



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Физическое и прикладное материаловедение»

Учебное пособие

«Физико-химия наноматериалов»



Авторы
Пустовойт В.Н.,
Долгачев Ю.В.

Ростов-на-Дону, 2017

Аннотация

В учебном пособии кратко изложены основные теоретические положения в рамках учебного курса «Физико-химия наноматериалов».

Пособие ориентировано на студентов, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов», «Наноинженерия», «Электроника и наноэлектроника», и будет полезно магистрантам, аспирантам, преподавателям, инженерам и ученым, специализирующимся в области нанотехнологий.

Авторы

д.т.н., профессор Пустовойт В.Н.,
к.т.н., доцент Долгачев Ю.В.



Оглавление

1. Классификация наноматериалов.....	4
2. Термодинамические аспекты поверхности.....	8
2.1. Химический потенциал. Свободная энергия Гиббса и Гельмгольца	8
2.2. Термодинамика поверхности и поверхностей раздела.....	12
2.3. Термодинамические условия гетерогенного зародышеобразования. Механизмы образования твердой фазы..	25
2.4. Механизмы роста пленок на реальных подложках.....	29
2.5. Нуклеация и рост нанокластеров в нанопорах вещества	37
3. Размерные зависимости свойств наноматериалов	39
3.1. Изменение температуры плавления в наноматериалах.....	40
3.2. Особенности полиморфных превращений в наносистемах....	41
3.3. Структура наноразмерных материалов	42
4. Магнитные свойства наноразмерных структур	48
4.1. Однодоменность и суперпарамагнетизм	48
4.2. Намагниченность и квантовое магнитное туннелирование ..	51
4.3. Гигантское магнитосопротивление	52
Контрольные вопросы	55
Рекомендуемая литература.....	57

1. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Новая междисциплинарная и широкая область деятельности специалистов разных направлений (физиков, химиков, биологов, материаловедов, технологов) имеет несколько взаимосвязанных направлений: нанонаука, наноматериалы и наносистемы, нанотехнологии, nanoиндустрия.

Дадим ряд определений, характеризующих эти термины.

Нанонаука – междисциплинарная фундаментальная наука, изучающая явления, системы и материалы на нанометровом уровне, когда физические, химические и биологические свойства вещества радикально отличаются от таковых для обычного макроскопического состояния. С этой точки зрения свойства, обусловленные наноразмерным состоянием материи, более важны, чем сам размер.

Это определение базируется на многочисленных примерах из области физики, химии, биологии, в которых показано, что переход от макроразмеров к размерам в диапазоне 1-100 нм приводит к появлению качественных изменений физико-химических свойств вещества.

Наноматериалы – это объекты различного размера, формы, состава и морфологии, в которых, по крайней мере, один из трех размеров меньше 100 нм. Однако опять следует помнить, что свойства важнее размера, и если свойства частиц с размером меньше 100 нм не отличаются от таковых для обычных макрочастиц этого вещества, то такие материалы не должны входить в категорию наноматериалов.

Наносистемы – это различные организованные в результате самосборки наноразмерные ансамбли или агрегаты, а также молекулы-рецепторы, образующие в растворе или на поверхности собственную нанопсевдофазу и способные существенно изменять свойства индивидуальных веществ, включенных в их структуру, а также веществ, являющихся компонентами химических или биохимических реакций.

Поскольку наносистемы не существуют вне раствора или границы раздела фаз, они не могут быть отнесены к наноматериалам, которые представляют собой индивидуальные вещества и могут быть товарным продуктом.

Нанотехнологии – это манипулирование индивидуальными атомами, молекулами и наноразмерными объектами для создания, производства и применения физических, химических или биологических материалов, структур, устройств и систем в мас-

штабе 1-100 нм. Нанотехнологии можно рассматривать как мостик между академической нанонаукой, nanoиндустрией и бизнесом.

Наноиндустрия – производства, продукция которых обладает свойствами, определяемыми наноразмерным уровнем организации вещества.

Из приведенной классификации, рассмотрим более подробно область наноматериалов. **Наноматериалы** – собирательный термин, объединяющий обширные классы веществ, размеры структурных элементов которых лежат в диапазоне 1-100 нм. Наиболее характерные свойства наноматериалов:

1. *Высокое отношение доли поверхностных атомов к объемным.* Так при размере частиц 3 нм на их поверхности находится около 50%, а при 1,5-2 нм – около 80% составляющих их атомов. Именно это является главной причиной высочайшей каталитической активности наночастиц в химических и биохимических реакциях.

2. *Квантово-размерные эффекты,* которые особенно велики, когда размеры частиц сопоставимы с корреляционным радиусом физического явления (длиной свободного пробега электронов, фононов, размерами магнитного домена).

«Внутренние атомы» наночастиц формируют непрерывную энергетическую зону, а энергетические уровни «поверхностных» атомов дискретны и четко выражены. Наиболее сильно эффект проявляется для полупроводниковых наночастиц (меньше 10 нм) с большим радиусом экситона, в которых электроны ведут себя как в изолированном атоме.

3. *Отсутствие дефектов кристаллической решетки,* обуславливающее высокую прочность наноматериалов, например углеродные нанотрубки в десятки раз прочнее стальных.

Наноматериалы обладают уникальными оптическими, электрическими, магнитными и каталитическими свойствами, имеют разнообразный состав и функции (органические, неорганические соединения; металлы, полупроводники, магнитные материалы, оксиды, халькогениды и т.д.), форму (наносферы, наностержни, нанопроволоки, наноленты, нанотрубки, нанокубики, трехгранные нанопризмы, нанопористые материалы, наномембраны, нанопленки, нановолокна, нанокольца, квантовые точки и т.д.), позволяют легко функционализировать поверхность частиц (физическим, химическим, биологическим путем), что является основой создания различных функциональных наноразмерных устройств, например химических сенсоров.

Общепринятой классификации наноматериалов пока не су-

ществует. Одни авторы выделяют 3 типа наноструктур: квантовые ямы (двумерные объекты типа графена), квантовые нити (одномерные объекты) и квантовые точки – нульмерные объекты. Другие делят наноматериалы по их морфологии или предназначению.

Рассмотрим примеры некоторых наноматериалов несколько подробнее.

Квантовыми точками обычно называют нанокристаллы полупроводников CdS, CdSe, CdTe; ZnS, ZnSe; PbS, PbSe, PbTe диаметром 2-8 нм. Оптический аналитический сигнал квантовых точек формируется в результате эффектов поверхностного плазмонного резонанса и усиленной поверхностью КР-спектроскопии. При этом наблюдается усиление поглощения и рассеяния света, усиление или тушение флуоресценции, происходит флуоресцентный резонансный перенос энергии (FRET) и другие процессы.

Характеристические свойства квантовых точек (в растворе или при включении в полимер):

- сверхвысокий квантовый выход люминесценции;
- зависимость положения полосы поглощения и люминесценции от природы, размера и формы частиц; так при изменении размера частиц CdS от 3 до 7 нм максимум спектра поглощения сдвигается примерно с 500 до 700 нм, а частицы ZnS или PbS размером 3 нм поглощают в растворе примерно при 400 и 1000 нм, соответственно;
- относительно узкие спектральные полосы (7 – 40 нм).

Применение квантовых точек требует предварительной модификации поверхности полупроводника. Основная область применения – сенсоры на катионы (Zn, Cu, Ag, Ni, Mn(II)); анионы (CN, J), низкомолекулярные комплексы аминов, раковые ДНК, гепатит В, гепатит С, детектирование мутаций хромосом и т.д.

Среди других типов наночастиц наибольшее применение нашли *золотые наночастицы и нанотрубки*, получение которых стало достаточно доступным, причем они имеются и в коммерческой продаже. Наночастицы на основе Au, Ag, Au-Ag применяют в основном для оптического (Mirkin et. al., 1996 г.) (поглощение, флуоресценция, рассеяние света), электрического и электрохимического детектирования биомолекул (олигонуклеотиды, ДНК). Их также необходимо предварительно модифицировать. Чувствительность фотометрического детектирования при каталитическом осаждении серебра на поверхности золота растет в 200 000 раз (сканер позволяет детектировать 50 фемтомолей (10^{-15} моля), а комбинирование золотых и магнитных наночастиц + осаждение серебра позволяет определять 500 зептомолей для ДНК (10^{-21} мо-

ля).

Магнитные наночастицы получают на основе Fe_3O_4 , Fe_3S_4 , $\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (где Me: Ni, Co, Mg, Zn, Mn и т.д.) и используют в оптических и электрохимических (иммунных) биосенсорах. Сверхпарамагнитные частицы являются идеальными метками, так как легко намагничиваются до больших величин магнитных моментов.

Существуют *наночастицы и пористые материалы* на основе кремния (тушение люминесценции), наночастиц лантаноидов, а также оксидов и карбонатов металлов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SrCO_3), применяемых в качестве хемилюминесцентных сенсоров газов.

Описано несколько видов нанотрубок, например углеродные, оксидные (Co_3O_4 , Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2), металлические (Pt). Основная область применения – газовые сенсоры.

Наностержни (nanorods, ZnO, Mo_2O_3), нановолокна, нанонити и висеры-усы ($\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$) имеют отношение длины к диаметру более 1000. Примерами наноремней (nanobelts) являются ZnO, SnO_2 , V_2O_5 , а нанопроволок (nanowires) – наночастицы палладия.

Следует отметить, что терминология в области наноматериалов пока не устоялась, поэтому одни и те же материалы часто имеют разные названия. В связи с этим приведем несколько определений, встречающихся в литературе:

– *нанокластеры* – наночастицы упорядоченного строения, содержащие до 1000 атомов (1-5 нм);

– *нанокристаллы* – наночастицы размером 5-100 нм (10^3 – 10^8 атомов);

– *наноструктуры* – наночастицы сложной формы;

– *нанокompозиты* – массивы различных наноматериалов.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЕРХНОСТИ

2.1. Химический потенциал. Свободная энергия Гиббса и Гельмгольца

Наиболее характерные свойства наноразмерных дисперсных систем определяются явлениями, происходящими на поверхности разных по форме частиц, пленок, ансамблей или твердых тел, т.е. *поверхностными явлениями*. Молекулы, атомы или ионы, находящиеся на поверхности раздела, обладают избыточной *поверхностной энергией* по сравнению с такими же элементами системы в её объеме. Доля этой поверхностной энергии в общей энергии системы тем больше, чем меньше размер частиц (больше дисперсность вещества). Прежде чем рассматривать нанообъекты, необходимо понять природу поверхностных явлений и их отличие для термодинамически устойчивых макрообъектов и неустойчивых наноразмерных объектов. В связи с этим в настоящей главе рассмотрены основные положения термодинамики поверхности, а также приведены фундаментальные термины и определения, которыми оперирует химическая термодинамика поверхности.

Химическая термодинамика, являясь разделом физической химии, изучает законы взаимных превращений различных видов энергии, влияние различных факторов на состояние равновесия химических реакций и процессов, фазовые переходы, направление и условия протекания самопроизвольных и вынужденных процессов. Термодинамический подход применим только к термодинамическим системам, состоящим из очень большого числа частиц. Химическая термодинамика базируется на четырех законах (постулатах) и использует понятия о *типах термодинамических систем* (гомогенная, гетерогенная, закрытая, открытая, изолированная), *термодинамических параметрах состояния* (давление, температура, химический потенциал), *термодинамических функциях* (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса) и *термодинамических потенциалов*.

Термодинамическая система – это любое тело или совокупность тел, способных обмениваться между собой и с другими телами энергией и веществом, т.е. взаимодействовать между собой. Термодинамические системы по характеру взаимодействия с окружением делят на *открытые, закрытые* и *изолированные*. В открытых системах имеет место обмен с окружающей средой массой и энергией. У закрытых систем наблюдается обмен с окружа-

ющей средой лишь энергией. Для изолированных систем исключен обмен с окружающей средой как массой, так и энергией. Системы делят также на *гомогенные* и *гетерогенные*.

Совокупность **термодинамических параметров** характеризует состояние (свойство) термодинамической системы, которое *не зависит* от способа достижения данного состояния. Например, температура, давление и объем являются параметрами, характеризующими состояние (свойства) газа. Термодинамические параметры являются *функциями состояния* системы, поскольку их изменение в любом процессе перехода между двумя состояниями определяется лишь начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода. Функция называется *характеристической*, если с помощью этой функции или её частных производных можно определить все термодинамические свойства системы в данном состоянии. Так *внутренняя энергия* является характеристической функцией системы при постоянстве таких параметров, как энтропия и объем, *энтальпия* – при постоянстве давления и энтропии, *энергия Гельмгольца* – при постоянстве объема и температуры, а *энергия Гиббса* – при постоянстве давления и температуры. Указанные постоянные параметры состояния называют *естественными переменными*.

Под **термодинамическим процессом** понимают всякое изменение состояния термодинамической системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров состояния. Процессы классифицируют, используя разные признаки. В зависимости от того, какой параметр остается постоянным, различают *изотермический* (температура), *изобарный* (давление) и *изохорный* (объем) процессы. Если тепло выделяется, то это *экзотермический*, а поглощается – *эндотермический* процессы. Процесс может быть *самопроизвольным* и *вынужденным*, т.е. происходить при поступлении энергии от внешних тел.

