

Лекция 25. Наноматериалы: классификация, методы исследования и свойства

- 1. Понятие о наноструктурных материалах*
- 2. Классификация наноструктурных материалов*
- 3. Методы исследования наноматериалов*
- 4. Квантовые размерные эффекты в наноматериалах: квантовое ограничение; квантовый транспорт и квантовая интерференция; туннелирование*
- 5. Зависимость физических свойств от размеров структуры; особенности проявления размерных эффектов в 3D-, 2D-, 1D- и 0D-наноструктурах*
- 6. Практическое применение наноматериалов*

Под наноструктурными (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нанофазными, нановолокнистыми и т.д.) материалами понимают материалы, в которых размеры основных структурных элементов (кристаллитов, волокон, слоёв, пор) не превышают 100 нм, по крайней мере, в одном направлении. Объекты, размер которых составляет 0,1 нм (порядок размеров отдельных атомов) ÷ 100 нм (порядок размеров крупных молекул), являются предметом изучения для нанотехнологии, бурно развивающейся в последние несколько десятков лет.

Наноразмерные материалы практически бездефектны, и поэтому сильно отличаются по свойствам от соответствующих макроматериалов. Так, в книге Дж. Гордона «Почему мы не проваливаемся сквозь пол» (М.: Мир, 1971. – 272 с.) отмечается практически близкая к теоретической механическая прочность на растяжение нитевидных кристаллов – усов, вне зависимости от химической природы кристалла и метода его выращивания.

Уникальные свойства наноструктурных материалов (наноматериалов) обуславливают поиск сфер их практического применения. Поэтому разработка и исследование наноматериалов является актуальной проблемой современного материаловедения и технологий.

Научные исследования нанообъектов были начаты ещё в 1856 – 1857 гг. М. Фарадеем – при исследовании свойств коллоидных растворов высокодисперсного золота и тонких плёнок он заметил, что их цвет изменяется при изменении размеров его частиц.

Исследования в области наноматериалов и использования их в практических целях впервые были осуществлены в СССР в атомном проекте в 1940-х годах при создании атомной бомбы. За эту работу в 1957 году И.Д. Морохов с сотрудниками получили Ленинскую премию. Тогда эти материалы получили название «ультрадисперсные материалы».

В 1950 году в лекции лауреата Нобелевской премии Р. Фейнмана «Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики» внимание было

акцентировано на важности работ в области сжатия информации, создания миниатюрных компьютеров, дизайна материалов и устройств методами молекулярной архитектуры с учётом особенностей биологических объектов. При этом большие надежды возлагались на химический синтез, отмечалось отсутствие запрета, налагаемого законами физики на конструирование материалов на атомно-молекулярном уровне. Термин «нанотехнология» впервые был использован в 1974 году японским учёным К. Танигучи при обсуждении проблем обработки хрупких материалов.

Некоторые идеи Р. Фейнмана были развиты американским учёным Э. Дрекслером, который в книге «Машины созидания: приход эры нанотехнологии», основываясь на биологических моделях, ввёл представление о робототехнических машинах. В противовес традиционному технологическому подходу «сверху – вниз» (типичный пример – измельчение) применительно к миниатюризации интегральных схем Э. Дрекслер обратил внимание на стратегию «снизу – вверх», то есть на возможность атомной и молекулярной сборки. Реальность идеи атомной архитектуры была подтверждена в 1990 году, когда аббревиатура компании IBM была сложена из 35 атомов ксенона на грани никелинового кристалла.

Одновременно развивались и концепции наноматериалов. В 1981 году Г. Глейтером, который ввёл термины «наноструктурные», «нанофазные», «нанокомпозитные», была сформулирована концепция, относящаяся к металлическим наноматериалам. В соответствии с этой концепцией главное значение имеют поверхности раздела (границы зёрен) – как фактор, посредством которого можно существенно изменить свойства твёрдых тел в результате модификации структуры и электронного строения, а также легирования химическими элементами независимо от размеров их атомов и типа химической связи.

Широкий интерес к изучению нанообъектов в XX – XXI вв. обусловлен, по крайней мере, тремя обстоятельствами:

- методами нанотехнологии можно получить принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превосходящими достигнутый к настоящему времени их уровень, что важно для многих отраслей техники, медицины, биотехнологии, охраны окружающей среды, обороны и т.д.;

- нанотехнология – междисциплинарное направление, в котором сотрудничают специалисты в области физики, химии, материаловедения, медицины, биологии, технологии, наук о Земле, компьютерной техники, социологии и др.;

- при решении проблем нанотехнологии было выявлено много пробелов – как в фундаментальных, так и в технологических знаниях, что способствовало концентрации внимания учёных этих пробелах.

Приоритетными направлениями нанотехнологии являются:

- молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов;

- нанопроцессы с низким уровнем энергопотребления и существенно более высокой производительностью;
- небольшие по размеру запоминающие устройства с огромным (мультитерабитным) объемом памяти;
- новые лекарственные препараты и методы их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и адресной их доставки);
- новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.

