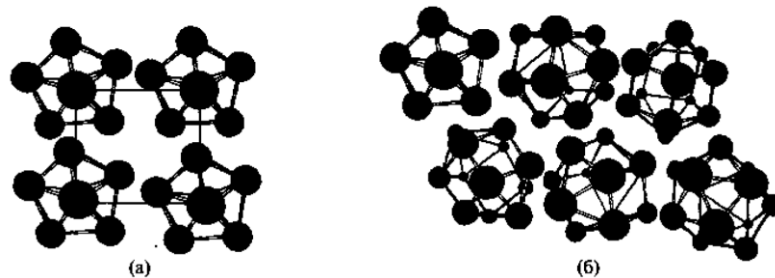


## Тема 5. Объёмные наноструктурированные материалы

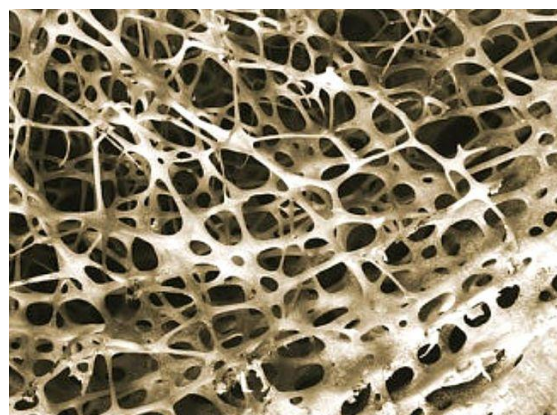
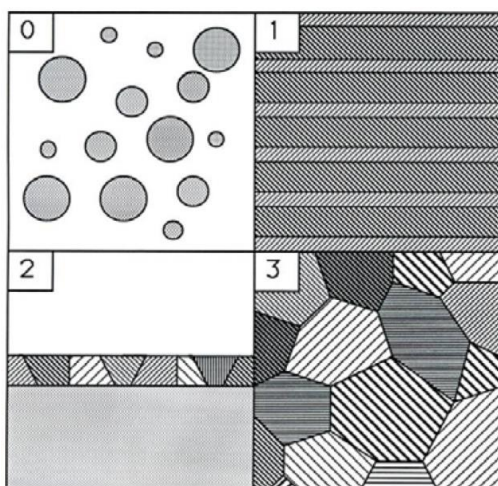
Содержание темы: **Наноккомпозиты**; **Методы синтеза**: Компактирование, Спинингование, Газовая атонизация, Гальванический способ, Слоистые материалы, Наноструктурированные стёкла, Наноструктурированные кристаллы и растворы, Паутина из нанотрубок;  
**Свойства наноматериалов**: Механические, Электрические, Оптические, Магнитные.

### Наноккомпозиты

Объёмные наноструктурированные материалы - это твердые тела с наноразмерной микроструктурой. Их **основными элементами** являются наномасштабные структурные единицы (слои) или наночастицы. Эти элементы структуры могут быть разупорядочены друг по отношению к другу, или упорядочены (создают в материале свою кристаллическую решётку):



**Наноккомпозит** - это **многокомпонентный** объёмный наноструктурированный материал - твердый материал, в котором один из компонентов имеет размеры, не превышающие 100 нанометров (в т.ч. слои). Так например, кости это наноматериал.



# Методы синтеза нанокompозитных материалов

## 1. Компактирование (неупорядоченные наноматериалы)

Рассмотрим способ изготовления.

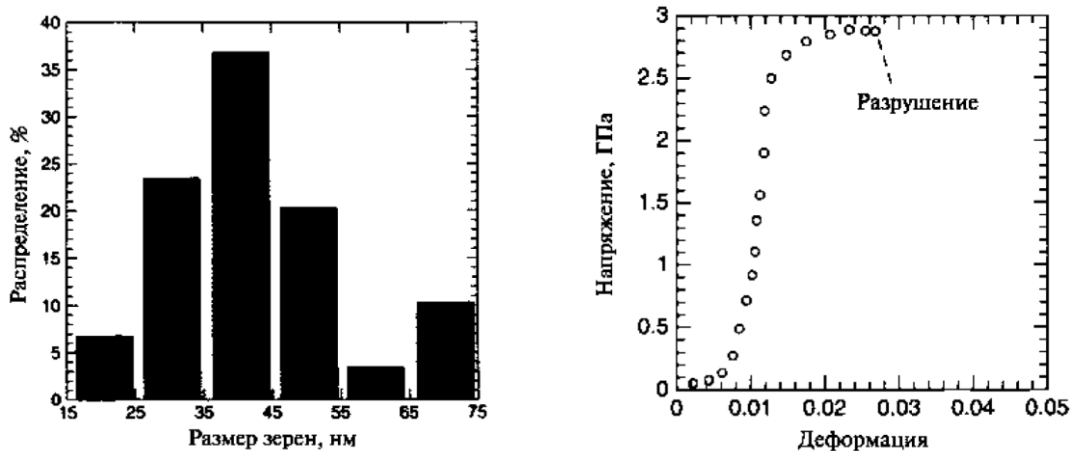
Смесь медного и железного порошков с составом  $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_{15}$  перемалывается в шаровой мельнице в течение 15 часов при комнатной температуре.

Затем материал уплотняется в **штампах** из карбида вольфрама при давлении 1 ГПа в течение 24 часов.