Фазой в термодинамике называют однородную по химическому составу и физическому состоянию систему или часть системы, ограниченную поверхностью раздела. Системы могут быть *гомогенными* или *гетерогенными*. Гомогенные системы состоят из одной фазы, в отличие от гетерогенных, в состав которых входят, по крайней мере, две фазы, разграниченные поверхностями раздела.

Термодинамические параметры, не зависящие от количества вещества, являются *интенсивными*. Примером интенсивных параметров являются температура, давление, вязкость, химический потенциал и т.д. Параметры, зависящие от количества веще-

ства в системе, называются *экстенсивными*. Примерами экстенсивных параметров являются внутренняя работа, объем, масса, концентрация – эти параметры могут быть непосредственно измерены. Экстенсивный параметр, отнесенный к объему вещества, становится интенсивным. Интенсивные параметры могут быть определены лишь опосредованно через некоторую экстенсивную величину.

Важным интенсивным термодинамическим параметром веществ, входящих в состав многокомпонентных систем, является *химический потенциал* μ , характеризующий состояние химического или фазового равновесия в макроскопической системе.

Согласно *первому закону* термодинамики, выражающему закон сохранения энергии для термодинамической системы, внутренняя энергия представляет собой сумму энергий всех видов движения (кинетическая энергия) и энергии взаимодействия (потенциальная энергия) всех частиц, составляющих систему, за исключением указанных энергий, относящихся ко всей системе в целом. В макроскопических системах изменение ΔU происходит в виде теплоты Q и работы A , что в интегральной форме для конечных изменений выражается уравнением

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.1)$$

Если понимать работу как величину, включающую изменение объема при постоянном давлении и работу по выполнению химического процесса (A_{ch}), то первое начало термодинамики можно записать в виде

$$\Delta U = Q - p\Delta V - A_{ch}. \quad (2.2)$$

Второй закон термодинамики определяет направление, в котором в данных условиях может самопроизвольно совершаться процесс в системе, и лежит в основе учения о химических и фазовых равновесиях. Для обратимого процесса

$$Q = T\Delta S, \quad (2.3)$$

тогда

$$-A_{ch} = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V. \quad (2.4)$$

A_{ch} характеризует часть внутренней энергии, которую можно превратить в работу при постоянном давлении и температуре. Эта величина называется *свободной энергией Гиббса* G или *изобарно-изотермическим потенциалом*. В общем случае

$$G = U - TS + pV = H - TS, \quad (2.5)$$

где H – энтальпия (скрытая теплота).

Знак энергии Гиббса определяет самопроизвольность протекания химической реакции, которая зависит от dH и dS .

Для процессов в тепловом равновесии с окружающей сре-

дой

справедлива формула

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS. \quad (2.6)$$

В общем случае

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T. \quad (2.7)$$

Если $\Delta G < 0$, то процесс является самопроизвольным.

Для процессов при постоянном объеме используется *энергия Гельмгольца* F (*изохорно-изотермический потенциал*).

$$F = U - TS. \quad (2.8)$$

Если процессы идут в конденсированной фазе или при постоянном объеме, то G и F совпадают.

Увеличение энтропии при эндотермическом растворении веществ ведет к уменьшению энергии Гиббса и, соответственно, свидетельствует о самопроизвольности подобных процессов.

Характер изменения свободной энергии Гиббса зависит от полноты и степени превращения вещества и определяет *обратимость* и *необратимость* процесса. Если производная потенциала Гиббса по степени приращения вещества после ее уменьшения обращается в ноль ($\Delta G = 0$), а затем начинает расти, то любые колебания состава приводят к увеличению энергии, что должно возвращать систему в исходное состояние. Это случай для обратимых превращений. Если процессы необратимы, то $Q > T\Delta S$ и $\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V < 0$. Энергия в данном процессе все время убывает и не имеет минимума.

Минимизация свободной энергии Гиббса или Гельмгольца – распространенный метод исследования химических процессов. Такой подход помогает понять и описать такие сложные процессы, как образование зародышей твердой фазы и процессы нуклеации.

Важнейшей термодинамической закономерностью является концентрационная зависимость химического потенциала

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c, \quad (2.9)$$

здесь μ_0 – химический потенциал при единичной концентрации.

Другим важным свойством химического потенциала является то, что вещество может самопроизвольно переходить из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, в которой он меньше. В состоянии равновесия $dG = 0$, тогда для любого из компонентов химический потенциал будет одинаков во всех фазах системы, где этот компонент присутствует.

2.2. Термодинамика поверхности и поверхностей раздела

2.2.1. Поверхностная энергия и её анизотропия. Поверхностное натяжение

Устойчивые конденсированные тела самопроизвольно не распадаются на части. С физической точки зрения причиной устойчивости является необходимость совершить работу для образования новых поверхностей раздела. Таким образом, энергия тела, имеющего более протяженную границу с окружающей средой, оказывается больше, чем энергия тела, имеющего менее протяженную границу. Эту дополнительную энергию относят к площади поверхности тела и называют *поверхностной энергией*. Термодинамика поверхностных явлений объясняет изменение поверхностного натяжения в присутствии растворенных веществ, адсорбцию на твердых поверхностях, природу гетерогенного катализа, явления, на которых основан хроматографический метод разделения смесей веществ, образование микроэмульсий и другие процессы.

В равновесии тело должно принять такую форму, при которой поверхностная энергия минимальна. Для жидкостей это требование сводится к минимальности площади поверхности при заданном объеме тела. Как известно из математики, наименьшую поверхность при заданном объеме имеет шар, поэтому любой конечный объем жидкости в свободном состоянии должен принять форму шара.

Твердые кристаллические тела имеют более сложную равновесную форму, так как поверхностные энергии различных кристаллографических граней неодинаковы. В этом случае минимум поверхностной энергии достигается не при минимальной общей площади поверхности, а при такой форме, которая обеспечивает большую долю для тех кристаллографических граней, которые обладают меньшей поверхностной энергией. Если зависимость поверхностной энергии от направления в кристалле известна, то равновесную форму кристалла можно получить с помощью построения Вульфа. Из произвольной точки, принятой за центр кристалла, во всех направлениях откладываются отрезки, пропорциональные поверхностной энергии тех плоскостей, которые перпендикулярны данному направлению. Затем строится внутренняя огибающая поверхность всех таких плоскостей, проведенных через концы соответствующих отрезков. Если одна из граней кристалла имеет поверхностную энергию намного меньшую, чем дру-

гие грани, то почти вся поверхность кристалла (за исключением небольших закруглений вблизи ребер) будет образована именно такими гранями. Хорошим примером являются кубические кристаллы поваренной соли, у которых все шесть граней образованы плоскостями, имеющими одинаковое строение и обладающими наименьшей поверхностной энергией. Форма реальных кристаллов не всегда совпадает с телом, полученным описанным выше способом, так как рост кристаллов часто происходит в условиях, очень далеких от равновесных. В этом случае на форме кристалла сказывается не только величина поверхностной энергии той или иной грани, но и скорость доставки к ней материала для роста.

Во взаимодействии любой системы со своим окружением преимущественно участвуют те частицы, которые находятся вблизи поверхности. Относительное количество таких частиц невелико по сравнению с их полным числом в системе и быстро падает с увеличением ее размеров. Следовательно, для системы больших размеров энергия ее взаимодействия с внешним окружением пренебрежимо мала по сравнению с внутренней энергией. Это позволяет с достаточной точностью считать энергию всей системы равной сумме энергий ее частей. Свойство *аддитивности* экстенсивных характеристик системы начинает нарушаться при уменьшении размеров входящих в нее частей, когда становятся сравнимыми количества «приповерхностных» и «объемных» частиц, например, для систем, содержащих зародыши новой фазы, адсорбированные поверхностью частицы, мелкодисперсные частицы в коллоидных средах и т.д.

Состояние частицы (молекулы, атома, иона) в приповерхностном слое конденсированной фазы отличается от состояния той же частицы внутри объема этой фазы. В последнем случае любые парные взаимодействия между частицами уравновешены аналогичными взаимодействиями со стороны других соседних частиц, что и определяет минимум свободной энергии в объеме фазы. В отличие от этого у частицы, находящейся на границе раздела фаз, взаимодействия со своими соседями не уравновешены по всем направлениям из-за различия физических свойств смежных фаз. Это приводит к тому, что в межфазном (приповерхностном) слое возникает дополнительное поле межмолекулярных (межатомных или межionных) сил, изменяющее термодинамические свойства этого слоя по отношению к объемным свойствам смежных фаз. Возникающие изменения проявляются двояко:

– во-первых, в дополнительном силовом поле запасается избыточная поверхностная (или межфазная) энергия, характери-

зубая *поверхностным натяжением* σ ;

– во-вторых, это поле изменяет концентрацию частиц в поверхностном (межфазном) слое.

Поверхностное натяжение вводится как удельная поверхностная энергия:

$$\sigma = \frac{\Delta U}{\Delta A} = \frac{\Delta F}{\Delta A} \text{ (Дж/м}^2\text{)} , \quad (2.10)$$

где ΔA – изменение площади поверхности раздела.

Поверхностное натяжение (σ) возникает на границе раздела фаз, оно является центральным понятием физики и химии поверхностных явлений и их важнейшей характеристикой. Поскольку молекулы, находящиеся в поверхностном слое, имеют избыточную энергию, то для образования новой поверхности требуется совершить работу. Поэтому *величина σ может быть интерпретирована как работа обратимого изотермического образования единицы поверхности раздела фаз. Другое определение поверхностного натяжения рассматривает его как избыточную тангенциальную силу на единицу длины периметра поверхности.*

Нескомпенсированность сил, действующих на молекулы (ионы, атомы) в поверхностном слое, вызывает появление результирующей силы P , направленной в сторону той фазы, в которой силы межмолекулярного взаимодействия больше. P часто называют *внутренним давлением*. Чтобы переместить молекулу из объема фазы на поверхность, надо совершить работу против этого внутреннего давления. Еще раз подчеркнем, что молекулы поверхностного слоя по сравнению с внутрифазными молекулами обладают избытком свободной энергии. Мерой ее и является поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение – *основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости* на границе с газовой фазой или другой жидкостью. Поверхностное натяжение различных жидкостей на границе с собственным паром изменяется в широких пределах: от единиц для сжиженных низкокипящих газов до нескольких тысячных миллиджоулей на 1 м^2 для расплавленных тугоплавких веществ. Поверхностное натяжение некоторых веществ в жидком состоянии на границе раздела с воздухом или паром при температуре 20°C (МДж/м²): ртуть – 485, вода – 72,75, бензол – 28,9, хлороформ – 27,1, ацетон – 23,7, этиловый спирт – 21,6, диэтиловый эфир – 17,0.

Поверхностное натяжение зависит от температуры. Для многих однокомпонентных неассоциированных жидкостей вдали от критической температуры хорошо выполняется линейная зави-

СИМОСТЬ

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha \cdot (T - T_0), \quad (2.11)$$

где σ и σ_0 – поверхностное натяжение при температурах T и T_0 соответственно; величина $\alpha = 0,1$ мДж/м²К – температурный коэффициент поверхностного натяжения.

При критической температуре исчезает различие между жидкостью и ее паром, и поверхностное натяжение становится равным нулю.

Поверхностное натяжение непосредственно можно измерить только в условиях обратимого изменения поверхности раздела фаз, т.е. при достаточной подвижности этой поверхности, например, на границах жидкость-пар или жидкость-жидкость при не слишком высокой вязкости жидкостей. Поверхностное натяжение твердых тел определяется с большими трудностями и, как правило, косвенными методами.

2.2.2. Физическая и химическая адсорбция

Нескомпенсированность межмолекулярных сил на межфазной поверхности приводит к образованию вблизи поверхности силового поля. В результате в поверхностном слое должны концентрироваться компоненты, понижающие энергию системы в целом. Это явление самопроизвольного повышения (изменения) концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой называют *адсорбцией*. Движущей силой процесса адсорбции является стремление системы к уменьшению поверхностного натяжения. Различают адсорбцию газа на твердом теле, адсорбцию растворенного вещества на границе раствор – газ и на границе твердое тело – раствор. Следует отметить, что следствием существования избыточной энергии поверхности является не только адсорбция, но также *смачивание* поверхности, *растекание* жидкости на поверхности, *капиллярные явления*.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, которое может поглощаться из объемной фазы – *адсорбтивом*, а уже поглощенное – *адсорбатом*. Количественной мерой адсорбции i -го компонента по Гиббсу, служит величина Γ_i , определяемая как избыток (в молях) компонента, приходящийся на единицу площади поверхности раздела фаз, чаще как моль/м².

На практике площадь поверхности не всегда известна и данные по адсорбции выражают через количество газа, адсорбированного единицей массы адсорбента, например, моль/г. Из этого следует, что адсорбция растет с увеличением дисперсности твердой фазы адсорбента, поэтому важнейшим параметром является *удельная поверхность*, т.е. площадь, прихо-

дящаяся на единицу массы, доступная адсорбтиву.

Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*. Если газ проникает в объем адсорбента, то процесс называют *абсорбцией*, а если механизм неизвестен, то применяют общий термин – *сорбция*.

В зависимости от характера силовых взаимодействий между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента различают физическую адсорбцию (*физадсорбцию*) и химическую адсорбцию (*хемосорбцию*). Часто они составляют два последовательных этапа единого сорбционного процесса. Физическая адсорбция и хемосорбция термодинамически неразличимы, но характеризуются различными значениями дифференциальной молярной теплоты адсорбции.