Различают несколько разновидностей наноматериалов: консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры. Это разделение весьма условно, и существуют гибридные металлополимерные и биополимерные наноконкомпозиты. К классу наноматериалов относят как новые (например, трубчатые), так и довольно давно известные объекты (например, катализаторы и пористые нанообъекты).

В 1985 году была синтезирована новая аллотропная форма углерода – кластеры C_{60} и C_{70} , названные фуллеренами, – за эти работы Нобелевская премия по физике была присуждена Н. Крото, Р. Керлу и Р. Смолли. В 1991 году японский учёный С. Ишима обнаружил углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита. Фуллерены и тубулярные наноструктуры стали предметом пристального изучения.

Наночастицы – это малоразмерные твёрдые вещества, геометрический размер которых составляет от десятых долей до 100 нм. Нанопорошок отличается от наночастиц тем, что частицы в нём не изолированы друг от друга, а соприкасаются. При уменьшении размеров наночастиц образуются кластеры, содержащие от десяти до нескольких (2 – 10) тысяч атомов. Для кластеров, в отличие от кристаллических частиц, характерно отсутствие трансляционной симметрии.

В наибольшей степени систематизирована к настоящему времени научная информация о консолидированных наноматериалах.

Свойства наноматериалов во многом определяются их структурой. В соответствии с классификацией Г. Глейтера, по химическому составу и распределению фаз различают однофазные, статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные наноматериалы. По форме различают три типа наноматериалов: с пластинчатой, столбчатой и содержащей равноосные включения структурой. Реальное разнообразие структур наноматериалов может быть более широким, так как возможны смешанные варианты, наличие трубчатых и луковичных структур, пористости, полимерных составляющих и т.д. Наиболее распространены одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры (последние в большинстве случаев характерны для плёнок).

Размеры структурных составляющих наноматериалов обычно определяют электронно-микроскопическими методами. Размеры структурных элементов и распределение наночастиц по размерам изучают также с использованием рентгеноструктурного анализа. По характеру распределения наночастиц по размерам делают заключение о механизме их роста: нормальное распределение соответствует росту частиц вследствие присоединения отдельных атомов (конденсационный механизм), при логарифмически-нормальном распределении превалирует коалесцентный механизм, при котором рост частиц осуществляется вследствие их объединения.

В отдельных случаях для исследования наноматериалов применяют:

- рамановскую спектроскопию (в частности, по спектрам комбинационного рассеяния определяют диаметр графитовых нанотрубок);
- мёссбауэровскую спектроскопию (например, определяют размеры кластеров железа по интенсивности спектральных линий);
- рентгеновскую абсорбционную спектроскопию (для расчёта координационных чисел по экспериментальным кривым радиального распределения атомов);
- малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов (для оценки распределения наночастиц и нанопор по размерам);
- измеряют объём сорбированных газов (для определения эффективного диаметра открытых нанопор и наночастиц) и др.

Для изучения топологии поверхности плёнок и изломов рекомендуется использовать сканирующий электронный и атомно-силовой микроскоп.

Изучением взаимосвязи между свойствами материалов и размерами их характерных структурных элементов уже давно занимаются физики, химики, биологи, материаловеды. Ещё в 1881 году У. Томсоном (лордом Кельвином) была предложена формула для описания зависимости давления насыщенного пара жидкости от радиуса кривизны капли. В начале XX века Дж. Дж. Томсон в теоретической работе предложил формулу для описания экспериментально наблюдаемой зависимости электрического сопротивления металлических тонких пленок от длины свободного пробега электронов:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{2}k \left[\ln(k^{-1}) + \frac{3}{2} \right],$$

где ρ_0 – удельное электрическое сопротивление компактного крупнокристаллического образца, ρ – удельное электрическое сопротивление изучаемого образца, $k = \delta/l$, δ – толщина плёнки, l – длина свободного пробега электронов, $k \leq 1$. Тот факт, что удельное электрическое сопротивление плёнок значительно превышает удельное электрическое сопротивление крупнокристаллических образцов, был связан с ограничением длины свободного пробега размером образца.

Основные особенности влияния размерных эффектов в наноматериалах таковы:

- с уменьшением размера зерна ¹ в наноматериалах значительно увеличивается значение поверхностей раздела;

- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических материалов; разнообразие поверхностей раздела в наноккомпозитах, объединяющих неорганические и органические компоненты или органические и биологические компоненты и т.д., также очень значительно;

- размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса и др.);

- размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, когда размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля.

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

Квантовые размерные эффекты оказывают влияние на электронные свойства наноматериалов, когда размер области локализации свободных зарядов соизмерим с длиной волны де Бройля $\lambda_A \sim h/\sqrt{2m^*E}$, где m^* – эффективная масса электронов, E – энергия носителей, h – постоянная Планка.