Эта прессовка далее обрабатывается горячим обжимом в течение 30 минут при температуре вблизи 400С и давлении 870 МПа.



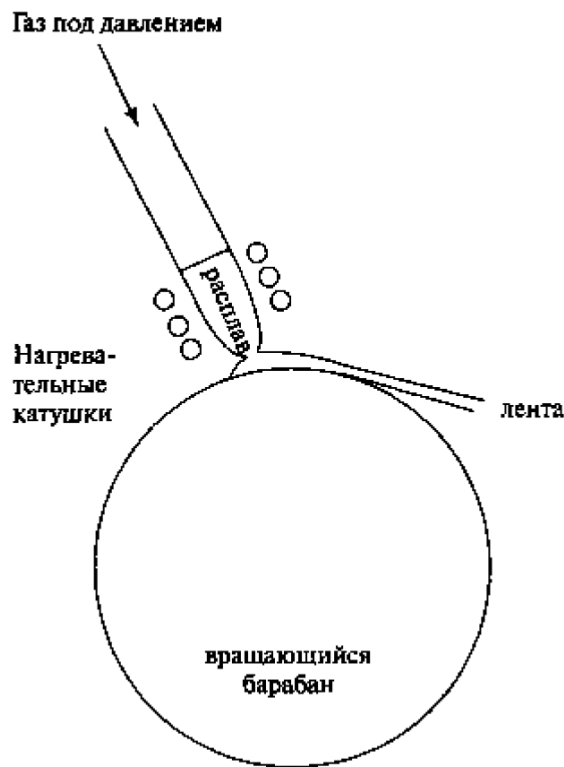
Окончательная плотность наноструктурированного сплава Cu-Fe составляет 99,2% от максимально возможной для материала без пор. Распределение размеров зерен, показывает, что материал состоит из частиц с размерами от 20 до 70 нм с максимумом в распределении вблизи 40 нм. Разрушение полученного материала происходит при 2,8 ГПа, что примерно в 5 раз превышает предел прочности железа с обычным размером зёрен 50 - 150 мкм.



Существенное изменение механических свойств разупорядоченных поликристаллов с наноразмерными зернами является одним из наиболее важных свойств таких материалов.

## 2. Спинингование

Наноструктурированные материалы можно получить при быстром отвердевании. Один из методов называется **охлаждением расплава спинингованием**. Металл расплавляется с помощью радиочастотных нагревательных катушек и выдавливается через форсунку с образованием потока жидкости. Этот поток непрерывно набрызгивается на охлаждаемый изнутри металлический барабан, вращающийся в атмосфере инертного газа.



В таком процессе образуются полосы или ленты толщиной от 10 до 100 мкм. Полученный спинингованием сплав Al-Y-Ni-Fe, состоящий из 10 - 30 нанометровых частиц алюминия, встроенных в аморфную матрицу, может иметь напряжение на разрыв, превышающее 1,2 ГПа. Такое высокое значение объясняется наличием бездефектных наночастиц алюминия.

### 3. Гальванический способ

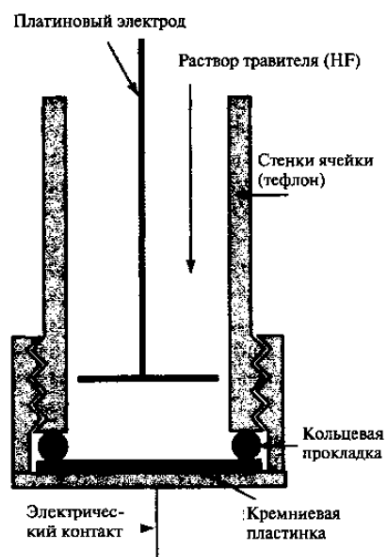
Наноструктурированные материалы можно получить и гальваническим способом.

Например, лист наноструктурированной меди можно получить, помещая два электрода в электролит из медного купороса  $\text{CuSO}_4$  и прикладывая напряжение между электродами. Медь, выделяющаяся на отрицательном электроде из титана, образует наноструктурированный слой. Таким способом можно получить лист меди толщиной 2 мм со средним размером зерна 27 нм и пределом текучести 119 МПа.

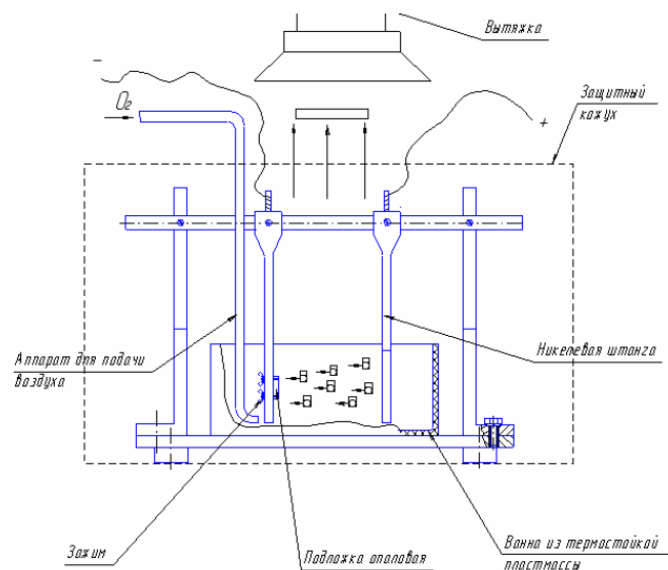
При электрохимическом травлении кремниевой пластины образуются поры. Меняя условия обработки, можно добиться нужных размеров таких пор. Интерес к исследованиям пористого кремния возрос в 1990 году, когда была обнаружена его флюоресценция при комнатной температуре.