Физическая адсорбция обусловлена неспецифическими (универсальными) силами межмолекулярного взаимодействия, в основном *силами Ван-дер-Ваальса*. Отличительная черта физической адсорбции – обратимость, которая обусловлена низкими величинами теплот адсорбции (4–40 кДж/моль или 1–10 ккал/моль). По своей природе эти взаимодействия относятся к типу электростатических диполь-дипольных взаимодействий и включают:

а) *дисперсионные силы*, порожденные синхронными осцилляциями взаимодействующих диполей, – характерны для адсорбции неполярных молекул (N_2 , O_2 , H_2 и инертных газов) на неполярных адсорбентах (типа графита и угля);

б) *индукционные силы*, порожденные взаимодействием диполя с другим наведенным им диполем, – характерны для адсорбции неполярных молекул (N_2 , O_2 , H_2 и инертных газов) на полярных адсорбентах с ионной связью (типа SiO_2 , Al_2O_3 и др.) и для адсорбции полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на неполярных адсорбентах и металлах;

в) *ориентационные силы*, порожденные взаимной ориентацией взаимодействующих диполей, – характерны для адсорбции полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на полярных адсорбентах с ионной связью (типа SiO_2 , Al_2O_3 и др.).

Кроме диполь-дипольных в физической адсорбции участвуют ион-дипольные и квадрупольные взаимодействия.

Хемосорбция, наоборот, – необратима и характеризуется высокими тепловыми эффектами (40 – 400 кДж/моль или 10 – 100 ккал/моль), обусловленными образованием поверхностных химических соединений с валентной связью. Хемосорбцию иногда представляют как двумерную химическую реакцию, не выходящую за пределы поверхностного слоя. Например, в результате

хемосорбции кислорода на поверхности железа или алюминия образуется пленка продуктов взаимодействия – оксидов, которая защищает металл от дальнейшего окисления.

Между физической и химической адсорбцией существуют промежуточные случаи, например, адсорбция, обусловленная образованием водородной связи.

При физической адсорбции адсорбированная молекула сохраняет свою структуру, не теряя индивидуальности, т. е. молекула и адсорбент представляют собой независимые подсистемы, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Так как прочность межмолекулярных связей невелика, то физически адсорбированная молекула может быть относительно легко удалена с поверхности.

Физической адсорбцией начинается и заканчивается сорбционный процесс только для инертных газов, молекулы которых, имея завершённую электронную конфигурацию, способны удерживаться у поверхности лишь межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы других газов и паров металлов, пройдя этап физической адсорбции, способны к дальнейшему более сильному взаимодействию с поверхностью за счёт сил химической природы типа гомеоплярной и гетероплярной связи. Поскольку такая связь возможна лишь на атомарном уровне, то физически адсорбированная молекула предварительно диссоциирует на атомы, которые и обеспечивают межатомное взаимодействие, лежащее в основе процесса хемосорбции. Хемосорбция, подобно диффузии, является **термоактивационным** процессом. Поэтому ее часто называют активированной адсорбцией.

2.2.3. Адсорбция на границе жидкий раствор – газ.

Поверхностно-активные вещества

Адсорбция на границе жидкий раствор – газ заключается в концентрировании растворенного в жидкости вещества на поверхности раздела жидкого раствора и газа.

Для таких систем характерны следующие особенности:

1) поверхность жидкости равноценна для адсорбции, так как однородна;

2) молекулы растворенного вещества не закреплены на определенных участках поверхности и могут свободно передвигаться;

3) силы взаимодействия между молекулами газа малы, и ими можно пренебречь.

Гиббсовская адсорбция Γ_i равняется удельному избытку числа молей i -го сорта в поверхностном слое:

$$\tilde{A}_i = \frac{\Delta n_i}{\Delta A} \text{ (моль/м}^2\text{)}, \quad (2.12)$$

где ΔA – площадь элемента поверхности границы раздела фаз.

Если с ростом концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение раствора снижается, то гиббсовская адсорбция такого вещества положительна: $\Gamma_i > 0$. Следовательно, концентрация вещества в поверхностном слое превышает его концентрацию в растворе. Такие вещества, накапливаемые на поверхности, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). К растворам с подобными свойствами относятся растворы с положительным отклонением от закона Рауля. Для них процесс растворения является эндотермическим ($\Delta H > 0$). Это является следствием того, что взаимодействие между одинаковыми молекулами растворителя сильнее, чем между разнородными молекулами растворителя и растворенного вещества. Поэтому энергетически невыгодно введение в растворитель такого вещества, его молекулы преимущественно вытесняются из раствора на поверхность ($\Gamma_i > 0$). Вследствие накопления адсорбированных молекул на поверхности жидкости межмолекулярное взаимодействие в поверхностном слое уменьшается и поверхностное натяжение падает.

Примером ПАВ являются соли высших жирных кислот, водные растворы которых используются для очистки различных поверхностей от загрязнения. Их молекулы в форме длинного углеводородного радикала, несмачиваемого водой, имеют на конце полярную группу типа COOH , сильно взаимодействующую с полярными молекулами воды. Однако, в целом, взаимодействие вода – вода сильнее, чем вода – ПАВ. Поэтому вода вытесняет гидрофобные радикалы ПАВ из своего объема, и молекулы ПАВ располагаются на поверхности раствора полярными группами вниз, а неполярными вертикально вверх в сторону воздуха. Выталкивание и концентрирование молекул ПАВ на поверхности воды уменьшает интенсивность силового поля и снижает поверхностное натяжение воды.

Если с ростом концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение жидкого раствора повышается, то гиббсовская адсорбция такого вещества отрицательна: $\Gamma_i < 0$, т. е. его концентрация в поверхностном слое меньше, чем в растворе. Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-инактивными веществами* (ПИВ). К ним относятся сильные электролиты: кислоты, щелочи, соли. Ионы, образующи-

еся при диссоциации, взаимодействуют с молекулами воды сильнее, чем молекулы воды между собой. Поэтому значительная часть ионов увлекается молекулами воды в объем раствора. Оставшиеся на поверхности раствора ионы создают силовое поле и повышают поверхностное натяжение. Для таких поверхностно-инактивных веществ характерно отрицательное отклонение от закона Рауля вследствие экзотермичности процесса растворения ($\Delta H < 0$).

Вещества, растворение которых не приводит к изменению поверхностного натяжения, называются *поверхностно-неактивными веществами* (ПНВ). Это органические вещества, у которых много полярных групп, например, сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, глюкоза $C_6H_{12}O_6$.

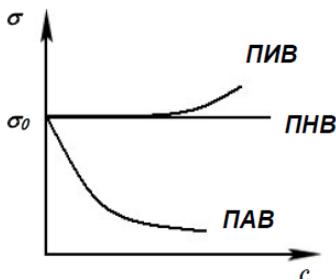


Рис. 2.1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ, ПИВ и ПНВ, где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора при постоянной температуре $\sigma = f(c)$ называется *изотермой поверхностного натяжения*. Изотермы поверхностного натяжения для ПАВ, ПИВ и ПНВ представлены на рис. 2.1.

2.2.4. Адгезия и смачивание

Адгезией (прилипанием, сцеплением) называют явление соединения приведенных в контакт разнородных конденсированных фаз (тел) при их молекулярном контакте (т.е. по всей межфазной площади). К конденсированным телам относят жидкости и твердые тела. Фазы, приводимые в контакт, называют *субстратами*, а вещества, обеспечивающие соединение – *адгезивами*. Обычно субстраты – твердые тела (металлы, керамика, стекла, полимеры), а адгезивы – жидкости.

Адгезия относится к поверхностным явлениям, которые протекают самопроизвольно, т.е. сопровождаются уменьшением

поверхностной энергии. В результате адгезии удельная свободная поверхностная энергия уменьшается на величину, которая характеризует *работу адгезии* ($A_{ад}$):

$$A_{ад} = -\Delta G. \quad (2.13)$$

Работу адгезии можно определить по *уравнению Дюпре*:

$$A_{ад} = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}, \quad (2.14)$$

где $\sigma_{ТГ}$ – поверхностное натяжение твердого тела на границе с газовой средой; $\sigma_{ЖГ}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой средой; $\sigma_{ТЖ}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость.

Значение $\sigma_{ТГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$ (поверхностное натяжение твердого тела) экспериментально определить не представляется возможным, а $\sigma_{ЖГ}$ измерить довольно просто. Поэтому равновесную работу адгезии жидкости выражают через величины, поддающиеся экспериментальному определению. В связи с этим рассматривают положение капли жидкости на твердой поверхности, которое будет зависеть от значений $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ЖГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$. Равновесие капли определяется одновременным воздействием этих трех поверхностных натяжений, которые по периметру контакта капли с твердым телом представлены на рис. 2.2 в виде векторов.

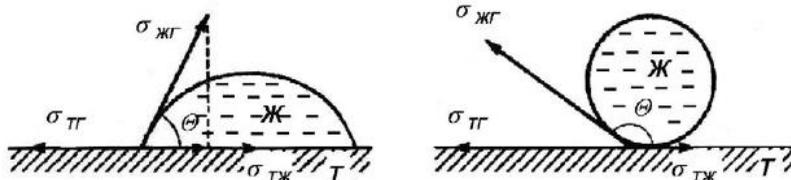


Рис.2.2. Положение капли воды на гидрофильной поверхности (слева) и на гидрофобной поверхности (справа)

Положение капли воды определяется величиной угла θ , который называют *краевым углом смачивания*. *Краевой угол* равен углу между поверхностью, с которой контактирует жидкость, и касательной к контуру капли. Вершина этого угла лежит в точке контакта трех фаз: твердой, жидкой и газообразной, а его значение всегда отсчитывается в сторону жидкой фазы.

Если капля воды на твердой поверхности образует угол $\theta < 90^\circ$, такую поверхность называют *гидрофильной*, если $\theta > 90^\circ$ – *гидрофобной*. В соответствии с уравнением Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тжс}}{\sigma_{жсг}}. \quad (2.15)$$

Подставляя значение $\sigma_{ТГ}$ в уравнение Дюпре, получим

$$A_{ад} = \sigma_{жсг} \cdot (1 + \cos \theta). \quad (2.16)$$

По значениям $\sigma_{жсг}$ и измеренному краевому углу рассчитывают работу адгезии.

2.2.5. Свойства наноструктурированных поверхностей

В практических приложениях поверхностных явлений (адсорбции, смачивания, растекания, капиллярности) большой интерес представляют поверхности, обладающие как явно выраженной способностью смачиваться определенными жидкостями, например, водой, так и такие поверхности, которые не смачиваются. В качестве примера можно указать на то, что внутренняя поверхность лобового стекла автомобиля должна хорошо смачиваться водой, быть *гидрофильной*, так как это препятствует образованию на поверхности мелких капель, рассеивающих свет, и тем самым, решает проблему запотевания. Наружная же поверхность стекла должна не смачиваться водой, быть *гидрофобной*, чтобы капли дождя не задерживались на ней, а немедленно скатывались с нее. Возможности выбора материалов, обладающих желаемыми свойствами, ограничены, поэтому важное значение приобретают попытки использования различных композитных и наноструктурированных материалов.

Перспективная возможность резко увеличить контактный угол состоит в создании на поверхности чередующихся наноразмерных выступов и впадин. Если сам по себе материал не смачивается жидкостью, а расстояние между выступами мало, то в местах впадин жидкость контактирует только с газом, для которого контактный угол равен почти 180° . Если площадь выступов заметно меньше площади впадин, то (согласно закону Кассье) контактный угол на такой поверхности будет приближаться к 180° . Такой *супергидрофобной* поверхностью обладают листья многих растений, в частности, лотоса. Лотос, известный как символ чистоты, сохраняет ее благодаря тому, что вода образует на его поверхности шарики с контактным углом, близким к 180° . В месте контакта с каплей загрязняющие поверхность частицы смачиваются водой и удаляются вместе с легко скатывающимися с супергидрофобной поверхности каплями воды. Техническое применение «эффекта лотоса» только начинается.

2.2.6. Структура поверхности и межфазных границ

Поверхность фазы или межфазных границ имеет повышенную энергию по сравнению с внутренней частью твердого тела. Для образования системы с минимальной избыточной свободной энергией поверхность перестраивается. Растворенные вещества,

которые понижают поверхностную энергию, имеют тенденцию концентрироваться на поверхности. Точно так же ориентируются и диполи на поверхности, чтобы соответствовать минимальной энергии.

Структура поверхности зависит от условий формирования и последующей обработки твердой фазы. Например, известно, что свежесколотые поверхности оксидов имеют большую энергию и большую химическую реакционную способность по сравнению с теми же поверхностями после выдерживания на воздухе или нагреве при высоких температурах. Свежесколотая поверхность слюды в условиях вакуума обладает энергией, значительно превышающей энергию той же поверхности, но сколотой на воздухе. Подобно этому брусок железа, сломанный под поверхностью ртути, серебрится, в то время как тот же брусок, сломанный на воздухе, а затем сразу же погруженный внутрь ртутной ванны, не серебрится. Эти эффекты показывают тенденцию поверхности перестраивать свою структуру, чтобы понизить энергию либо за счет миграции атомов, либо за счет адсорбции добавочных компонентов. Ионы могут организовывать поверхность с низкой энергией, если они поляризуют свои электронные оболочки, причем число катионов равно числу анионов.