Эффективная масса электронов в металлах близка к массе свободных электронов m , а их кинетическая энергия порядка нескольких электрон-вольт, поэтому длина волны де Бройля равна (0,1 ÷ 1,0) нм, и влияние размера зёрен нанометаллов на их электронные свойства может проявляться только для очень малых кристаллитов или в очень тонких плёнках. Значения эффективной массы электронов в полуметаллах и полупроводниках (особенно узкозонных) и кинетической энергии малы ($m^* \sim 0,01m$; $E \sim 0,1$ эВ). Поэтому длина волны де Бройля для электронов порядка 100 нм и размерные эффекты в этих наноматериалах могут быть экспериментально обнаружены.

Квантовые эффекты проявляются и при достижении размеров, сравнимых с размерами других квазичастиц ².

¹ **Зерно** (иногда употребляется термин *кристаллит*) — минимальный объём кристалла, окруженный высокодефектными высокоугловыми границами, в поликристаллическом материале.

² **Квазичастица** — квант коллективного колебания или возмущения многочастичной системы, обладающий определённой энергией и, как правило, импульсом (например, фонон).

В молекулярных и ван-дер-ваальсовых кристаллах энергия связи и энергия взаимодействия между ближайшими частицами-соседями невелика, и электронные свойства слабо зависят от размера частиц.

Поведение подвижных носителей заряда в наноструктурах определяют три группы фундаментальных явлений: *квантовое ограничение, баллистический транспорт и квантовая интерференция*, а также *туннелирование*. Все эти эффекты по своей природе являются типично квантовыми явлениями.

Квантовое ограничение возникает, когда свободное движение электронов в одном из направлений оказывается ограниченным потенциальными барьерами, свойственными наноструктуре, внутри которой находятся электроны. Наличие ограничения обуславливает изменение спектра разрешённых энергетических состояний и влияет на перенос носителей заряда через наноструктуры. Транспорт носителей заряда может осуществляться как параллельно, так и перпендикулярно потенциальным барьерам. При движении носителей вдоль потенциальных барьеров преобладающими эффектами оказываются баллистический транспорт и квантовая интерференция³.

Свободный электрон, движущийся в трехмерной среде (3D), имеет кинетическую энергию $E = \frac{|\vec{P}|^2}{2m^*}$, где \vec{P} – импульс, m^* – эффективная масса электрона. Используя волновой вектор \vec{k} , кинетическую энергию электрона можно представить в виде $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. При этом плотность электронных состояний⁴ является непрерывной функцией энергии:

$$N_{3D}(E) = \frac{m^* \sqrt{2m^* E}}{\pi^2 \hbar^3}.$$

В низкоразмерной структуре свободное движение электрона ограничено по крайней мере в одном направлении (например, в направлении оси X). В данном направлении потенциальная энергия электрона может быть представлена в виде бесконечно глубокой потенциальной ямы, заключенной в интервале $0 < x < a$, внутри которой потенциальная энергия равна нулю, а за её пределами – бесконечно велика. При этом разрешенные значения

³ Борисенко В.Е. Нанoeлектроника – основа информационных систем XXI века // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 5. – С. 100 – 104.

Борисенко, В. Е. Нанoeлектроника: учебное пособие / В.Е. Борисенко, А. И. Воробьева, Е. А. Уткина. – М.: издательство «Бином». Лаборатория знаний, 2011. – 224 с. (Серия: Нанотехнология)

⁴ **Плотность состояний** – число возможных физически неэквивалентных состояний с определенной энергией в малом интервале энергий, отнесенное к ширине этого интервала. Является важным параметром в статистической физике и физике твёрдого тела. Термин может применяться к фотонам, электронам, квазичастицам в твёрдом теле и т. п.

модуля волнового вектора равны $k = \frac{n\pi}{a}$, и спектр разрешенных значений энергии электрона в области потенциальной ямы дискретен:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* a^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (25.5)$$

Минимальное значение энергии электрона в потенциальной яме положительно и отлично от нуля:

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2}.$$

Ограничение движения электронов (дырок) в низкоразмерной структуре, обуславливающее (в силу их квантово-волновой природы) отличие от нуля минимальной энергии и дискретность спектра разрешенных значений энергии, называют квантовым ограничением.

В твердых телах квантовое ограничение может быть реализовано в трех пространственных направлениях. Количество направлений, в которых эффект квантового ограничения отсутствует, используется в качестве критерия для классификации элементарных низкоразмерных структур по трём группам: квантовые плёнки, квантовые шнуры и квантовые точки. Схематически они представлены на рисунке 25.1.

Квантовые плёнки представляют собой двумерные (2D) структуры, в которых квантовое ограничение существует только в одном направлении – перпендикулярно плёнке (направление Z на рисунке 25.1). Их энергия складывается из квантованных значений, определяемых эффектом квантового ограничения вдоль оси Z (в соответствии с толщиной пленки l_z) и непрерывных составляющих в направлении осей X и Y:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* l_z^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*}. \quad (25.7)$$

В k -пространстве энергетическая диаграмма квантовой пленки представляет собой семейство параболических зон, которые, перекрываясь, образуют подзоны. Минимальная энергия электрона в n -ой подзоне, определяется по формуле (25.5). Электрон с такой энергией неподвижен в плоскости пленки.