Использование различных способов формирования нанокompозитов на основе опаловых матриц позволяет изменять в широких пределах их свойства.

Травление кремния:



Гальваническое внедрение никеля в пористый опал:



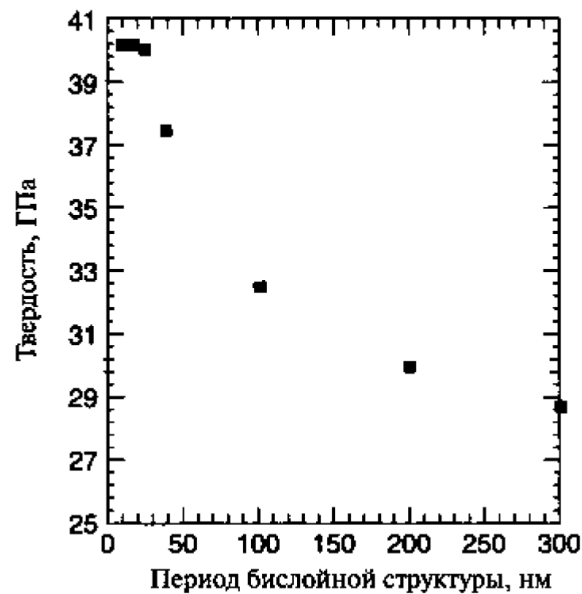
## 4. Слоистые материалы

Наноструктурированные слоистые материалы - это материалы, которые состоят из периодически расположенных слоев различных материалов нанометровой толщины, например, чередующихся слоев TiN и NbN.

Такие слоистые материалы изготавливаются разнообразными газофазными методами, такими как **осаждение напылением и химическое осаждение паров**, а также гальваническими способами.

Области раздела слоёв оказывают сильное влияние на свойства таких материалов. Они имеют очень высокую твердость (зависящую от толщины слоев), и хорошую износостойкость.

Слоистый материал из TiN и NbN:

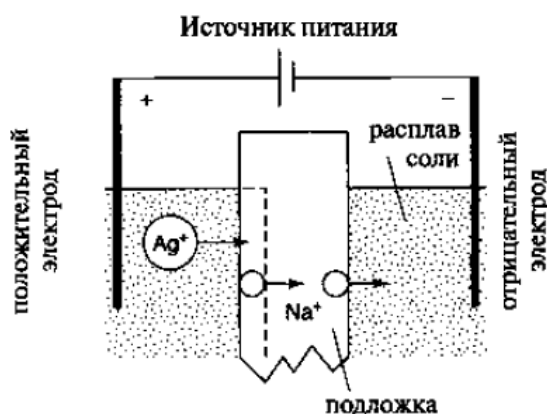


## 6. Наноструктурированные стёкла

Самый старый метод получения композитных металлизированных стекол состоит в **добавлении металлических частиц к расплаву**. Однако при этом сложно управлять равномерностью распределения частиц в стекле.

Более управляемым процессом является **ионная имплантация**. Стекло обрабатывается ионным пучком, состоящим из атомов имплантируемого металла.

Для внедрения металлических частиц в стекло используется также **ионный обмен**. Введение частиц серебра в стекло: одновалентные приповерхностные атомы, например, натрий, присутствующий в приповерхностных слоях во всех стеклах, замещается ионами серебра.

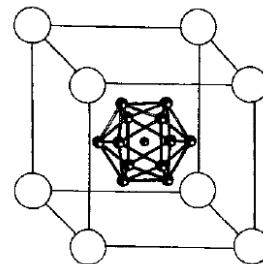


Стекло помещается в расплав соли, находящийся между электродами, к которым приложено напряжение. Ионы натрия в стекле диффундируют к отрицательному электроду, а серебро диффундирует из серебросодержащего электролита на поверхность стекла.

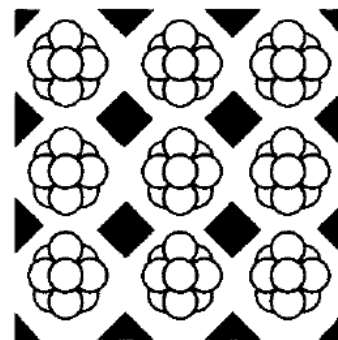
Образец помещают на металлическое, например, алюминиевое дно контейнера, стенки которого сделаны из полиэтилена или тефлона, не реагирующих с плавиковой кислотой (HF), которая используется в качестве травителя. Между платиновым электродом и кремниевой пластиной подается напряжение, причем кремний выступает положительным электродом. Параметрами, влияющими на характеристики пор, являются концентрация HF в электролите, сила тока, присутствие поверхностно-активных веществ и полярность приложенного напряжения.

## 7. Наноструктурированные кристаллы и растворы

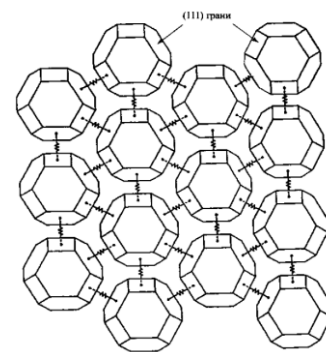
**Кристаллические решетки из нанокластеров.** Рассматривая кластеры как суператомы, можно прийти к интригующей возможности построения твердых материалов нового типа, структурными элементами которых являются не атомы или ионы, а кластеры атомов. Свойства таких материалов будут радикально отличаться от обычных веществ.