Когда оксиды, например оксид кремния, раскалываются при низких температурах, скол идет не по определенным кристаллографическим ориентациям, а просто рвется большое число Si—O связей с образованием ионов Si^{4+} и O^{2-} . При этом появляется высокоэнергетическая и реакционноспособная поверхность, которая адсорбирует кислород из воздуха, понижающий её энергию. Подобная адсорбция кислорода также происходит на поверхности металлов и карбидов металлов. После легкого и быстрого формирования на металле оксидного слоя удаление кислорода – дело гораздо более трудное. В атмосфере, содержащей кислород, поверхностная энергия понижается с увеличением адсорбции кислорода. Подобный, но более заметный эффект отмечен для более высокоэнергетической поверхности жидкого железа.

Поверхностная энергия оксида кремния составляет $0,3 \text{ Дж/м}^2$, его поверхность уже покрыта ионами кислорода, и добавление различных примесей не столь эффективно, как для металлов. Более существенный эффект наблюдается при добавлении жидких оксидов, имеющих большую поверхностную энергию, например, оксида железа или оксида кальция.

Подобно свободным поверхностям и границам между двумя зернами одного и того же материала, межфазные границы твер-

дое тело – твердое тело, жидкость – жидкость, твердое тело – жидкость и жидкость – пар характеризуются энергией межфазных границ, необходимой для формирования новой единицы поверхности в межфазной системе. Энергия этой межфазной границы всегда меньше, чем сумма отдельных энергий двух фаз за счет взаимодействия между фазами. Возникновение силы притяжения затрудняет определение поверхностной энергии, поскольку существует химическое взаимодействие и взаимное растворение межфазных границ. Адсорбция на межфазных границах подчиняется тем же закономерностям, что и адсорбция на поверхности.

2.2.7. Обработка поверхности и условия сохранения ее свойств

Любая поверхность всегда в той или иной степени гетерогенна, причем эта гетерогенность включает в себя как структурную, так и химическую неоднородность, неоднородность электронных эффектов, полей деформации и фононов. В эксперименте обычно исследуется два типа объектов: «атомарно-чистая» и «реальная» поверхность. В первом случае сведена к минимуму только химическая неоднородность, во втором – присутствуют все виды гетерогенности и приходится строго стандартизировать условия обработки поверхности.

Возможно два подхода к исследованию реальных поверхностей. Один путь исходит из всесторонних исследований атомарно-чистых поверхностей с последующим синтезом на них в контролируемых условиях тех или иных химических комплексов или новых фаз, в какой-то мере моделирующих реальную поверхность. Другой подход – прямой анализ состояния реальной поверхности путем привлечения всех доступных спектроскопических, электрофизических и адсорбционных методов.

В качестве критерия чистоты атомарно-чистых поверхностей иногда используют *коэффициент загрязнения*, равный отношению числа молекул в газовой фазе к полной площади поверхности образца. При работе с поверхностью монокристаллов в вакууме 10^{-8} Па (данное значение принято считать нижним пределом, с которого можно уверенно проводить эксперименты с атомарно-чистыми поверхностями; при таком давлении для адсорбции одного молекулярного слоя требуются сутки) величина данного коэффициента составляет обычно 10^8 - 10^9 см⁻². При переходе к дисперсным частицам удается снизить коэффициент загрязнения до 10^5 см⁻². Следует заметить, что величина последнего в действительности существенно меньше, т.к. в вакууме 10^{-8} Па

давление активных газов более чем на порядок меньше. Существует три наиболее распространенных метода получения чистой поверхности:

- 1) метод ионного травления поверхности пучком ионов инертного газа от 0,1 до 1 кэВ;
- 2) раскол кристалла в сверхвысоком вакууме с помощью соответствующего механического устройства;
- 3) молекулярно-лучевая эпитаксия.

2.2.8. Реконструкция и релаксация поверхностей

Представление о телах, не имеющих границ, оказалось чрезвычайно плодотворным в изучении объемных свойств конденсированной материи. Теория твердого тела, построенная для модели, в которой тело считается бесконечно протяженным или на его границах искусственно ставятся циклические граничные условия, превращающие его в бесконечное повторение одного и того же фрагмента, приобретает законченность и простоту. Расплатой за эти упрощения является сложность, а порой и невозможность описания тех явлений, в которых роль поверхности раздела тел разной природы существенна. В то же время все реальные тела ограничены, а поверхностные явления играют важнейшую роль, как в природных, так и в технологических процессах. Современное развитие техники в сторону миниатюризации всех устройств и увеличения роли нанотехнологий делает понимание процессов на поверхности особенно актуальным. Первым шагом на пути описания пространственно-ограниченных тел является представление о бесконечно-протяженной плоской границе раздела двух фаз: твердого тела и вакуума. Разумеется, такое состояние не является равновесным с термодинамической точки зрения, так как с поверхности должно происходить испарение. Однако принимая, что давление равновесных паров мало и этот процесс медленный, им можно временно пренебречь. Тогда для кристаллического твердого тела на первый план выступают два явления, связанные с наличием поверхности: *релаксация* поверхности и ее *реконструкция*.

Под релаксацией поверхности понимается отличие расстояний между последними кристаллографическими плоскостями, параллельными плоскости границы с вакуумом, от расстояний между такими же плоскостями в объеме. При этом предполагается, что расположение атомов в последней плоскости полностью совпадает с расположением атомов во всех остальных параллельных ей плоскостях. В противном случае, когда атомы последней плоскости смещены из тех положений, которые они занимают в других

плоскостях в объеме материала, говорят, что произошла реконструкция поверхности. Одной из распространенных причин реконструкции поверхности является появление на ней «оборванных связей».

Так, кремний образует кристаллы, в которых все атомы связаны со своими четырьмя ближайшими соседями валентными связями. Атомы кремния, находящиеся на поверхности, лишены соседей, которые должны были бы находиться в вышележащих слоях. Оказавшиеся свободными валентные связи приводят к более сильному взаимодействию между атомами, находящимися по соседству с поверхностью. В результате поверхностные атомы разбиваются на пары, причем расстояние между атомами в паре меньше, чем расстояние между атомами, принадлежащими соседним парам. Таким образом, реконструкция поверхности может приводить не только к значительному смещению поверхностных атомов, но и к увеличению (в данном случае к удвоению) периода повторения сходных элементов по сравнению с периодом объемной решетки. В ряде случаев происходит также изменение симметрии расположения атомов по сравнению с той, которая имеется в объеме.

2.3. Термодинамические условия гетерогенного зародышеобразования. Механизмы образования твердой фазы

Рост тонких пленок на подложках при кристаллизации из жидкой или парогазовой фазы обычно начинается со стадии зародышеобразования. Эти процессы идут на границе раздела двух фаз.

1. Физические методы осаждения основаны на принципе нарушения условий фазового равновесия при кристаллизации из:
 - расплава осаждаемого вещества.
 - раствора расплава, содержащего растворимое вещество.
 - парогазовой фазы, содержащей осаждаемое вещество.
2. Химические методы осаждения основаны на принципе нарушения условий химического равновесия при кристаллизации из химически активной газовой фазы.

Образование твердой фазы может происходить из газа, жидкости и расплава. Кратко остановимся на образовании твердой фазы при осаждении вещества из его раствора. Согласно классическим представлениям образование осадка проходит через стадию образования *зародышей* новой фазы (центров кристаллизации). Под зародышем понимают минимальное (больше

критического) количество новой фазы, способное находиться в термодинамическом равновесии с жидкой фазой. Образование зародышей может быть *спонтанным* (гомогенное осаждение) или *индуцированным* (гетерогенное осаждение). В первом случае в пересыщенном растворе под действием химических сил образуются скопления ионов (ионных пар) или молекул (стадия *нуклеации*), размер которых достаточен для кристаллизации в данных условиях. Формирование зародышей новой фазы – это не столкновение сразу большого числа молекул (ионов), поскольку оно маловероятно, а постепенное «дорастание» частиц до размера, превышающего критический. Химический потенциал вещества в зародыше размером больше критического (т.е. после преодоления энергетического барьера) ниже химического потенциала этого вещества в исходной (маточной) жидкой фазе. При гетерогенном осаждении ионы собираются вокруг *посторонней твердой частицы* (затравки, например, пылинки или на стенках стеклянного стакана); при этом ионы диффундируют к поверхности затравки и адсорбируются на ней.

По мере увеличения размера частицы химический потенциал продолжает уменьшаться и разность химических потенциалов между частицей и жидкой фазой (движущая сила её роста) продолжает увеличиваться. Если рост размера образовавшихся частиц в какой-то момент прекращается и их размер меньше 100 нм, то осадок не выпадает, а образуется *коллоидный* раствор, частицы которого нельзя отделить от раствора фильтрованием. Для получения коллоидного раствора необходимо, чтобы частицы дисперсной фазы не соединялись между собой, т.е. не коагулировали. Их устойчивость в растворе обусловлена наличием у коллоидных частиц одноименных электрических зарядов за счет адсорбированных из раствора ионов или образованием сольватных (гидратных) оболочек, препятствующих агрегации частиц. Коллоидный раствор переводят в осадок нагреванием раствора (происходит дегидратация коллоидных частиц) или добавлением электролитов (компенсация заряда частиц). Процесс образования осадка из коллоидного раствора называют *коагуляцией*.

Рост частиц включает две стадии: диффузию вещества к их поверхности, когда скорость роста лимитируется скоростью диффузии ионов (молекул) из раствора к частице, и кристаллизацию, когда скорость роста лимитируется процессами на поверхности частицы. Какая из этих стадий будет лимитирующей, зависит от природы вещества (его растворимости) и концентрации реагирующих ионов в растворе или, что более важно, – от

относительного пересыщения. При медленном осаждении лимитирующей стадией является кристаллизация, частица при этом окружена однородным слоем осаждающихся ионов, и в результате получают кристаллы более или менее правильной формы. При высоких концентрациях ионов лимитирующей стадией может стать диффузия. Тогда подвод вещества к углам и ребрам будет больше, чем к граням. В результате получают нити, усы, дендриты, кристаллы неправильной формы с большой поверхностью.

После образования осадка с ним происходит ряд необратимых физико-химических процессов, приводящих к уменьшению энергии и структурным изменениям, называемых *старением осадка*. Важнейшими из этих процессов являются *перекристаллизация* первоначально получившихся частиц, переход метастабильных состояний в стабильные, термическое старение вследствие теплового движения ионов, химическое старение в результате изменения состава осадка. Все эти процессы в большинстве случаев благоприятно влияют на форму и чистоту осадков.

При перекристаллизации мелкие кристаллы растворяются, и ионы осаждаются снова, как правило, на нерастворившихся более крупных частицах. Такой перенос вещества от мелких частиц к большим по размеру частицам называется *оствальдовским созреванием*. Скорость перекристаллизации определяется соотношением скоростей обоих процессов, поэтому она зависит от природы осадка и условий осаждения. Величина поверхностного натяжения у мелких частиц больше, чем для крупных, поэтому мелкие частицы растворяются, а крупные – растут за их счет, так как система стремится к минимуму поверхности раздела фаз. При перекристаллизации структура кристалла совершенствуется, исправляются дефекты кристаллической решетки, удаляются механически захваченные при кристаллизации примеси.

Различают два вида осадков: кристаллические и аморфные. Условия получения их различаются. При получении кристаллических осадков нужно замедлить скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов, т.е. уменьшить относительное пересыщение.

Условия получения кристаллического осадка.

1. Вести осаждение из разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя.
2. Добавлять осадитель медленно, по каплям, особенно в начале осаждения.
3. Непрерывно перемешивать раствор для устранения мест-

ного пересыщения.

4. Вести осаждение из горячего раствора.
5. Использовать чистые растворы, не содержащие примесей твердых частиц, которые могут играть роль затравок, способных индуцировать нуклеацию.
6. Оставлять осадок под маточным раствором для улучшения его структуры за счет процесса старения (перекристаллизации).
7. Отфильтровывать осадок только после охлаждения раствора.

Условия получения скрытокристаллических (или аморфных) осадков.

Такие осадки образуются, когда растворимость соединения мала, ионы сильно гидратированы, а связь в осаждаемом веществе ковалентная или малополярная. Для таких соединений высока вероятность образования коллоидных растворов, поэтому необходимо создавать условия, способствующие их коагуляции. В этом случае для получения легкофильтруемого чистого осадка следует соблюдать следующие условия:

1. Вести осаждение из горячих концентрированных растворов концентрированным осадителем при перемешивании и в присутствии постороннего электролита в количестве, достаточном для коагуляции осадка.

2. Для уменьшения адсорбции примесей к раствору с осадком по окончании осаждения прибавить большой объем горячей воды и перемешать.

3. Скоагулированный осадок отфильтровывать сразу или оставить его не более чем на 1 час в горячем маточном растворе. При этом осадок становится более плотным.

Твердотельные кластеры формируются в ходе химических реакций в газовой и твердой фазах, в процессе перехода аморфной фазы в кристаллическую, с помощью механохимических реакций, путем воздействий высоких давлений со сдвигом и т.д. При этом под *кластерами* понимают наночастицы упорядоченного строения, имеющие заданную упаковку атомов и правильную геометрическую форму, содержащие до 1000 атомов (1-5 нм), хотя устоявшегося определения этого термина нет.