Зависимость плотности электронных состояний в квантовой пленке имеет ступенчатый вид (вместо параболической зависимости, характерной для трехмерных структур):

$$N_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 l_z} \sum_i \Theta(E - E_i), \quad i = 1, 2, \dots, \quad (25.8)$$

где $\Theta(E - E_i)$ – ступенчатая функция.

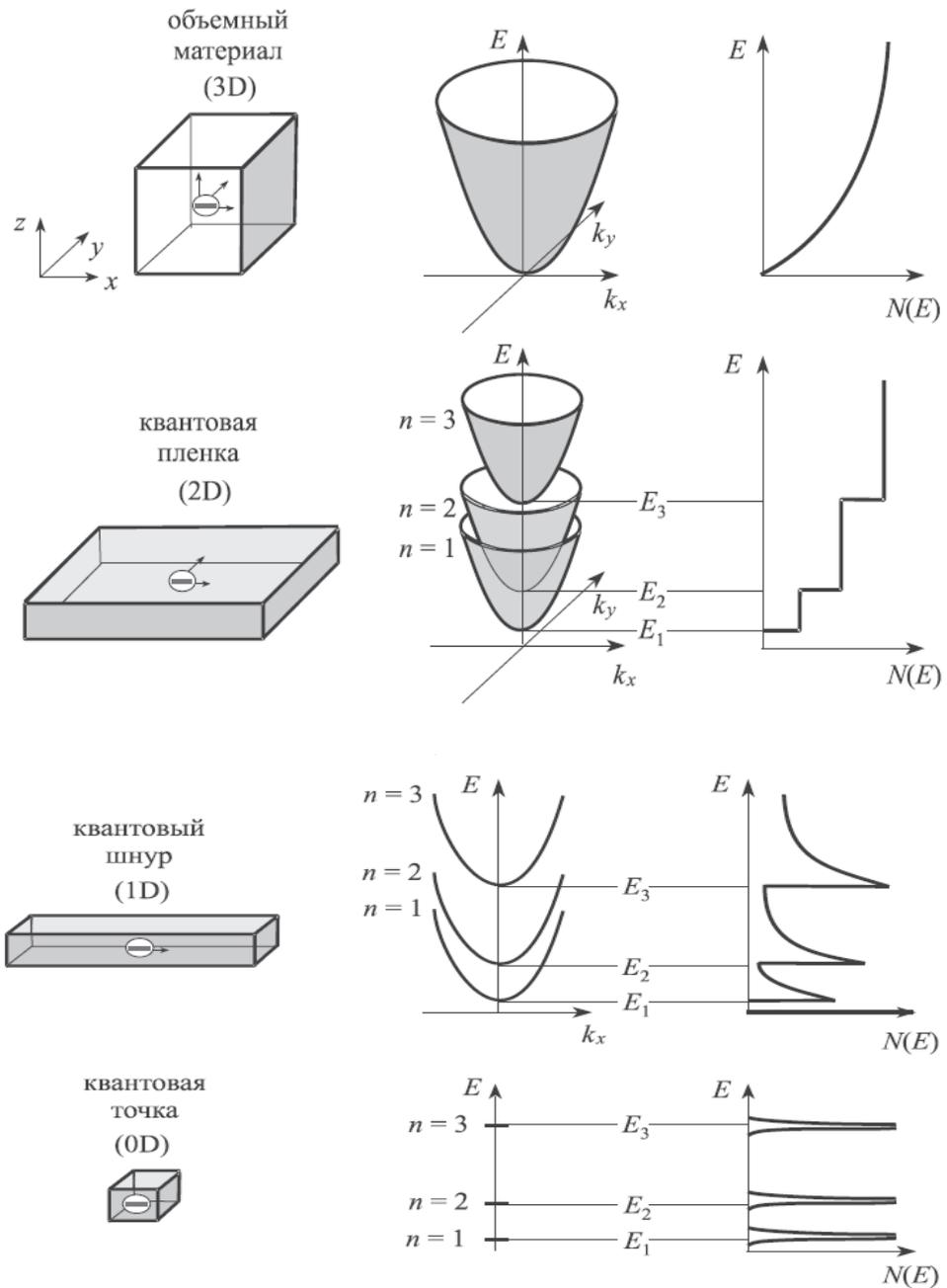


Рисунок 25.1 – Элементарные низкоразмерные структуры, их энергетические диаграммы и плотности состояний $N(E)$ в сравнении с трехмерной структурой

Электроны в квантовых двумерных пленках обычно называют двумерным электронным газом.

Квантовые шнуры⁵ – это одномерные (1D) структуры. В отличие от квантовых пленок, они имеют два нанометровых размера, в направлении которых реализуется эффект пространственного ограничения. Носители заряда могут свободно двигаться только в одном направлении – вдоль оси

⁵ В русскоязычной научной и учебной литературе квантовые шнуры называют также квантовыми проволоками, квантовыми нитями, квантовыми проводниками (английский термин *quantum wires*).