Другой подход, дающий возможность формирования похожих на решетку структур наночастиц, состоит во введении **наночастиц в цеолиты**. Цеолиты, такие как минерал фожазит  $(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с кубической структурой, являются пористыми материалами, поры которых расположены в пространстве регулярно. Эти поры достаточно велики для того, чтобы в них помещались небольшие кластеры, которые удерживаются в порах слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами.



Одна из форм объемного наноструктурированного материала, обладающего проводимостью, состоит из наночастиц золота, соединенных друг с другом длинными молекулами. Такая сеть образуется при взаимодействии **аэрозоля частиц золота** с аэрозолем тонко распыленного тиола  $\text{RSH}$  (где R - органическая молекула). Длинные Молекулы тиола располагаются цепочками вокруг частиц золота и связывают их в единую кластерную сеть. Эти кластеры частиц можно получить **осаждением смеси на плоскую поверхность или выпадением вещества в осадок** после добавления в раствор дитиола.



**Сверхрешетки наночастиц серебра** могут формироваться в плотной матрице из поверхностно-активного алкилтиола - линейной молекулы  $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ .

Процесс получения: **испарение серебра в проточной атмосфере гелия** при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$ ; затем поток быстро охлаждают до примерно  $400\text{ K}$ , что приводит к конденсации серебра в нанокристаллы; рост кластеров можно резко прекратить расширением гелия при пропускании потока через коническую воронку с его

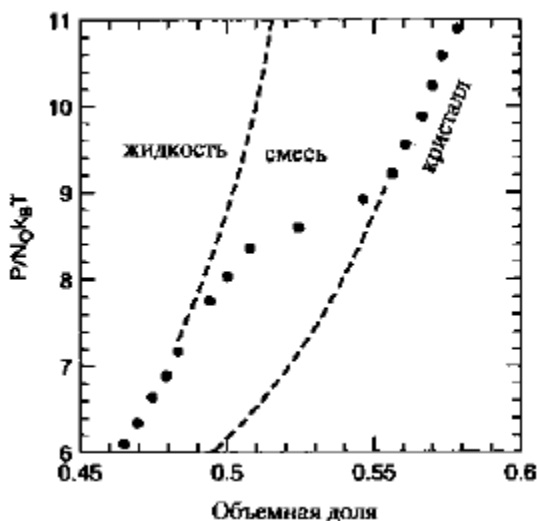
одновременным смешиванием с холодным гелием, при этом находящиеся в потоке нанокристаллы конденсируются в сверхрешётку с расстояниями между частицами  $< 3$  нм в растворе молекул алкилтиола.

Вследствие квантовой локализации и квантования уровней электронов оптические свойства и проводимость таких сверхрешёток могут быть модифицированы простым изменением размеров кластеров.

**Коллоидная суспензия** состоит из маленьких сферических частиц размером 10 - 100 нм, взвешенных в жидкости. Взаимодействие между частицами носит характер отталкивания жестких сфер, то есть центры частиц не могут приближаться друг к другу на расстояния, меньшие диаметра частиц. Однако возможно увеличение расстояния, на котором еще происходит отталкивание частиц, с целью препятствования их агрегированию. Этого можно добиться сообщив частицам **электростатический заряд**.

Другой способ состоит в прикреплении к наночастицам **молекул растворимого полимера**, которые образуют на ней подобие плотной щетки с гибкими волокнами. Когда частицы в таких «шубах» приближаются друг к другу, щетки сжимаются, и между частицами возникает отталкивание.

Если частицы занимают более 50% объема материала, их пространственное расположение упорядочивается в решетку. Изменением концентрации частиц или их заряда можно управлять структурой этой сверхрешётки.

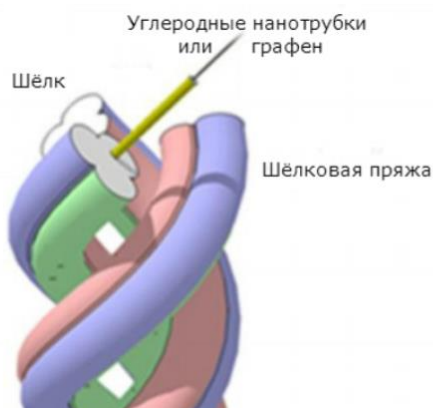




## 8. Экзотика

Графен и нанотрубки являются одними из самых прочных искусственных материалов, а шёлк паука — один из самых крепких в природе. Итальянец Пуньо и его коллеги поймали несколько пауков из семейства пауков-сенокосцев. На 5 особей в лаборатории распылили смесь воды и графеновых частиц диаметром от 200 до 300 нанометров. Ещё 10 особей были обработаны водным раствором углеродных нанотрубок, что позволило сравнить последствия использования этих двух материалов.

Некоторые пауки после начала эксперимента умерли, другие произвели слабую по сравнению с обычной паутину. Но несколько особей начало создавать необычно прочные волокна.