Число атомов в плотноупакованном кластере, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника, в зависимости от его размера составляет 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057 и т.д. Эти числа отвечают наиболее устойчивым формам кластеров, получаемых в синтезе, и носят название «магических». Чаще все-

го речь идет о кластерах металлов или многоядерных комплексных соединениях – молекулярных кластерах металлов, а также матричных кластерах и твердотельных нанокластерах. Кластерами иногда называют зародыши твердой фазы или ассоциаты в жидкости.

В процессе твердотельных химических реакций происходит образование первичных зародышей будущей фазы, которые затем увеличиваются до нанокластеров и далее спекаются в массивную структуру, например керамику. Рассмотрим образование нанокластеров и наноструктур на примере термического разложения солей или комплексов металлов. При температуре выше некоторой критической или пороговой начинает формироваться подвижная активная реакционная среда, в которой происходит зарождение нанокластеров. При этом формирование кластеров можно уподобить образованию зародышей в растворе или расплаве в ограниченном объеме (объем клетки, поры). Этим размером может служить диффузионное ограничение, которое за время нуклеации не позволяет возмущению концентрации маточной среды, вызванному изменением размера кластера, продвигаться дальше, чем на расстояние $L \sim (Dt)^{1/2}$, где D – коэффициент диффузии, t – время нуклеации. Именно этот размер можно считать в данном случае размером окружающей кластер ячейки, за пределы которой компоненты маточной среды проникнуть не могут.

2.4. Механизмы роста пленок на реальных подложках

Формирование тонких пленок на поверхности подложки часто происходит в две стадии:

- 1) образование зародышей;
- 2) рост пленки.

Рассмотрим **три механизма роста пленок**:

- 1) зародышевый механизм роста по модели Фольмера-Хирса-Паунда;
- 2) послойный механизм роста по модели Коссея;
- 3) спиральный, или дислокационный, механизм роста по модели Бартена-Кабреры-Франка.

2.4.1. Зародышевый механизм роста по модели Фольмера-Хирса-Паунда

Зародышевый механизм роста тонких пленок реализуется на атомарно гладких, плотноупакованных гранях совершенного кристалла. Рост пленок в этом случае происходит через обра-

зование двумерных и трехмерных зародышей, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки. Вероятность образования зародышей ничтожно мала вплоть до пересыщений, достигающих единиц и десятков процентов.

Этапы последовательного роста пленки для зародышевого механизма:

1. Адсорбционные атомы, размещенные на поверхности с концентрацией N_a , взаимодействуют между собой, сталкиваясь в процессе диффузии, и образуют кластеры – скопления слабосвязанных атомов. Метастабильные кластеры, находящиеся в равновесии с адсорбционным слоем, образуют критические зародыши с энергией образования ΔG , концентрация которых зависит от температуры по формуле:

$$N_i = N_a \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (2.17)$$

где M_i – концентрация критических зародышей; N_a – количество адсорбционных центров на поверхности подложки.

2. Критические зародыши разрастаются за счет соседних с ними атомов, присоединяемых в результате диффузии. По мере разрастания зародыши переходят в островки, форма которых зависит от свойств подложки и условий роста. Малые островки могут мигрировать по поверхности подложки. Энергия образования ориентированных зародышей меньше, чем разориентированных, поэтому первые растут быстрее. В результате этого большие островки ориентированы по отношению к кристаллографическим направлениям подложки более правильно, чем островки и зародыши малых размеров.

3. При соприкосновении островков происходит их коалесценция (слияние), в результате чего малые островки, вливающиеся в большие, принимают преимущественно эпитаксиальную ориентацию. *Эпитаксия* – рост монокристаллических пленок на поверхности подложек. Коалесценция двух сильно разориентированных островков может давать на их границе дислокации несоответствия. На этапе коалесценции островков образуется сетка зародышевой фазы на поверхности подложки с пустотами, ограниченными кристаллографическими гранями.

4. Заполнение пустот островной сетки. В результате возникает сплошная сетка.

2.4.2. Послойный механизм роста по модели Коссея-Странского-Каишева

Этот механизм реализуется при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является естественная шероховатость. При послойном механизме отсутствует необходимость в образовании зародышей. Поэтому процесс роста пленки состоит из следующих стадий (рис. 2.3):

- 1) адсорбция частиц первичной фазы на поверхности подложки в виде адсорбированных атомов;
- 2) поверхностная диффузия адсорбированных атомов к ступени, с закреплением в ее углу;
- 3) миграция атома вдоль ступени с окончательным закреплением в изломе. В процессе осаждения каждая ступень на шероховатой поверхности подложки последовательно застраивается частицами, минуя стадию зародышеобразования. Результатом последовательного застраивания и перемещения ступенек является новый атомарный слой.

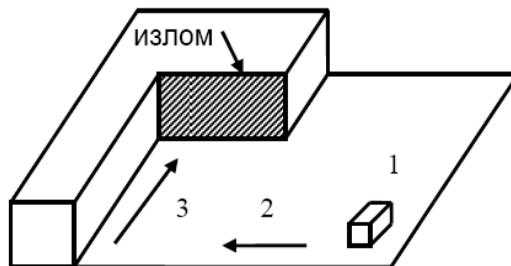


Рис. 2.3. Механизм роста по модели Коссея-Странского-Каишева

2.4.3. Спиральный (или дислокационный) механизм роста по модели Бартона-Кабреры-Франка

Реализуется на подложках, имеющих на своей поверхности выходы винтовых дислокаций (специфических линейных дефектов). Такая дислокация кристалла превращает параллельные плоскости кристалла в единую спираль-геликоид, и рост кристалла связан не с возникновением новых зародышей или атомных плоскостей, а с продолжением наращивания спирали. При этом на поверхности кристалла все время остается ступенька, к которой новым атомам присоединяться выгоднее, чем к плоской поверхности кристалла.

2.4.4. Эпитаксиальный рост

Эпитаксиальный рост означает процесс ориентированного наращивания монокристаллического слоя, продолжающего в процессе роста кристаллографическую ориентацию подложки. Различают *автоэпитаксию (гомоепитаксию)* – ориентированное наращивание материала на собственной подложке, и *гетероэпитаксию* – ориентированное наращивание материала на чужеродной подложке. Термин ввел Руайе. Он сформулировал правило, согласно которому *эпитаксиальный рост возможен лишь в том случае, если срастающиеся кристаллы имеют одинаковый тип химической связи и являются изоструктурными с расхождением решеток не более 15%*. Однако позже экспериментально было установлено, что эпитаксиальным образом могут срастаться кристаллы различной симметрии с несоответствием периодов до 100%. Но в этом случае наблюдается *псевдоморфизм* – вынужденная деформация пленки, обеспечивающая сопряжение ее кристаллографической решетки с решеткой подложки. Отклонение от собственной кристаллографической симметрии с изменением периода решетки приводит к следующим явлениям:

1) снижению межфазной энергии границы пленка – подложка;

2) увеличению энергии механических напряжений.

Противоборство этих двух факторов, проявляющееся в пределах переходного слоя, называется псевдоморфным.

2.4.5. Самоорганизация наноразмерных упорядоченных структур. Механизм Странского-Крастанова

Самоорганизация наноразмерных упорядоченных структур используется для создания наноструктурных объектов, которые, как считается, составят основу технологии опто- и микроэлектроники: нанокластеров (квантовых точек), квантовых проволок и других нанобъектов.

Рассмотрим способы образования данных структур, для этого обратимся к рассмотрению механизмов эпитаксии из паровой фазы. *Слоевой рост*, который используется для выращивания большинства традиционных слоистых гетероструктур (*механизм Франка Ван Ден Мерве*). Такой рост реализуется, когда сумма поверхностной энергии осаждаемой плёнки и энергии гетерограницы меньше, чем поверхностная энергия подложки. По аналогии с жидкостью говорят, что происходит смачивание поверхности слоем осаждаемого материала.

Существует *рост по Фольмеру-Веберу*, когда осаждаемый материал собирается в трёхмерные кристаллиты на поверхности, т.е. не смачивает поверхность подложки.

Есть *рост по механизму Странского-Крастанова*. В случае роста по механизму Странского-Крастанова изначально образуется однородная тонкая плёнка из осаждаемого материала, и уже на ней формируются трёхмерные островки. Этот механизм наблюдается при смачивании и в то же время при значительном рассогласовании решеток (несколько процентов). Движущей силой образования островков, а не плоского слоя является стремление системы к минимуму энергии. При несовпадении параметров решетки возникают упругие деформации как возникающего островка, так и подложки.

Если в процессе роста поверхность остается плоской, то энергия упругой деформации растет, а энергия поверхности не изменяется (рис. 2.4, а). При определенной толщине (обычно несколько монослоев) такая ситуация становится энергетически невыгодной. Минимуму энергии системы будет соответствовать образование трехмерных островков-пирамидок, в которых основание будет сильно деформировано на подложке, но деформация будет убывать по мере удаления от подложки к вершине пирамидки.

Таким образом, движущей силой образования квантовых точек в процессе самоорганизации является уменьшение энергии деформации. Так, если на подложке из арсенида галлия растить слой арсенида индия, параметры решетки которого больше, то возникнут упругие напряжения, приводящие к росту островков (квантовых точек) InAs на поверхности GaAs.

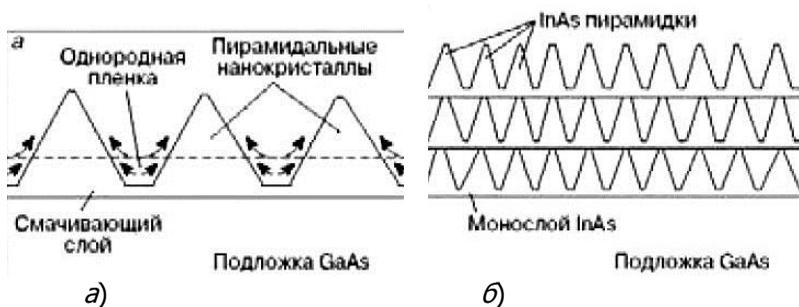


Рис. 2.4. Формирование островков:

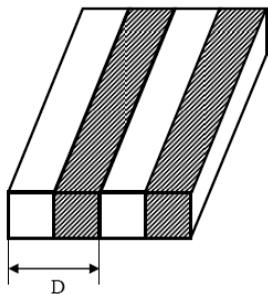
а – образование пирамидальных островков InAs;

б – система связанных вертикально квантовых точек InAs

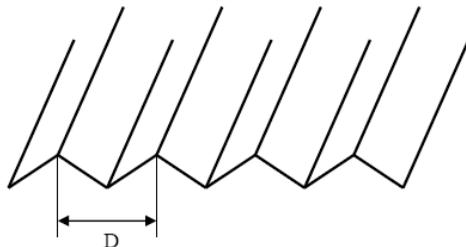
Поверхность покрывается пирамидками InAs с размерами в несколько десятков ангстрем. Оказывается более выгодным формирование островков по сравнению с однородно-напряженной поверхностью. Рост пирамид происходит до полного снятия упругого напряжения на вершине пирамиды (см. рис. 2.4, *а*). Образование согласованно-напряженных островков на поверхности зависит от двух параметров: рассогласования решеток и количества осажденного на поверхность материала. Минимум энергии соответствует образованию одинаковых по форме и размерам островков. Таким способом удается вырастить не только монослой пирамид на поверхности арсенида галлия, но и последовательные слои, как это показано на рис. 2.4, *б*. При этом вершины пирамид являются зародышами образования пирамид в новом слое.

Возможное спонтанное возникновение упорядоченных наноструктур на поверхности твердых тел и в эпитаксиальных пленках можно классифицировать, используя достаточно условное деление данных структур на четыре группы:

1. Наноструктуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников:

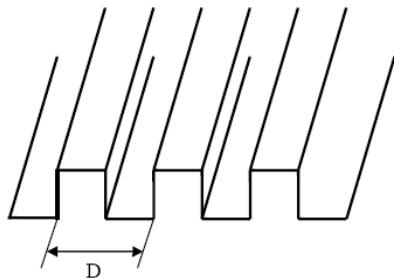


2. Периодические фасетированные поверхности:

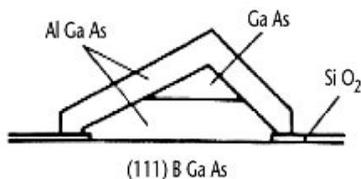
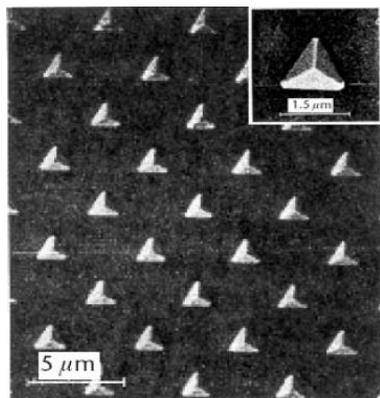


3. Периодические структуры с участием плоских поверх-

НОСТНЫХ ДОМЕНОВ:



4. Упорядоченные структуры из трехмерных, когерентно напряженных островков (нанокластеров) в гетероэпитаксиальных наноструктурах на поверхности подложки. Ниже показаны квантовые точки арсенида галлия, выращенные на поверхности арсенида галлия путем осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений (MOCVD):



Общая причина упорядочения в таких наноструктурах связана в той или иной степени с влиянием дальнедействующих упругих напряжений. Для первой группы возможность спонтанного возникновения структур связана с неустойчивостью однород-

ного твердого раствора. Неустойчивость однородного твердого раствора относительно изменения состава возникает, когда энтальпия образования твердого раствора $A_{1-x}B_xC$ из бинарных компонентов AC и BC больше нуля. Тогда при $T \rightarrow 0$ двухфазная смесь AC и BC имеет меньшую свободную энергию, чем твердый раствор $A_{1-x}B_xC$. Повышение температуры приводит к увеличению энтропийного вклада, что ведет к перемешиванию компонентов и стабилизирует однородный твердый раствор. Упругая энергия зависит от соотношения параметров решетки твердого раствора a и состава раствора c . Так как в однородном твердом растворе $E_{упр} = 0$, то упругая энергия также стабилизирует однородный твердый раствор.