шнура. Таким образом, вклад в энергию носителя вносят кинетическая составляющая вдоль одного направления и квантованные значения энергии, соответствующие двум другим направлениям:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_1^2}{2m^* l_y^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n_2^2}{2m^* l_z^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}, \quad n_1 = 1, 2, \dots; \quad n_2 = 1, 2, \dots \quad (25.9)$$

Для каждой пары дискретных уровней в направлениях квантового ограничения плотность электронных состояний в квантовом шнуре пропорциональна $E^{-1/2}$.

Плотность состояний для квантовых шнуров

$$N_{1D}(E) = \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi \hbar l_y l_z} \sum_{i,j} \Theta(E - E_{i,j})^{-1/2}, \quad i, j = 1, 2, \dots \quad (25.10)$$

Квантовые точки – это нуль-мерные (0D) структуры, в которых движение носителей заряда ограничено во всех трёх направлениях. В каждом из этих направлений энергия электрона оказывается квантованной в соответствии с формулой (25.5), а плотность состояний представляет собой набор острых пиков, описываемых δ -функциями:

$$N_{0D}(E) = \frac{2}{l_x l_y l_z} \sum_{i,j,k} \Theta(E - E_{i,j,k})^{-1/2}, \quad i, j, k = 1, 2, \dots \quad (25.11)$$

Из-за сходства энергетических характеристик атомов и квантовых точек последние иногда называют «искусственными атомами». Квантовые точки состоят из относительно небольшого числа атомов. В этом отношении к ним близки атомные кластеры и нанокристаллиты (кристаллиты нанометровых размеров), для которых также характерно квантовое ограничение.

Рассмотренные элементарные низкоразмерные структуры являются в определенном смысле идеализированными объектами. Очевидно, что низкоразмерные структуры, представляющие практический интерес, должны располагаться на какой-либо подложке и иметь контакт с другими структурами и функциональными элементами. Более того, для применения в приборах необходимо комбинировать элементарные структуры разного вида. Несмотря на проявление в комбинированных структурах новых квантово-механических эффектов определяющее значение в них имеет квантовое ограничение.

Особенности транспорта носителей заряда в твердых телах во многом определяются их рассеянием при движении из одной области в другую. Сталкиваясь с другим электроном или рассеиваясь на колебаниях решетки, дефектах или границе раздела, электрон изменяет свое состояние. Среднее расстояние, которое проходит электрон между двумя последовательными актами рассеяния, называют средней длиной свободного пробега.

В макроскопических системах средняя длина свободного пробега всегда меньше размера этих систем. При определенных условиях ⁶ для описания транспорта носителей заряда в макроскопических системах можно применять кинетическое уравнение Больцмана ⁷.

В наносистемах условия для транспорта носителей заряда существенно отличаются от соответствующих условий в макросистемах. В структурах, размер которых меньше длины свободного пробега носителей заряда, их перенос происходит без рассеяния. Такой перенос называют *баллистическим транспортом*. Основные эффекты, относящиеся к баллистическому транспорту, определяются соотношением между размерами структуры, в которой имеет место перенос носителей заряда, и длинами свободного пробега.

Когда электронная система вырождена ⁸ при низкой температуре, средняя длина свободного пробега при упругом рассеянии определяется через скорость Ферми $v_F = \sqrt{2\varepsilon_F/m^*}$ и время рассеяния $\tau_{sc} = Dd/v_F^2$:

$$l_e = v_F \tau_{sc},$$

где ε_F – энергия Ферми, D – коэффициент диффузии носителей, d – мерность структуры.

Средняя длина свободного пробега электрона при неупругом рассеянии – это расстояние, на котором волновая функция (электронная волна) изменяет свою фазу вследствие неупругого рассеяния. Она равна $l_{in} = v_F \tau_\varphi$, где τ_φ – время релаксации фазы (или энергии). Неупругое рассеяние носителей характеризует также длина фазовой когерентности $l_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$ – это расстояние, на котором функция состояния сохраняет свою фазу. Длина фазовой когерентности меньше чем средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии. Оба эти параметра важны при анализе условий интерференции волновых функций. В твердых телах средняя длина

⁶ Уравнение Больцмана получено для макроскопических систем при следующих допущениях:

- процессы рассеяния носителей заряда локальны, то есть имеют место в определенных точках пространства;
- рассеяние происходит непрерывно во времени;
- и рассеяние, и поля, инициирующие движение носителей заряда, настолько слабые, что вызванные ими отклонения электронной системы от равновесия можно рассматривать независимо друг от друга;
- масштаб времени для наблюдения за системой выбран таким образом, что регистрируются только те события, которые происходят за времена, превышающие среднее время между двумя последовательными актами рассеяния.

⁷ Уравнение Больцмана (кинетическое уравнение Больцмана) — уравнение, описывающее статистическое распределение частиц в газе или жидкости. Является одним из самых важных уравнений физической кинетики (области статистической физики, которая описывает системы, далёкие от термодинамического равновесия, например, в присутствии градиентов температур и электрического поля). Уравнение Больцмана используется для изучения переноса тепла и электрического заряда в жидкостях и газах, и из него выводятся транспортные свойства, такие как электропроводность, эффект Холла, вязкость и теплопроводность.

