольный рост	47
4.2.2. Матричный (темплатный) синтез	49
4.3. Нанотрубки	52
4.3.1. Углеродные нанотрубки	52
4.3.2. Получение УНТ	56
4.3.3. Применение УНТ	60
5. 2D-структуры	63
5.1. Химические связи углерода	63
5.2. Графен	64
5.2.1. Двухслойный графен	68
5.2.2. Модифицированный графен и аналоги графена	70
5.2.3. Получение графена	70
5.2.4. Применение	72
5.3. Ленгмюровские пленки	73

6. Консолидированные наноматериалы	79
6.1. Прессованные наноматериалы.....	81
6.2. Нанокompозиты.....	82
7. Нанопористые структуры: мембраны, цеолиты, нанопористый кремний, нанопористый оксид алюминия	87
7.1. Цеолиты	89
7.2. Пористый кремний	89
7.3. Пористый оксид алюминия.....	92
7.4. Наноаэрогели.....	95
8. Методы исследования наноматериалов	98
8.1. Оптическая спектроскопия	98
8.2. Фотонная корреляционная спектроскопия	106
Библиографический список	110

Илюшин Владимир Александрович

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Корректор *И.Е. Семенова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *Л.А. Веселовская*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 09.04.2019. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 50 экз.
Уч.-изд. л. 6,74. Печ. л. 7,25. Изд. № 2. Заказ № 706. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20