Для второй группы наноструктур причиной спонтанного фазетирования является ориентационная зависимость поверхностной энергии. Плоская поверхность имеет тенденцию самопроизвольно трансформироваться в систему впадин и гребней. Поверхностное натяжение на поверхности кристалла вызывает действие, аналогичное действию поверхностного натяжения над искривленной поверхностью жидкости. В то же время скачок поверхностных натяжений на кристаллическом ребре приводит к возникновению полей упругих деформаций. Эти поверхности дают возможность получения массивов квантовых проволок и сверхрешеток квантовых проволок.

Третья группа возникает, когда на поверхности могут существовать различные фазы (островки монослойной высоты). Соседние домены имеют различные значения тензора поверхностных натяжений, что вызывает другие деформации на поверхности. В данном случае общая энергия системы

$$E = E_{\text{поверхности}} + E_{\text{границы}} + \Delta E_{\text{упругое}}, \quad (2.18)$$

где $E_{\text{пов}}$ – не зависит от периода структуры, $E_{\text{гр}} \sim 1/D$,

$$\Delta E_{\text{упр}} = \frac{1}{D} \ln\left(\frac{D}{a}\right),$$

где a – период решетки.

Четвертая группа отличается от всех предыдущих. Кратко охарактеризовать данный механизм можно следующим образом: наличие двух источников полей упругих напряжений (рассогласование по постоянной решетке между осаждаемым материалом и подложкой и скачок тензора поверхностных натяжений на ребрах островков) приводит к суммированию объемной упругой энергии и упругой энергии на ребрах. Зависимость поверхностной энергии от деформации определяется капиллярным эффектом. Соотношение изменения поверхностной энергии при образовании островка

и вклада энергии ребер определяет оптимальный размер и условия получения отдельных нанокластеров островков на поверхности, при нарушении которого происходит коалесценция островков в один массив. Такие массивы когерентных островков InAs на поверхности GaAs были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Эти системы используются для создания лазерных структур с вертикальным выходом.

2.5. Нуклеация и рост нанокластеров в нанопорах вещества

Нуклеация и рост нанокластеров из отдельных атомов представляет собой известную и активно развиваемую область применения химической термодинамики. Здесь сходятся параметры плоской и искривленной поверхности, а также изменения концентрации и химического потенциала. Нуклеация может проходить в порах и на поверхности адсорбентов и пористых систем, например оксидов кремния и алюминия, цеолитов, в порах полимеров, ионообменных смол и полисорбтов, в пористых углях. Пористые матрицы позволяют получать наносистемы путем пропитывания растворами и проведения химической реакции в поре, как в микро- или нанореакторе.

Образование нанокластеров или зародышей из переохлажденной жидкости и пересыщенных растворов в бесконечном объеме широко исследовалось и обсуждалось, в том числе в термодинамическом аспекте. Эти эффекты так или иначе связаны с гетерогенными процессами, с взаимодействием жидкой и твердой фаз. Они играют большую роль не только при кристаллизации и замораживании системы, но и во многих других процессах: в электрохимии, адсорбции, гетерогенном катализе, ферментативных реакциях и т.д. Образование кластеров ферригидрата железа исследовалось в органических сорбентах (сополимерах стирола и дивинилбензола (полисорбах)) с удельной поверхностью до сотен $\text{м}^2/\text{г}$ и размером пор от 7 нм до $50 \div 100$ нм. Поверхности полисорбтов не содержат функциональных групп, поэтому влияние хемосорбции на образование кластеров не учитывается. Подобная наносистема позволяет рассматривать слабо взаимодействующие между собой и с матрицей кластеры ферригидрата и проследивать применение всех термодинамических параметров. Полисорбты пропитывались растворами хлорного железа с различной концентрацией и продувались воздухом, содержащим примесь аммиака (0,08-0,008%). В результате в поре проходила необратимая химическая реакция типа



и образовывались отдельные молекулы гидроксида железа. Увеличение концентрации аммиака приводило к увеличению числа пор, в которых прошло образование кластеров из раствора. В процессе нуклеации инициатором образования и роста кластеров служит поверхность поры. Кроме уменьшения критических размеров кластера при перенесении реакции нуклеации в пору возрастает скорость нуклеации, что связано со снижением энергетического барьера образования стабильного кластера в поре сорбента. Этот барьер связан как с изменением разности химических потенциалов в поре, так и с возрастанием фактора гетерогенности.

3. РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Размерная зависимость — это изменение какого-либо свойства твердого тела при последовательном уменьшении его размера.

Изменение свойств прежде всего связано с соизмеримостью геометрических размеров материала с характерной длиной одного из физических свойств, например длиной свободного пробега носителей заряда, длиной волны де Бройля, длиной пути диффузии. Изменение свойств материалов также может быть результатом возрастания вклада поверхностных эффектов.

Размерные эффекты могут описываться в классическом и квантовом приближениях.

При классическом рассмотрении макроскопические свойства и характеристики веществ создаются макроскопическими массами, зарядами, токами, которые сосредоточены в объемах, неизмеримо больших по сравнению с размерами атомов. Также и периоды изменения этих свойств значительно превосходят характерные времена внутриаомных процессов.

В качестве примера классического размерного эффекта можно привести явление осцилляции электропроводности во внешнем сильном магнитном поле в том случае, когда размеры материала сравнимы с диаметрами орбит электронов проводимости. Орбита в зависимости от величины поля может укладываться, а может не укладываться в образце. В последнем случае наблюдается осцилляция электропроводности при изменении величины магнитного поля.

В наноматериалах также наблюдаются классические размерные эффекты. Было обнаружено, что практически все механические и физические свойства вещества изменяются при уменьшении его линейных размеров. В частности, твердость наноматериалов возрастает по мере того, как размер отдельных зерен переходит в область наноразмеров. Для дисперсных материалов также наблюдается значительное изменение удельного электросопротивления, магнитных свойств, коэффициента объемного расширения и др.

Возникновение квантовых размерных эффектов наблюдается, когда геометрические размеры материала (малых частиц, диаметра проволоки, толщины пленки) становятся сравнимы с длиной волны де Бройля λ электронов:

$$\lambda = h/mv, \quad (3.1)$$

где h – постоянная Планка; m – масса электрона; v – скорость электрона.

В металлических наночастицах квантовый размерный эффект связан с изменением расстояния между энергетическими уровнями электронов. По мере уменьшения числа электронов проводимости в частице расстояние между энергетическими уровнями растет и, в конце концов, становится соизмеримо с тепловой энергией. Если число атомов в изолированной частице принять за N , то расстояние δ между энергетическими уровнями электронов

$$\delta \sim E_F/N, \quad (3.2)$$

где E_F – энергия Ферми, которую можно сравнить с тепловой энергией $k_B T$.

Это позволяет оценить размер частицы, при котором проявляются квантовые размерные эффекты. Для металлов энергия Ферми составляет около 10 эВ, при температуре 300 К величина $\delta = k_B T \approx 0,025$ эВ. Поэтому $N \approx 400$ атомов, что соответствует диаметру частицы 2 нм.

Действительно, во многих исследованиях квантовый размерный эффект наблюдался в изменении свойств материалов с величиной структурных составляющих в нанодиапазоне.

3.1. Изменение температуры плавления в наноматериалах

Исходя из законов термодинамики, вещество должно плавиться и кристаллизоваться при одной и той же температуре. Но относится это правило к условиям, когда жидкость находится в равновесии. На практике достаточно часто осуществляются такие состояния, при которых жидкость кристаллизуется при значительных переохлаждениях. Строго говоря, жидкость никогда не затвердевает при термодинамически определенной температуре. Для инициирования процесса кристаллизации должны возникнуть энергетические флуктуации, что и приводит к неизбежному переохлаждению. Но плавиться массивный материал будет все равно при «табличной» строго определенной температуре.

Для наноразмерных кристаллов, однако, обнаружено, что они могут расплавиться при температуре более низкой, чем табличная для данного вещества. Можно сформулировать даже более строгое утверждение: температура плавления наночастиц тем ниже, чем меньше их размер. Другими словами, две наночастицы одного и того же вещества, но разных радиусов, расплавятся при различных температурах.

3.2. Особенности полиморфных превращений в наносистемах

Как известно, любая система стремится уменьшить свою энергию. Поскольку в наноматериалах высока площадь поверхности, то предпочтительней будет образование фаз с меньшей поверхностной энергией и, следовательно, с более плотной упаковкой (т.е. меньшим объемом Co , приходящимся на один атом). Так, из двух распространенных для металлов кристаллических решеток, ГЦК и ОЦК, первая имеет преимущества, поскольку ее удельный объем и, соответственно, поверхностная энергия меньше. Именно поэтому при уменьшении размера наночастиц решетка ГЦК будет сохраняться, а структура ОЦК с большой вероятностью будет претерпевать фазовый переход. Таким образом, граница стабильности плотноупакованной структуры должна смещаться в область более низких температур. Следствием этого является изменение температур полиморфных превращений, фиксация метастабильных состояний или образование фаз, вообще не характерных для массивного состояния.

В качестве примеров приведем ряд экспериментальных результатов. В чистом железе стабилизировать γ -фазу довольно сложно, поскольку температура аллотропического превращения довольно высока — 911 °С. В наносостоянии зафиксировано появление γ -Fe в полученных электролизом частицах с диаметром менее 20 нм. Нанопорошок железа размером 20-40 нм, полученный в результате пиролиза газов, содержал 70,6% ГЦК фазы, остальное — α -Fe. В нанокристаллическом слое, полученном облучением массивного металла сильноточным электронным пучком, также обнаружены зерна γ -Fe со средним размером около 30 нм.

Экспериментально обнаружено, что при низкотемпературном каталитическом восстановлении молибдена из триоксида молибдена наблюдается образование фазы с ГЦК решеткой, в то время как проведение процесса при высоких температурах завершается образованием обычного ОЦК молибдена.

Встречаются, однако, несколько неожиданные результаты. В исследованиях наблюдали образование нанокобальта со структурой ОЦК вместо стабильной ГПУ. Данный факт объясняется тем, что в тонких пленках толщиной в пределах нескольких сот ангстрем ОЦК фаза стабилизируется силами поверхностного натяжения с подложкой. Более толстые слои ОЦК— Co могут стабилизироваться несовершенствами структуры.

Также было обнаружено, что порошок Ni с размером ча-

стиц меньше 4 нм, полученный восстановлением соли Ni(II) гидроксидом натрия в органическом растворителе, представляет собой ГПУ-фазу.

3.3. Структура наноразмерных материалов

3.3.1. Зависимость периода кристаллической решетки от размеров материала

При исследованиях наноматериалов обнаружено диаметрально противоположное влияние размерного фактора на структурные характеристики. В одних экспериментах значения, например, периода решетки материала растут, в других — падают. Однако в наиболее тщательно проведенных опытах наблюдается все же уменьшение периода кристаллической решетки (или межатомных расстояний). Причины изменения структуры в наноразмерных материалах в настоящее время еще достоверно не определены, но на этот счет существует несколько предположений.

Первая и наиболее распространенная точка зрения объясняет изменение периода кристаллической решетки $\Delta a/a$ как результат влияния избыточного лапласовского давления, вызывающего сжатие внутренних слоев вещества:

$$\Delta a/a \approx \chi \sigma / 3r, \quad (3.3)$$

где r — радиус частицы; χ — коэффициент объемной сжимаемости; σ — поверхностная энергия, а a и Δa — период кристаллической решетки и его изменение соответственно.

Нетрудно посчитать, что при размере частиц 10 нм, $\sigma = 1$ Дж/м², $\chi = 10^{-11}$ м³Дж⁻¹ изменение объема составляет 10^{-2} , что соответствует относительному изменению межатомного расстояния приблизительно на $3 \cdot 10^{-4}$. Экспериментальные результаты по исследованию структуры наночастиц разных металлов удовлетворяют полученной оценке.

Вследствие предложенного подхода зависимость периода решетки от радиуса частицы должна подчиняться соотношению: $\Delta a/a \sim 1/r$. Нелинейный ход зависимости периода решетки от радиуса частиц обнаружен, например, для нанопорошка Co. По мере уменьшения размера частиц от 83 до 8 нм значение периода решетки уменьшается от 0,35391 до 0,3515 нм.