⁸ Вырожденный электронный газ — система электронов, на свойства которой существенно влияют квантовомеханические эффекты, возникающие вследствие тождественности его частиц. Вырождение наступает в условиях, когда расстояния между частицами газа становятся соизмеримыми с длиной волны де Бройля.

свободного пробега для неупругого рассеяния больше чем для упругого рассеяния. Транспорт носителей заряда в структурах размером больше l_e , но меньше l_{in} происходит «квазибаллистически», то есть со слабым рассеянием.

Важной характеристикой наноструктур является длина волны Ферми $\lambda_F = 2\pi/k_F$, где k_F – модуль волнового вектора Ферми. При $T = 0$ К электроны находятся в состояниях, для которых $|\vec{k}| \leq k_F$, что эквивалентно электронным волнам с $\lambda > \lambda_F$.

Сравнивая размер наноструктуры со средней длиной свободного пробега электронов и с длиной волны Ферми, которые являются характерными для материала, из которого изготовлена наноструктура, можно предсказать основные особенности движения носителей заряда в этой наноструктуре. Например, в металлах при низких температурах средняя длина свободного пробега не превышает 10 нм, что меньше или порядка характерного размера наноструктуры. По этой причине баллистический транспорт носителей в металлических наноструктурах трудно реализуем. Длина волны Ферми в них также мала и обычно составляет (0,1 ÷ 0,2) нм. Поэтому квантование энергетических уровней в металлах не является существенным фактором (за исключением очень низких температур, когда расстояние между двумя соседними энергетическими уровнями становится сравнимой с тепловой энергией $k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана), и энергетический спектр металлических квантовых точек определяется преимущественно кулоновским взаимодействием.

Транспорт носителей заряда в полупроводниках характеризуется большой, до нескольких микрометров, средней длиной свободного пробега электронов. При комнатной температуре средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии достигает (50 ÷ 100) нм в кремнии и около 120 нм в *GaAs*. Очевидно, что в полупроводниках баллистический транспорт носителей легко реализуется. Длина волны Ферми в полупроводниках достигает (30 ÷ 50) нм. Когда размер структуры сравним по порядку величины с этими длинами, квантование энергии вследствие квантового ограничения становится существенным фактором, определяющим её свойства и транспорт носителей заряда.

Идеальный баллистический транспорт заряда в наноструктурах характеризуется *универсальной баллистической проводимостью*, которая не зависит от типа материала и выражается через фундаментальные постоянные: $\sigma = e^2/h$. Эту величину равную 38,740 мкСм называют квантовой единицей проводимости (или квантом проводимости). Соответствующее сопротивление равно h/e^2 (квант сопротивления). Если в передающем квантовом шнуре ниже уровня Ферми имеется N разрешенных квантовых состояний, то идеальная проводимость такого N -модового шнура определяется по формуле $\sigma = N(2e^2/h)$. Таким образом, проводимость канала с несколькими передающими модами квантуется в единицах $2e^2/h$. Это реализуется в квантовых точечных контактах.

Термин туннелирование означает перенос частицы через область, ограниченную потенциальным барьером, высота которого больше энергии данной частицы (или проникновение в данную область). Такой эффект, невозможный в классической механике, имеет место для квантовых частиц, которым свойственен корпускулярно-волновой дуализм. Волновые свойства частиц обуславливают и другой эффект, невозможный в классической механике, – надбарьерное отражение.

Максимум коэффициента прохождения частицей ступенчатого барьера ($D = 1$) достигается, если энергия частицы

$$E = U_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

При других энергиях происходит частичное отражение частиц, падающих на барьер. При этом отражение возможно и для частиц, энергия которых больше высоты потенциального барьера. Этим квантовая частица отличается от классической.

Туннелирование электронов – общее свойство для всех твёрдотельных структур. В низкоразмерных структурах это явление имеет особенности, отличающие его от эффектов, проявляющихся в объёмных структурах. Одна из таких особенностей связана с дискретностью переносимого электронами заряда и обнаруживается в явлении, названном *одноэлектронным туннелированием*. Другая особенность, которая обусловлена квантовым ограничением, определяется дискретностью энергетических состояний носителей заряда в полупроводниковых наноструктурах с «квантовыми колодцами». Туннельный перенос носителей заряда через потенциальный барьер *с определённого уровня* в эмиттирующей области *на энергетически эквивалентный ему уровень* в квантовом колодце происходит с сохранением импульса и энергии электрона. Такое совпадение уровней обуславливает увеличение туннельного тока, известное как *резонансное туннелирование*. Более того, в наноструктурах, содержащих магнитные и немагнитные материалы, определённая спиновая поляризация обуславливает дополнительные эффекты. Все эти явления широко применяются в приборах квантовой электроники.

Для макроскопических кристаллов характерна квадратичная зависимость плотности электронных состояний $N(E)$ от энергии. Как показано при анализе решений уравнения Шрёдингера, полученных с учётом соответствующих граничных условий, уменьшение областей локализации электронов вплоть до λ_B в одном, двух или трёх направлениях сопровождается изменением зависимостей $N(E)$.