Наилучший результат был зарегистрирован в случае использования нанотрубок: сеть получилась примерно в 3,5 раза более жёсткой и крепкой, чем шёлк, выделяемый паутинными железами пауков-кругопрядов. Таким образом итальянцы **научили пауков плести ультрапрочную паутину из нанотрубок и графена.**

# Свойства наноматериалов

## 1. Механические

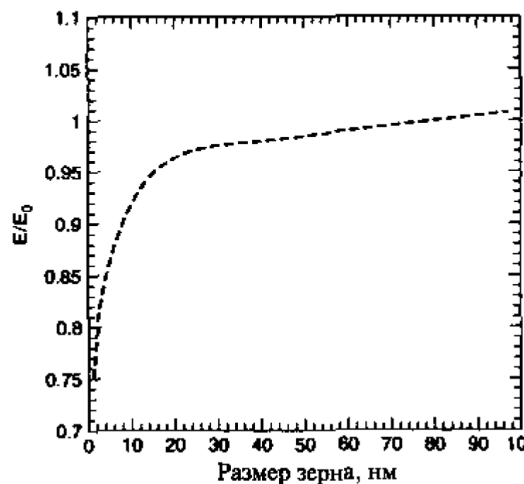
Внутренний модуль упругости наноструктурированного материала, по сути, тот же, что и у объемного с микронными размерами зерен, однако только до тех пор, пока размеры наночастиц не становятся очень малыми, скажем, менее 5 нм. Введение в кристаллическую решетку материала мельчайших частиц другого материала увеличивает напряжения, при котором происходит переход к пластичности и необратимое деформирование изделия. Такой процесс используется для упрочнения сталей (чтобы не гнулись). Вообще большинство объемных наноструктурированных материалов весьма хрупки и демонстрируют невысокую пластичность под нагрузкой (не гнутся, а ломаются).

**Предел текучести**  $\sigma_y$  традиционных материалов связан с размером зерна посредством уравнения Холла-Петча:

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{(1/2)}$$

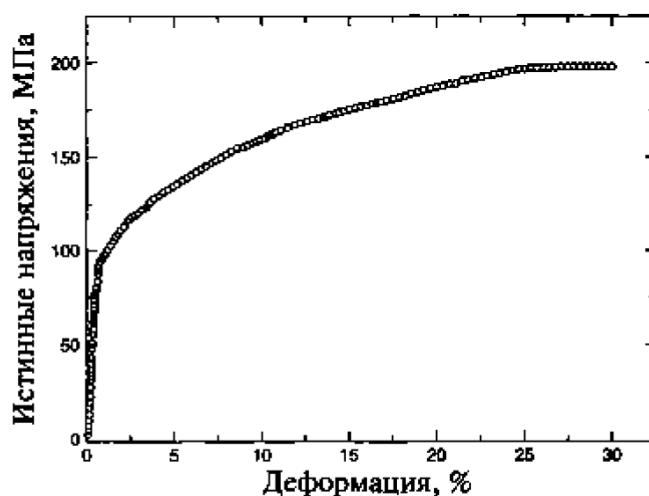
где  $\sigma_0$  - напряжение сил вязкого трения, тормозящих дислокацию,  $K$  - константа,  $d$  - размер зерна.

Зависимость измеренного предела текучести Fe-Co сплава:



Причина такого увеличения  $\sigma_y$  при уменьшении  $d$  состоит в том, что у материала с меньшими зернами больше границ зерен, блокирующих движение дислокаций. Отклонение от поведения по закону Холла-Петча наблюдается при  $d < 20$  нм. Считается, что традиционная деформация по дислокационному механизму в материалах с размером зерна меньше 30 нм невозможна ввиду малой вероятности появления подвижных дислокаций.

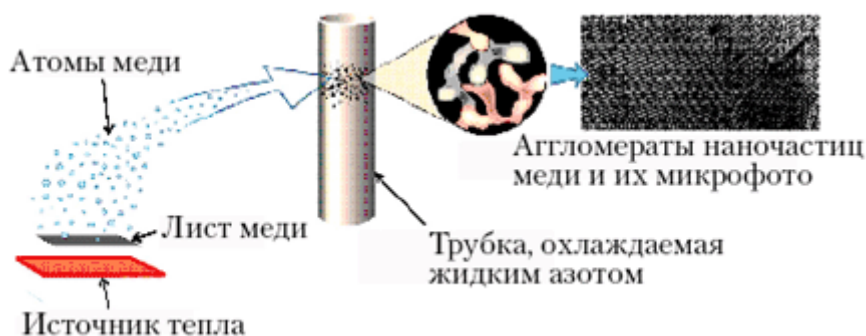
Впрочем, есть и исключения, например наноструктурированная медь, полученная гальваническим методом, наоборот, почти не имеет остаточных напряжений, и ее удлинение может достигать 30%:



Эти результаты подчеркивают важность выбора технологии обработки материала и влияние дефектов и микроструктуры на его механические свойства.

В последнее время особенно востребованы **полимерные нанокомпозиты**, которые отличаются от обычных полимерных материалов меньшим весом и при этом большей ударопрочностью и износостойкостью, а также хорошим сопротивлением химическим воздействиям, что позволяет использовать их в военных и аэрокосмических разработках.

Существует много различных вариантов нанонаполнителей, усиливающих и изменяющих свойства полимеров. В качестве матрицы обычно применяют полипропилен, полистирол, полиамид или нейлон, а нанонаполнителем выступают частицы оксидов алюминия или титана, либо углеродные, а также кремниевые нанотрубки и волокна.