Экспериментально этот эффект надежно не подтвержден. Результаты опытов отличаются значительным разбросом и довольно противоречивы, поскольку изменение параметра решетки наночастиц существенно зависит от метода их получения: наличия примесей, микроискажений, дефектов структуры, посторонних (например, оксидных или метастабильных) фаз и др. Все

эти факторы трудноустранимы, но, безусловно, влияют на структурные характеристики наноматериалов.

Для того чтобы максимально исключить влияние различных причин на структуру вещества, проведены исследования изменения величины периода решетки нанопорошков Fe, Co, Ni, Си, Мо и W, полученных методом химического диспергирования. Конечный продукт в этом методе синтезируется в ходе продолжительного восстановления при повышенных температурах. Как следствие — структура материала имеет время для релаксации. Поэтому нанопорошки, полученные данным методом, обладают наиболее равновесной для наноматериалов структурой, максимально свободной от внутренних напряжений, деформаций и дефектов. Кроме того, это один из наиболее «чистых» методов получения наноматериалов. Проведенные исследования показали, что период решетки нанопорошков металлов не зависит от радиусов частиц, по крайней мере в области изученных размеров.

По другой гипотезе сокращение межатомных расстояний в наночастицах может быть связано с изменением симметрии кристаллической решетки. Известно, что в ГЦК-структуре 12 атомов, ближайших к данному, образуют координационный полиэдр, называемый кубооктаэдром (рис. 3.1, а). В этой геометрической фигуре не все расстояния равноценны. Деформация кубооктаэдра в икосаэдр сопровождается сравнительно небольшими перемещениями атомов: уменьшением расстояний от центра до вершин в 1,052 раза и изломом квадратов граней по диагоналям. Линия излома, становясь ребром икосаэдра (рис. 3.1, б), в свою очередь, сокращается в 1,052 раза. После деформации в каждой вершине образовавшегося икосаэдра сходятся по пять правильных треугольников. Икосаэдр — один из пяти правильных многогранников, существующих в природе. Атомы по его вершинам расположены более равномерно, чем по вершинам кубооктаэдра. Плотность упаковки в икосаэдре — 89%. Поэтому по геометрическим характеристикам структура икосаэдра более выгодна для наноматериалов.

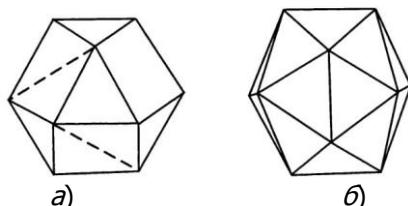


Рис. 3.1. Координационные полиэдры: а – кубооктаэдр; б – икосаэдр

Как показали расчеты, частицы, состоящие из 150-300 атомов, должны иметь строение икосаэдра. И только более крупные образования изменяют структуру на ГЦК. Действительно, в частицах размером около 5 нм экспериментально обнаружена симметрия пятого порядка. Исследования проведены на наноматериалах следующих составов: Al-Cu, Au-Cu, Al-Mn, Mg-Zn, Pd-U-Si и на ряде других двойных и тройных сплавах. Следует отметить, что теоретические расчеты предсказывают возможность сохранения пентагональной симметрии и в более крупных частицах с размером до 10-13 нм.

Изменение симметрии может объяснить уменьшение периода решетки в наносредах, поскольку межатомные расстояния в икосаэдре меньше, чем в ГЦК-структуре в 1,052 раза. Но в подавляющем числе случаев изучаемые наноразмерные материалы имеют традиционную для массивного состояния кристаллическую структуру, и именно в этих структурах обнаруживается уменьшение периода решетки.

Еще одна теория объясняет искажение структуры благодаря явлению поверхностной релаксации наноматериалов. Как известно, атом в поверхностном слое имеет меньшее, чем в объеме, число соседей, и все они расположены по одну сторону от него. Такое атомное строение нарушает равновесие и симметрию в распределении сил, изменяет характер упорядочения в поверхностных областях. Далее это может приводить к сдвиговым и угловым деформациям межатомных связей во всем объеме наночастицы и, как следствие, к изменению межатомных расстояний. В качестве возражения на это объяснение необходимо отметить, что, как считается, атомы влияют друг на друга на расстояниях, равном примерно пяти межатомным расстояниям. Для металлов это составляет 1-1,5 нм. Таким образом, атомы поверхностного слоя создают «объем» поверхности в виде сферы толщиной в пять межатомных расстояний.

Подтверждают вышесказанные предположения результаты определения уровня внутренних напряжений и искажений кристаллической решетки вблизи границ зерен в материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации. Расчет показал, что распределение упругих деформаций в зависимости от расстояния от границы зерна является неоднородным. Оно имеет максимум в приграничной области и экспоненциальный спад на расстоянии около 10 нм (рис. 3.2).

Физико-химия наноматериалов

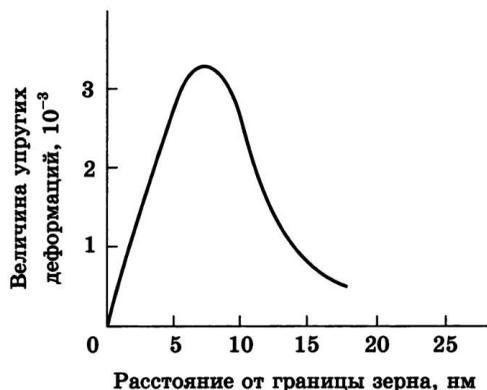


Рис. 3.2. Распределение полей внутренних напряжений в зависимости от расстояния от границы зерна

Также высказана гипотеза, объясняющая уменьшение периода решетки в наноматериалах образованием вакансий типа термических и ростом их числа при уменьшении размера частиц. Расчёты показывают, что наночастицы радиусом менее 100 нм либо вовсе не содержат вакансий, либо их содержание крайне мало.

Одиночные или неконтактирующие друг с другом выпуклые наночастицы должны также выталкивать из себя дислокацию, так как смещение от центра частицы сопровождается ее укорочением и, следовательно, уменьшением связанной с ней энергии. Можно доказать, что выталкивающее напряжение имеет размерную зависимость вида $a \sim 1/r$.

Отсутствие дислокаций в нанопорошках подтверждает электронная микроскопия высокого разрешения. Но даже в массивных материалах с наноструктурой, полученных РКУ-прессованием, в зернах меньше 100 нм решеточные дислокации практически не наблюдались. В зернах размером 200-300 нм присутствовали отдельные хаотически расположенные дислокации. И только в зернах размером 400-500 нм происходило формирование субзерен, при этом средняя плотность дислокаций внутри них составила $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$.

Кроме того, обнаружено, что процесс исчезновения дислокаций внутри зерен проходит даже при комнатной температуре. Так, плотность дислокаций в наноструктурном Ni, полученном интенсивной пластической деформацией, после одного месяца выдержки уменьшилась с 10^{15} до 10^{13} см^{-2} . Такой же результат достигался после выдержки этого материала при 100 °C в течение

получаса. Нагрев до температуры 200 °С привел к полному исчезновению дислокаций в течение одной минуты.

Оценить размер нанокристалла L , ниже которого существование дислокаций внутри кристалла маловероятно, можно с помощью следующего выражения:

$$L = \alpha Gb / (2\tau), \quad (3.4)$$

где G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; τ – касательное напряжение; α – некоторый коэффициент, зависящий от геометрии дислокаций и изменяющийся в пределах 0,1-1,0.

Расчеты показывают, что дислокационные петли должны отсутствовать в наноматериалах с размером структурных составляющих менее 5-40 нм, краевые дислокации — менее 2-25 нм в зависимости от природы и строения вещества.

Согласно ряду теорий, межатомное расстояние в наночастице не постоянно, а является определенной функцией ее радиуса.

Как показало компьютерное моделирование (в расчетах использовался потенциал Морзе), в модельных кластерах, имеющих размеры порядка нескольких нанометров, центральная часть кластера сжата, тогда как периферия растянута. Данное предположение подтверждается также расчетами, выполненными с использованием метода молекулярной динамики. Они показали, что в приповерхностной области должно наблюдаться увеличение периода решетки.

В то же время по другой гипотезе, тоже подтвержденной расчетами, предполагается, что смещение первой атомной плоскости происходит, напротив, по направлению к объемным плоскостям. Другими словами, наблюдается сжатие первого межплоскостного расстояния. Расчет значений многослойной релаксации поверхности наноматериалов в этом приближении показал ее осциллирующий характер.

Также выдвигаются теории, предполагающие анизотропию межатомных расстояний. Результаты расчета значений межплоскостных расстояний вдоль различных кристаллографических направлений показывают, что межплоскостные расстояния падают вдоль всех направлений.

В любом случае, во всех предложенных подходах расчетным путем доказывается, что деформация частицы неоднородна по радиусу и неодинакова вдоль разных кристаллографических направлений. Однако экспериментально эти гипотезы пока не удается ни подтвердить, ни опровергнуть.

3.3.2. Дефекты кристаллической решетки, характерные для наноматериалов

В предыдущем разделе было доказано, что вакансии и дислокации не характерны для структуры наноматериалов. Как показывают исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения, основными дефектами, присутствующими в наночастицах, являются одинарные или множественные плоскости двойникования, рассекающие наночастицу по диаметру, а также прямолинейные двойники, образующие тройные или даже пятерные стыки.

Обнаружено также, что мелкие, меньше – 20 нм, наночастицы очень часто являются монокристаллом либо имеют блочную структуру без образования большеугловых границ.

4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

Магнитные свойства наноструктур обладают большим разнообразием и значительно отличаются от материала в обычном состоянии. Основной вклад здесь вносят размерные эффекты, влияние поверхности образующих наноструктуру кластеров, межкластерные взаимодействия или взаимодействия кластера с матрицей и межкластерная организация. Особенности формирования наноструктур и их свойства позволяют синтезировать новые магнитные наноматериалы и магнитные наноразмерные устройства на их основе. К числу наиболее характерных и впечатляющих свойств нанокластеров и наноструктур следует отнести прежде всего суперпарамагнетизм, который проявляется при размерах магнитных кластеров 1-10 нм, магнитную однодоменность нанокластеров и наноструктур, вплоть до 20 нм, процессы намагничивания, которые чувствительны не только к характеру магнитного упорядочения кластера, но и к его размеру, форме, магнитной анизотропии, эффекты магнитного квантового туннелирования, при которых намагниченность меняется скачками, подобно эффектам одноэлектронной проводимости, и эффекты гигантского магнитосопротивления. Представляют большой интерес магнитные фазовые переходы первого рода в нанокластерах и наноструктурах, когда магнитное упорядочение в наносистеме исчезает скачком и наносистема переходит в парамагнитное состояние, минуя суперпарамагнитное состояние, для которого характерно сохранение магнитного упорядочения ниже точки Кюри.

4.1. Однодоменность и суперпарамагнетизм

Только в конце 20-го века были созданы методы, использующие различные электронные и силовые микроскопы и позволяющие получить «непосредственное» изображение наноразмерных объектов. Поэтому доказательства существования наночастиц долгое время основывались на результатах теоретического анализа необычного поведения физических характеристик различных материалов, таких, например, как ферромагнитные порошки железа, магнитные суспензии железа в ртути, коллоидные и твердые растворы (например, Cu-Co). Не будет преувеличением сказать, что интенсивное изучение наночастиц как особого класса объектов началось именно с обнаружения их необычных магнитных свойств. В 1930 году Френкель и Дорфман, используя энергетические соображения, показали, что

частицы достаточно малого размера должны быть однодоменными. В середине 20-го века теория однодоменных частиц стала активно разрабатываться, а связанные с ней явления – изучаться экспериментально. Эти исследования выявили значительное увеличение коэрцитивной силы при переходе от многодоменной к однодоменной структуре ферромагнетика, что важно для создания постоянных магнитов. Характерный расчетный размер частицы (в нм), при котором она становится однодоменной (при комнатной температуре), приведен далее для различных магнитных материалов:



Экспериментальное определение критического «диаметра однодоменности» является непростой задачей, хотя в настоящее время и появилась возможность прямого наблюдения перехода от многодоменной к однодоменной структуре магнитной частицы, используя магнитный силовой микроскоп (MFM), микросквид (m-SQUID) и другие приборы, обеспечивающие локальное измерение намагниченности.

Модель идеального суперпарамагнетика была в основных чертах разработана к началу 60-х годов прошлого века, но продолжает развиваться и в настоящее время. В простейшем варианте этой модели рассматривается система N невзаимодействующих идентичных частиц с магнитным моментом μ_{ef} . Поскольку магнитный момент частицы предполагается большим, взаимодействие с магнитным полем H рассчитывается без учета квантовых эффектов. В случае изотропных частиц равновесная намагниченность системы $\langle M \rangle$ описывается формулой Ланжевена

$$\langle M \rangle = N\mu_{ef} \left[\coth \left(\frac{\mu_{ef} H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_{ef} H} \right]. \quad (4.1)$$

В формуле (4.1) предполагается, что частицы магнитно изотропны, т.е. для магнитного момента частицы все направления энергетически эквивалентны. Однако это условие практически никогда не выполняется. По природе факторов, порождающих неэквивалентность направлений магнитных моментов, различают кристаллическую магнитную анизотропию, анизотропию формы, анизотропию, связанную с внутренними напряжениями и внешними воздействиями, обменную анизотропию.