Двух-, одно- и нульмерные структуры называют соответственно *квантовыми ямами*, *квантовыми проволоками* и *квантовыми точками*. В пределах двух- и одмерных структур свободное движение носителей заряда является двумерным и одномерным соответственно. В квантовых точках спектр энергий «квантуется» в трёх измерениях и представляет собой, как и

для одиночных атомов, набор дискретных уровней, разделённых зонами запрещенных состояний. Размеры квантовых точек обычно составляют от 4 до 20 нм в зависимости от интервала между электронными уровнями и эффективной массы электрона. Полупроводниковые структуры с квантовыми точками (типа наностроек на основе *InAs* в слоистой матрице *GaAs*) благодаря их уникальным физическим свойствам имеют большое значение в развитии современной электроники и находят многочисленные практические приложения.

Переход от крупнокристаллических полупроводников к наноструктурам сопровождается увеличением ширины запрещённой зоны: нижний разрешённый уровень в зоне проводимости повышается, а верхний энергетический уровень в валентной зоне понижается. Например, для крупнозернистого кадмия ширина запрещённой зоны равна 1,8 эВ, а для наночастиц размером 3,0 – 3,5 и 1,0 – 1,2 нм она увеличивается соответственно до 2,3 и 3,0 эВ. По этой причине изменяются оптические и иные свойства. Так, полоса поглощения *CdSe* с уменьшением размера кристалла смещается в область больших энергий в соответствии с зависимостью $E \sim 1/R$, полученной при теоретических оценках. С уменьшением размера кристаллитов спектр люминесценции смещается в коротковолновую область (голубой сдвиг) – как для изолированных наночастиц, так и для консолидированных наноматериалов.

Таким образом, используя отмеченные размерные эффекты, можно модифицировать свойства наноматериалов по отношению к свойствам крупнокристаллических полупроводников.

Электронное строение вещества при уменьшении размера зёрен может изменяться также вследствие увеличения доли атомов, расположенных на поверхностях раздела. Так, в спектрах комбинационного рассеяния и в спектрах катодной люминесценции наноалмаза кроме полос, характерных для алмазного монокристалла, зафиксированы также полосы, соответствующие гибричному состоянию, характерные для графита. Заметим, что наличие графитовой составляющей в нанокристаллах алмаза может быть результатом частичной графитизации его в процессе синтеза и хранения.

Для углеродных и других трубчатых структур выявлены многообразные связи между особенностями их структуры и электронным строением. Зигзагообразные однослойные углеродные трубки обладают металлической проводимостью; спиралевидные (киральные) трубки – полупроводники, при этом ширина запрещённой зоны зависит от радиуса трубок – для узкощелевых полупроводников $\Delta E_g \sim R^{-2}$, для широкощелевых $\Delta E_g \sim R^{-1}$.

Воздействуя внешним электрическим полем на наноматериалы, состоящие из кристаллитов с различным типом проводимости (полупроводниковые электронные, полупроводниковые дырочные,

металлические), можно изменять величину их заряда (появляется избыточный заряд), взаимную растворимость, физико-химические свойства систем.

Для наноматериалов характерны:

- обилие поверхностей раздела и, следовательно, избыточной поверхностной энергии;
- наличие в структуре неравновесных фаз, пересыщенных твёрдых растворов, пограничных сегрегаций, пор и межзёренных несплошностей;
- избыточная концентрация дефектов кристаллической решётки;
- наличие остаточных напряжений, связанных с условиями формирования наноматериала.

Эти факторы относят к основным причинам, в силу которых подавляющее число наноматериалов неравновесны.

При исследовании консолидированных нанокристаллических образцов платины экспериментально установлено, что выделение энергии (изменение энтальпии) наноматериалом при его нагреве происходит в два этапа: сначала (до температуры 200 °С) оно связано с релаксационными процессами на границах кристаллитов и происходит без их роста; а затем (при $T > 200$ °С) сопровождается увеличением размеров кристаллитов. Изменения энергии, обусловленные изменением энтропии при обычных температурах невелики, и основной вклад в избыточную поверхностную энергию кристаллической платины вносит энтальпия поверхностей раздела.

Значения поверхностного натяжения для границе зёрен для наноматериалов почти не отличаются от поверхностного натяжения на границе зёрен обычных металлов и сплавов ($\sigma_s \sim (0,3 - 1,5) \text{ Дж/м}^2$), но они несколько меньше у наноматериалов, полученных методом контролируемой кристаллизации (таблица 25.1).