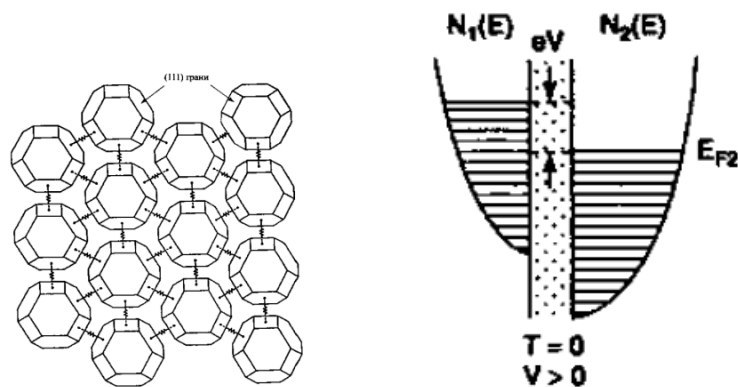


Прочность образца нанофазной меди (см. рис. сверху) может в 10 раз превышать прочность обычной меди, состоящей, как правило, из кристаллов размером около 50 мкм.

## 2. Электрические свойства

Механизмом проводимости в наноструктурированных материалах, состоящих из проводящих наночастиц в непроводящей матрице, выступает электронное туннелирование с одного кластера на другой.

Приложенное к переходу между двумя соседними кластерами напряжение увеличивает энергию электронов с одной стороны барьера по сравнению с другой стороной, сдвигая один уровень Ферми относительно другого. Количество электронов, которые могут двигаться через переход слева направо пропорционально количеству занятых состояний слева и незанятых состояний справа (см. рис. сверху).



**Сверхпроводимость** некоторых наноматериалов, также как и у обычных сверхпроводников, наступает ниже некоторой критической температуры.

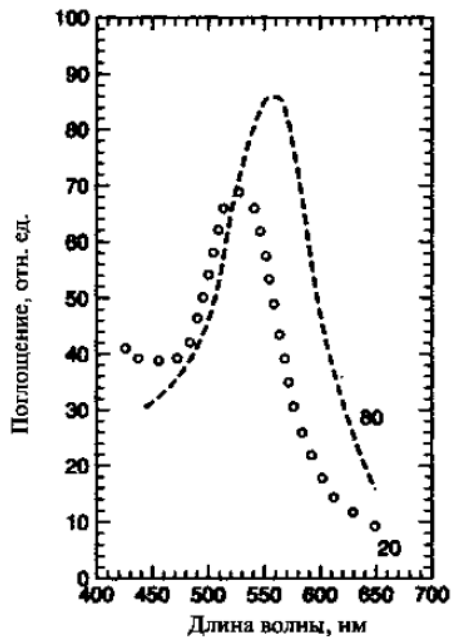
В сверхпроводящей фазе максимальный ток, который может пропускать материал, называется критическим током  $I_c$ . При превышении этой величины материал переходит в обычное состояние с конечной проводимостью. Однако существует связь между размерами зерен и критическим током. Обнаружено, что в объемном гранулированном сверхпроводнике  $Ni_3Sn$  уменьшение размера зерна приводит к увеличению критического тока.

### 3. Оптические свойства

Стекла, содержащие небольшое количество диспергированных нанокластеров, демонстрируют разнообразие необычных оптических свойств.

Длина волны максимального оптического поглощения, в существенной степени определяющая **цвет стекла**, зависит от размера и типа металлических частиц.

Спектр оптического поглощения наночастиц золота в стекле:



При очень высоких частотах (свет) электроны проводимости в металле ведут себя как плазма, то есть электрически нейтральный ионизированный газ. Если кластеры (наночастицы) имеют размеры меньше длины волны падающего света и хорошо рассеяны в материале, так что могут рассматриваться как невзаимодействующие друг с другом, то электромагнитная волна вызывает колебания электронной плазмы, что приводит к поглощению этой волны электронами.

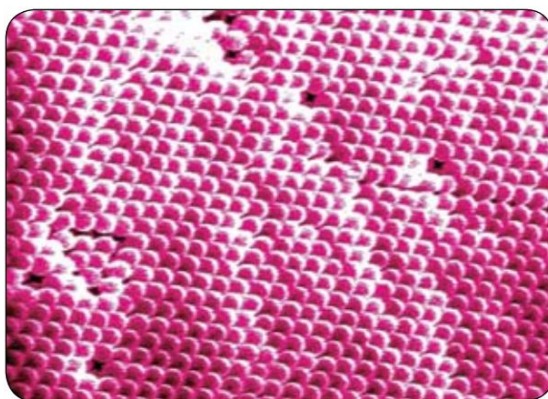
Другим важным для технологии свойством композитных металлизированных стекол является **оптическая нелинейность**, то есть зависимость показателей преломления от интенсивности падающего света:

$$n = n_0 + n_2 I$$

Нелинейные оптические эффекты могут использоваться при создании оптических ключей, которые могли бы стать основными элементами фотонного компьютера.

Отдельным оптическим свойством обладают оптические наноструктурированные волокна. В отличие от обычных оптических волокон, **оптоволокно с фотонным кристаллом** не использует идею полного внутреннего отражения для переноса светового излучения вдоль канала. Локализация света в центре такого волокна происходит за счет явления интерференции на периодической структуре с размером порядка длины волны, созданной решеткой цилиндрических полостей - фотонным кристаллом.

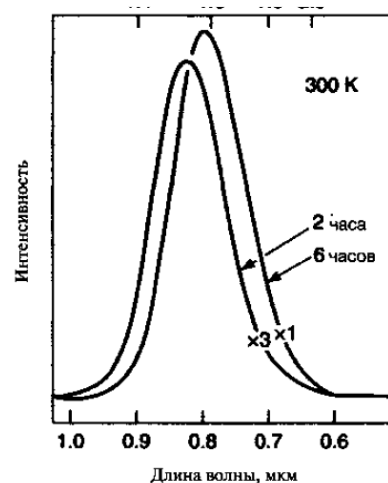
Рис.2 Пример фотонного кристалла. Характерный размер сфер 150 нанометров. Данные предоставлены профессором А. Григоренко, Университет Манчестера, Великобритания.



Идея фотонного кристалла состоит в том, что в периодической структуре лучи света, отраженные от областей с разным показателем преломления, будут интерферировать друг с другом, усиливаясь или ослабляясь в зависимости от соотношения длины волны и периода структуры. В фотонном кристалле интерференция гасит исходящее из волокна излучение для целого диапазона длин волн. Такие "запрещенные" волны будут локализованы в центральной части волокна на всем его протяжении.

Вне всякого сомнения, что в ближайшее время мы будем свидетелями широкого проникновения устройств, основанных на оптических наноструктурированных волокнах, в различные области индустрии от телекоммуникаций до медицины.

**Флюоресценция пористого кремния.** Положение пика в эмиссионном спектре пористого кремния определяется размером созданных в нём пор (т.е. временем травления образца). Это открытие получило большой резонанс из-за возможности использования фотоактивного кремния в хорошо отработанных технологиях с целью создания новых дисплеев или оптоэлектронных пар, потому что кремний - самая распространенная основа современных транзисторов.



## 4. Магнитные свойства

### Гистерезис

Материалы, используемые в трансформаторах и вращающихся электрических машинах, подвергаются воздействию быстро меняющегося магнитного поля, так что им приходится перемагничиваться много раз в секунду. Это приводит к потере эффективности и нагреву материала. Нагрев является следствием внутреннего трения, возникающего при непрерывной переориентации магнитных доменов.

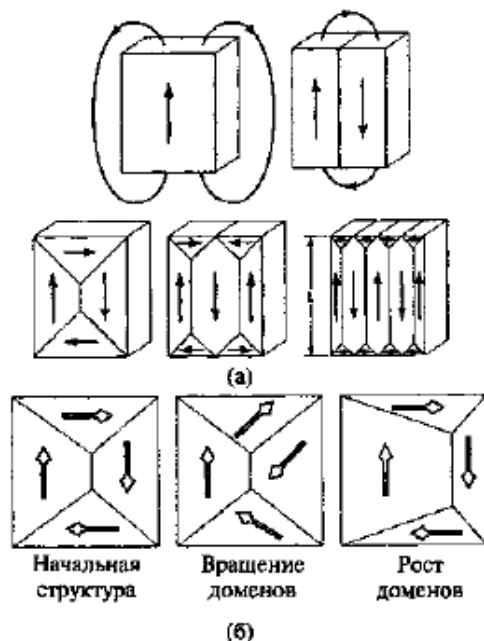


Рис. 7.2. (а) – Некоторые примеры доменной структуры ферромагнетиков. (б) – Ее изменения путем вращения или роста доменов под действием магнитного поля.

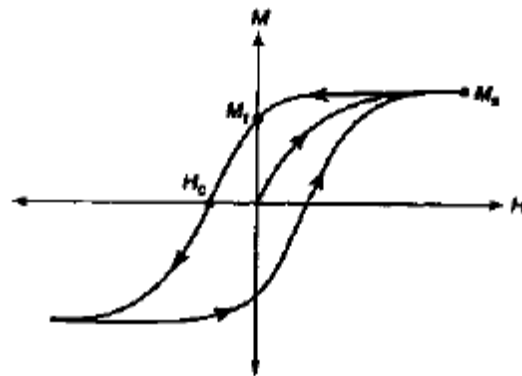


Рис. 7.3. Зависимость намагниченности  $M$  от приложенного магнитного поля  $H$  для магнитотвердого материала. На петле гистерезиса отмечены коэрцитивная сила  $H_c$ , остаточная намагниченность  $M_r$  и намагниченность насыщения  $M_s$ .

Наноструктурирование объемных магнитных материалов может применяться для создания материалов с заданным видом кривой намагничивания. Самые сильные постоянные магниты изготавливают из неодима, железа и бора. При уменьшении размера зерен в  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  коэрцитивная сила материала существенно уменьшается, а остаточная намагниченность увеличивается (т.е. петля гистерезиса сужается и вытягивается вверх).

Гистерезис петли намагничивания наноразмерных порошков аморфных сплавов с составом  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_{9}\text{Co}_2$  и размером зерен 10 - 15 нм, полученных путем разложения растворов  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CoO})_3$  в углеводородном растворителе декалине ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) в атмосфере инертного газа, вообще почти отсутствует.

Магнитные материалы, в каждом зерне которых существует только один домен, демонстрируют отсутствие гистерезиса и называются **суперпарамагнетиками**.

## Хранение информации

Основной механизм **хранения информации** включает в себя намагничивание в определенном направлении очень малой области магнитного носителя, называемой битом. для достижения плотности хранения 10 Гигабит (1010 бит) на квадратный дюйм отдельный бит должен занимать место длиной 70 нм и шириной 1 мкм. Толщина пленки должна составлять около 30 нм. Существующие магнитные устройства хранения информации, такие как жесткие диски, основаны на крошечных кристаллах сплава хрома и кобальта.

Одна из сложностей, возникающих при размерах бита менее 10 нм, состоит в том, что вектор намагниченности может поменять направление под действием тепловых флуктуаций, по сути, стирая память. Одно из решений этой проблемы состоит в использовании наноразмерных зерен с большими значениями намагниченности насыщения, и, следовательно, с более сильным взаимодействием между зернами.

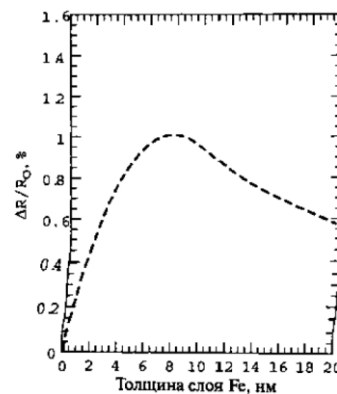
Компания IBM получила магнитные **нанозерна FePt размером 3 нм с намного большим значением намагниченности**. Такой размер магнитных наночастиц может привести к плотности записи в 150 Гигабайт на квадратный дюйм, то есть примерно в 10 раз плотнее, чем в ныне существующих коммерчески доступных носителях.

## Магнитосопротивление

Магнитосопротивлением называется эффект, сводящийся к изменению электрической проводимости материала при помещении его в магнитное поле. Это явление объясняется тем, что электроны проводимости в магнитном поле должны двигаться по спиральным траекториям. Эффект становится заметным только в достаточно сильных полях.

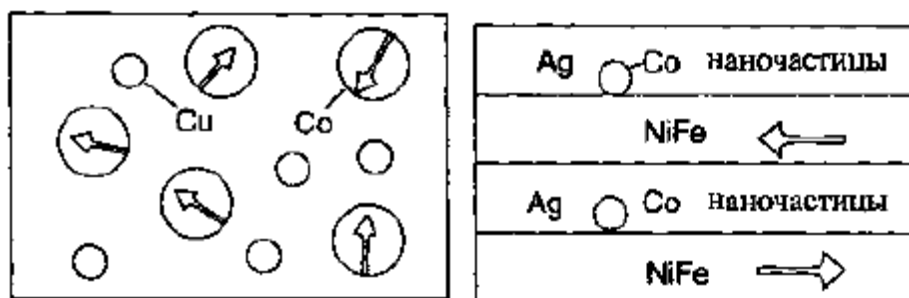
Гигантское магнитосопротивление наблюдается в материалах, искусственно созданных путем осаждения на подложку чередующихся слоев ферромагнитного и неферромагнитного металлов нанометровой толщины. Например в материале из чередующихся слоев кобальта и меди. Величина изменения сопротивления  $\Delta R$  зависит от толщины слоев и у железа, например, достигает максимума при толщине 7 нм.

Эффект магнитосопротивления в слоистых материалах служит чувствительным детектором постоянного магнитного поля и является основой для создания новых высокочувствительных считывающих головок магнитных дисков.





Материалы, состоящие из однодоменных ферромагнитных наночастиц со случайно ориентированным вектором намагниченности, находящихся в немагнитной матрице, также обладают гигантским магнитосопротивлением.



### Ферромагнитные жидкости.

Ферромагнитные жидкости - это колоиды, обычно состоящие из 10-нанометровых магнитных частиц, покрытых поверхностно-активным веществом для предотвращения их агрегации и взвешенных в керосине или трансформаторном масле.

Суспензии магнитных частиц в жидкостях используются в **магнитных вакуумных затворах**. Помещение такой суспензии в постоянное магнитное поле приводит к ее загущению до твердого состояния, так что в намагниченном состоянии этот материал жидкостью не является. Нанометровый масштаб размеров частиц является необходимым условием для существования ферромагнитной жидкости.

Когда линейно поляризованный свет падает на пленку ферромагнитной жидкости, находящуюся в магнитном поле, он выходит с другой стороны пленки эллиптически поляризованным. Это называют эффектом Коттона-Мутона. Эффект может быть положен в основу оптических переключателей (в которых интенсивность пропускаемого света меняется посредством изменения магнитного поля), а также с помощью ферромагнитной жидкости можно также создать настраиваемые магнитным полем дифракционные решетки.

Полагают, что в носу форели существуют клетки, содержащие суспензии наночастиц магнетита. Когда рыба меняет свою ориентацию по отношению к магнитному полю Земли, направление намагниченности ферромагнитной жидкости в клетках меняется. Это изменение обрабатывается мозгом форели для получения информации о ее ориентации.

## **Басня:**

Шел рыцарь по пустыне. Долгим был его путь. По пути он потерял коня, шлем и доспехи. Остался только меч. Рыцарь был голоден, и его мучила жажда. Вдруг вдалеке он увидел озеро. Собрал он все оставшиеся силы и пошел к воде.

Но у самого озера сидел трехглавый дракон. Рыцарь выхватил меч и из последних сил начал сражаться с чудовищем. Сутки бился, вторые бился. Две головы дракона отрубил. На третьи сутки дракон упал без сил. Рядом упал обессиленный рыцарь, не в силах уже более стоять на ногах и держать меч.

И тогда из последних сил дракон спросил:

– Рыцарь, а ты чего хотел-то?

– Воды попить.

– Ну так и пил бы...