Для наночастиц особую роль играет поверхностная анизотропия. В отличие от других видов магнитной анизотропии поверхностная анизотропия пропорциональна площади поверхности

частицы S , а не ее объема V . Причиной появления поверхностной анизотропии является нарушение симметрии локального окружения и изменение кристаллического поля, которое действует на магнитные ионы, расположенные на поверхности. Формула для характерного времени тепловых флуктуаций магнитного момента однодоменной частицы с одноосной анизотропией при условии $\Delta E/(k_B T) \geq 1$ была получена Неелем:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (4.2)$$

Преэксponentialный множитель τ_0 зависит от многих параметров: температуры, гиромангнитного отношения, намагниченности насыщения и констант анизотропии, величины энергетического барьера и др. Однако для простоты τ_0 часто считают постоянным, лежащим в диапазоне 10^{-9} - 10^{-13} с.

Формула (4.2) определяет характерное время установления теплового равновесия в системе невзаимодействующих однодоменных магнитных частиц. При высоких температурах ($\Delta E/(k_B T) \ll 1$) время перехода в состояние с минимальной энергией становится малым (по сравнению с характерным временем измерений $\tau_{\text{изм}}$), и система не должна проявлять магнитный гистерезис. В противоположном случае ($\Delta E/(k_B T) \gg 1$) для перевода системы в равновесное состояние может понадобиться очень большое время. Так, взяв $\tau_0 = 10^{-9}$ с, $K_V = 105$ Дж/м³ и $T = 300$ К, для магнитно анизотропной сферической частицы диаметром 11.4 нм, получаем $\tau = 10^{-1}$ с, а для частицы диаметром 14.6 нм – $\tau = 108$ с.

Если $\tau_{\text{изм}} \gg \tau$, система находится в суперпарамагнитном состоянии и быстро достигает равновесной намагниченности при изменении температуры или внешнего поля. В противном случае при изменении внешнего магнитного поля система не успевает срелаксировать к новому равновесному состоянию за время $\tau_{\text{изм}} \ll \tau$, и ее намагниченность не меняется. Случаю $\tau_{\text{изм}} = \tau$ в формуле (4.2) отвечает температура блокировки T_b . Если в качестве $\tau_{\text{изм}}$ взять 100 с (характерное время для статических магнитных измерений), то формула (4.2), в которой использовано значение $\tau_0 = 10^{-9}$ с, и условие $\tau_{\text{изм}} = \tau$ приведут к соотношению $K_V V \approx 25.3 k_B T$. Температуру блокировки чаще всего определяют формулой

$$T_b = \frac{K_V V}{25 k_B}. \quad (4.3)$$

Следует заметить, что формула (4.3) определяет температуру блокировки для случая нулевого магнитного поля. С увели-

чением внешнего магнитного поля температура блокировки уменьшается. Расчеты дают степенной закон изменения температуры блокировки:

$$T_b = T_b(0) \left(1 - \frac{H}{H_c} \right)^k, \quad (4.4)$$

где $k = 2$ для малых полей, и $2/3$ для больших полей; $H_c = 2K/M_s$.

Экспериментальные данные, полученные для наночастиц магнетита, показывают, что при увеличении поля до 0.07 Тл температура блокировки уменьшается от 140 до 75 К, причем ниже 0.005 Тл соотношение (4.4) достаточно хорошо выполняется с показателем $k = 2$, а в полях 0.005 Тл – 0.07 Тл – с $k = 2/3$.

4.2. Намагниченность и квантовое магнитное туннелирование

Характеристики намагниченности наноматериалов при наложении магнитного поля представляют собой важнейшие, наряду с температурными характеристиками – точками Кюри или Нееля, параметры магнитных материалов, при которых исчезает спонтанная намагниченность. Процесс намагничивания характеризуется обычно двумя главными величинами: коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью. Коэрцитивная сила представляет собой величину внешнего магнитного поля, необходимого для изменения направления намагниченности образца на противоположное, остаточная намагниченность соответствует намагниченности образца при нулевом внешнем магнитном поле. Таким образом, разделяются магнитомягкие и магнитожесткие материалы, обладающие малой или нулевой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью и большой коэрцитивной силой и намагниченностью, соответственно. Магнитомягкие материалы находят применение во всех быстрых процессах перемагничивания, например в считывающих и запоминающих устройствах для хранения информации; магнитожесткие материалы позволяют создавать постоянные магниты, необходимые для работы многих электрических и магнитных устройств. С уменьшением магнитных кластеров до размеров, соответствующих квантовому ограничению носителей, возникают новые эффекты намагничивания, обусловленные не только суперпарамагнетизмом, но и возможностью квантового туннелирования. Эти эффекты приводят уже к качественно иным кривым намагничивания по сравнению наноматериалами, состоящими из кластеров большого размера.

4.3. Гигантское магнитосопротивление

В последнее десятилетие наметился прогресс в создании многослойных магнитных пленок и искусственно созданных магнитных структур, в которых возникают новые эффекты благодаря взаимодействию «магнитных электронов» с искусственно созданными наноразмерными структурами. В разработанных на этих принципах устройствах используется комбинация магнетизма и электроники, поэтому можно говорить о рождении новой области магнетизма и техники – магнитоэлектроники. Эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) состоит в значительном уменьшении сопротивления наноматериала при действии магнитного поля (до 1000%), в то время как магнитосопротивление массивных образцов изменяется незначительно. Например, сопротивление пермаллоя (80% Ni—20% Fe) возрастает в магнитном поле на 3%. Эффекты ГМС наблюдались при изучении магнитных свойств различных металлических и оксидных наносистем, причем механизмы возникновения ГМС у нанокристаллических металлов и оксидов металлов различны.

Нанокластерные металлические материалы ГМС получаются путем растворения нанокластеров одного металла, например Fe или Co, в матрице другого металла, обладающего хорошей электропроводностью, например Cu и Ag, причем эти два компонента должны плохо растворяться друг в друге. В наносистеме, состоящей из проводящей металлической матрицы и магнитных кластеров, происходит рассеяние электронов проводимости металлической матрицы на магнитных моментах кластеров. Такие кластеры достаточно малы и могут обладать суперпарамагнитным поведением. Однако для электронов проводимости со скоростью Ферми магнитные моменты кластеров заблокированы, поскольку время измерения намагниченности (~ 100 с) намного больше времени электронного прохождения через образец ($\sim 10^{-9}$ с). Если электроны в металлах рассеиваются магнитными кластерами, прежде чем меняют направление спина, то относительная ориентация магнитных моментов кластеров влияет на скорость рассеяния и на электропроводность. При наложении магнитного поля на образец направление магнитных моментов кластеров изменяется, что приводит к их взаимодействию с электронами проводимости, т.е. к изменению электропроводности.

Эффект магнитосопротивления δ_H (или гальваномагнитный эффект) – это относительное изменение электросопротивления (в

относительных единицах, %) при включении магнитного поля, причем уменьшение сопротивления в точности отслеживает ход изменения намагниченности:

$$\delta_n = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(H)}, \quad (4.5)$$

где $\rho(0)$ – электросопротивление при отсутствии поля; $\rho(H)$ – электросопротивление в поле H .

Существует 4 основных типа структур, для которых может наблюдаться эффект гигантского магнитосопротивления:

1. Мультислои, в которых соседние ферромагнитные слои связаны между собой антиферромагнитным обменным взаимодействием (Fe/Cr). Недостатком таких структур является большое поле насыщения, выше которого существует гигантское магнитосопротивление ($H_s \sim 20$ кЭ).

2. Мультислои, состоящие из ферромагнитных слоев с различными коэрцитивными силами, например $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}$. Здесь под действием магнитного поля магнитная конфигурация изменяется от антипараллельного расположения магнитных моментов к параллельному. Величина поля подбирается промежуточной между двумя значениями коэрцитивной силы, которыми обладают различные магнитные слои. Преимуществом этих структур являются сравнительно низкие значения полей насыщения, при которых наблюдается амплитуда гигантского магнитосопротивления. Обычно эти поля $H_s \sim (4-50)$ Э.

3. Спин-вентильные сэндвичи. В этих структурах обменная связь между ферромагнитными слоями сильно ослабляется за счет достаточно

протяженной (15–50 Å) немагнитной проводящей прокладки из благородного металла (Cu, Ag или Au). Ферромагнитные слои изготавливают из мягкого ферромагнетика, например сплава $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ толщиной 15–50 Å, причем один из этих слоев спаривают со слоем из антиферромагнитного FeMn, который фиксирует ориентацию намагниченности соприкасающегося слоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Образующийся сэндвич $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{FeMn}$ обладает тем свойством, что намагниченность изолированного медью слоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ может свободно вращаться относительно намагниченности слоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, намагниченность которого закреплена обменной связью с системой FeMn. Переход от антипараллельной ориентации магнитных моментов слоев к параллельной сопровождается резким уменьшением электросопротивления. Преимуществом спин-вентильных сэндвичей являются весьма низкие поля насыщения

$H \sim (2-4) \text{ Э}$, при которых возникает гигантское магнитосопротивление. Кроме того, амплитуда гигантского магнитосопротивления в них линейно зависит от угла поворота намагниченностей слоев относительно друг друга, что важно при использовании магнито-резистивных элементов в устройствах для считывания информации, записанной на магнитных носителях.

4. Гранулированные пленки и структуры. В этих структурах ферромагнитные зерна с размерами порядка нанометров вкраплены в немагнитную матрицу. Исходное состояние ($H = 0$) характеризуется беспорядочной ориентацией магнитных моментов зерен. Здесь электросопротивление максимально из-за рассеяния на спинах магнитных атомов в зернах. Когда внешнее поле ориентирует магнитные моменты зерен параллельно, рассеяние электронов проводимости на спинах и электросопротивление сильно уменьшаются. Гранулированная структура в пленках может быть создана совместным напылением несмешивающихся ферромагнитных и немагнитных материалов в одиночном толстом слое (например, кобальта и меди). Отжиг при повышенной температуре создает фазовую сепарацию, в результате которой в немагнитной матрице Cu возникают ферромагнитные зерна из Co . Гранулированная структура создается также в материалах, где ферромагнитные зерна изолируют легко диффундирующим благородным металлом, например, Ag . При отжиге атомы серебра диффундируют вдоль границ зерен ферромагнетика и отделяют созданные зерна друг от друга. В результате создается специфическая гранулированная структура из мельчайших ферромагнитных зерен, изолированных магнитно друг от друга серебром.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения понятиям нанонаука и наноматериалы.
2. Что такое наносистемы? Почему их не относят к наноматериалам?
3. Дайте определения понятиям нанотехнология и наноиндустрия.
4. Назовите характерные свойства наноматериалов.
5. Назовите три типа наноструктур.
6. Что такое квантовые точки? Опишите их характеристические свойства.
7. Укажите области применений золотых и магнитных наночастиц.
8. Дайте определения понятиям: нанокластер, нанокристалл, наноструктуры, нанокомпозиты.
9. От чего зависит доля поверхностной энергии?
10. Что такое термодинамическая система? Каких типов она бывает?
11. Укажите термодинамические параметры состояния и функции.
12. Что такое термодинамический процесс? Дайте его классификацию по трём разным признакам.
13. Что такое фаза?
14. Охарактеризуйте интенсивные и экстенсивные параметры.
15. Что такое химический потенциал? Охарактеризуйте первый и второй законы термодинамики.
16. Что определяет знак энергии Гиббса? Как определить обратимость и необратимость процесса?
17. Охарактеризуйте концентрационную зависимость химического потенциала?
18. Что такое поверхностная энергия?
19. Какая фигура имеет минимальную площадь поверхности при заданном объёме? Почему твердые кристаллические тела имеют более сложную форму?
20. Охарактеризуйте изменения в межфазном (приповерхностном) слое.
21. Что такое поверхностное натяжение? Приведите примеры значений поверхностного натяжения для жидкостей.
22. Что такое внутреннее давление?
23. Опишите зависимость поверхностного натяжения от

температуры? Как измеряют поверхностное натяжение?

24. Что такое адсорбция? Какова её движущая сила?

25. Дайте определения понятиям: адсорбент, адсорбтив, адсорбат.

26. Какова количественная мера адсорбции? От чего зависит адсорбция?

27. Дайте определения понятиям: десорбция, абсорбция и сорбция.

28. Охарактеризуйте физическую адсорбцию? Какова её отличительная черта? Опишите виды взаимодействий при физической адсорбции.

29. Охарактеризуйте хемосорбцию? Опишите её характерные черты.

30. Назовите этапы адсорбции. Опишите термоактивационный процесс.

31. Что такое размерная зависимость? С чем связано изменение свойств?

32. Опишите классический подход к размерной зависимости. Приведите примеры классических размерных эффектов в наноматериалах.

33. Охарактеризуйте квантовый размерный эффект.

34. Каковы особенности температуры плавления наночастиц?

35. Какая решетка устойчивее в наносостоянии и почему? Какие выводы из этого следует сделать?

36. Охарактеризуйте существующие гипотезы, описывающие зависимость периода решетки от размеров кристалла.

37. Что дополнительно может влиять на параметр решетки?

38. Опишите поведение вакансий и дислокаций в наноматериалах?

39. Какие основные дефекты существуют в наночастицах?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
3. Барыбин А.А. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы / А.А. Барыбин. – М.: Физматлит, 2006. – 424 с.
4. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
5. Рыжонков Д.И. Наноматериалы: учеб. пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ, 2010. – 365 с.