Таблица 25.1 – Поверхностное натяжение σ_s на границах зёрен некоторых наноматериалов, оцененное на основе калориметрических данных

Объект	Метод изучения	L , нм	σ_s , Дж/м ²
TiO ₂	Рекристаллизация	34 – 76	1,28 – 1,75
Pt		8 – 50	1,00 – 1,10
Cu		40 – 300	0,72
Ni - P	Кристаллизация	6,5 – 60	0,16 – 0,47
Se		9 – 22	0,27 – 0,32

Оценивая термодинамические свойства частиц, можно заметить, что традиционные понятия о поверхностной энергии применимы для частиц, размеры которых более 10 нм. Если диаметр частиц менее 1 нм, то практически вся частица может приобретать свойства поверхностного слоя, и при изучении таких систем требуется особый подход. Область (1 ÷ 10) нм является переходной, и в каждом отдельном случае требуется отдельное

обсуждение. Принимая во внимание возможную потерю трансляционной симметрии кристаллитами, размеры которых минимальны, приведённые выше соображения можно применять и для анализа термодинамических свойств консолидированных наноматериалов.

Не вполне ясной представляется в настоящее время и ситуация, сложившаяся в объяснении термодинамических свойств изолированных наночастиц.

При рассмотрении термодинамики малых объектов привлекли внимание следующие особенности ⁹:

- соотношение, связывающее парциальные термодинамические величины компонентов сплава, для нанобъектов может не выполняться, так как у них имеется дополнительная степень свободы, обусловленная наличием тождественных и независимых малых частиц (систем);

- для наноматериалов характерны значительные флуктуации термодинамических параметров; они могут быть соизмеримы со средними значениями оцениваемых термодинамических величин. Свойства наноматериалов существенно отличаются от свойств обычных материалов. В частности, при комнатной температуре разность удельных теплоёмкостей нанобразца и обычного материала может достигать 20 %.

В таблице 25.2 приведены максимальные значения изменения энтальпии ΔH , рассчитанные теоретически для образцов с различными размерами кристаллитов с учётом предположений о значениях плотности ($7,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), поверхностного натяжения ($0,1 \text{ Дж/м}^2$), ширины границы (1 нм) в условиях рекристаллизационного отжига. Анализируя представленную в таблице информацию, видим, что тепловой эффект для наноматериалов по сравнению с обычными материалами существенен. Поэтому для исследования процессов рекристаллизации может быть использован метод сканирующей дифференциальной калориметрии. Параметр $\Delta H/\Delta t$ для современных калориметров равен приблизительно $0,04 \text{ мДж/с}$.

Таблица 25.2 – Максимальные значения изменения энтальпии ΔH при отжиге

L_0 , нм	Объем приграничных областей, %	Площадь приграничных областей, м^2	ΔH , мДж	$\Delta H/\Delta t$, мДж/с
5	50	3,39	339	3,39
$5 \cdot 10^3$	0,1	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,68	$6,8 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^6$	10^{-4}	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$

⁹ Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. высших учебных заведений. - М.: изд. Центр «Академия», 2005. - 192 с. Информация по ссылке - на с. 52 этой книги.

Матренин, С.В. Наноструктурные материалы в машиностроении: учебное пособие / С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 186 с. Информация по ссылке – на с. 122 – 123.

Избыток свободной энергии в наноматериалах обуславливает наличие в них метастабильных структур, особенно характерное для объектов, полученных в результате механохимического синтеза, а также с использованием плёночных технологий.

Во многих системах зарегистрировано образование твёрдых растворов¹⁰ и соединений. При детальном изучении установлено, что компоненты сплава в значительной мере растворяются друг в друге даже при комнатной температуре, если размеры кристаллитов заключены в диапазоне 2 ÷ 50 нм.

Для ряда псевдобинарных систем обнаружено существенное снижение температуры плавления системы эвтектического состава. Например, для крупнозернистых образцов из материала $TiN - AlN$ эвтектического состава температура плавления $T_E = 2715$ К, а для образцов с размерами зёрен 200, 100, 20 нм – соответственно 2650, 2590 и 2110 К.

Наноструктуры отличаются от объёмных материалов практически всеми свойствами. В таблице 25.3 отмечены наиболее важные изменения в свойствах материалов, имеющие место при уменьшении размеров кристалла.

Таблица 25.3 – Зависимость физических свойств от размеров структуры

Свойства	Отклик материала на уменьшение размера структурного элемента
Фазовые превращения	Понижение температуры фазовых превращений, в том числе температуры плавления
Кинетические	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии, повышение теплоёмкости, снижение теплопроводности
Электрические	Повышение электрического сопротивления, увеличение диэлектрической проницаемости
Магнитные	Увеличение коэрцитивной силы, магнитосопротивления, появление супермагнетизма
Механические	Повышение предела текучести, твёрдости, вязкости, предела разрушения, износостойкости, проявление сверхпластичности при высоких температурах

В заключение заметим, что уже в недалёком будущем развитие нанотехнологий может обусловить заметное развитие базовых отраслей экономики: машиностроения, электроники и оптоэлектроники, информатики, средств связи, энергетики (в том числе атомной), сельского хозяйства, здравоохранения, экологии и других. Прогресс в этих направлениях будет определяться решением двух основных проблем: разработки надёжных способов создания наноматериалов и нанообъектов с требуемыми свойствами и разработки новых и развития существующих методов диагностики с атомным разрешением. Актуально создание эффективных технологических процессов, обеспечивающих получение материалов с нанокристаллической структурой в промышленных масштабах.

¹⁰ Твёрдые растворы — фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке.