

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

## Виды пленочных наноматериалов

К пленочным наноматериалам относятся нанопокрyтия, нанопленки и слоистые пленочные нанокомпозиты на поверхности какого-либо изделия или подложки (рис. 1).



Рис. 1. Классификация пленочных наноматериалов по структуре

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Виды пленочных наноматериалов (по структуре)

- Нанопокрытие – однослойный *рыхлый (островковый, неоднородный)* пленочный наноматериал толщиной до 100 нм на поверхности какого-либо изделия (подложки).
- Нанопленка – однослойный *сплошной нанофазный* материал толщиной до 100 нм на поверхности какого-либо изделия (подложки).
- Композиционное нанопокрытие – *слоистый сплошной* пленочный наноматериал на поверхности какого-либо изделия (подложки), в котором чередующиеся нанослои могут быть выполнены из одного и того же материала (химический состав слоев – одинаков), либо – из различных (химический состав слоев – разный).

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

- **Композиционные нанопокрyтия (рис. 2) состоят из набора чередующихся однородных нанослоев (одинакового (а) и различного (б) химического состава) и набора поверхностей между ними.**

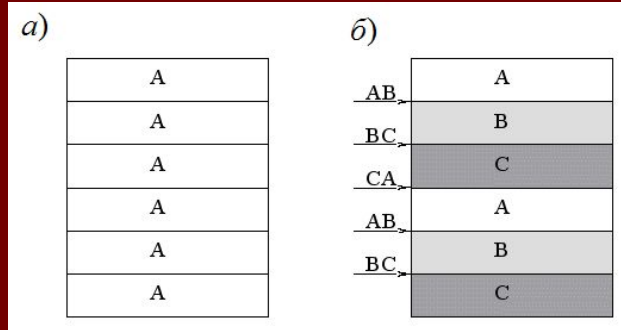


Рис. 2. Схемы слоистых нанокомпозитов:  
А, В, С – обозначения химического состава нанослоев;  
АВ, ВС, СА – обозначения химического состава границ раздела между нанослоями.

**Композиционные ПНК из одного материала** имеют диффузионную природу связи между нанослоями.

**Композиционные ПНК из разных материалов** имеют химическую природу связи между нанослоями (за счет образования химических соединений АВ, ВС, СА).

**Разновидностью композиционных нанопокрyтий являются СВЕРХРЕШЕТКИ.**

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ



Рис. 3. Классификация пленочных наноматериалов по дополнительным признакам

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ (ПНМ)

- **Все виды ПНМ обладают свойствами, которые существенно отличаются от свойств объемного материала.** Это обусловлено большей энергией поверхностных атомов по сравнению с атомами в объеме твердой фазы; их избыточная энергия вызывает искажение структуры приповерхностного слоя, а значит, и большую разупорядоченность материала нанofазы.

**Физико-химические свойства ПНМ** (а значит, и применение ПНМ) определяются:

- **1) структурой ПНМ (кристаллическая или аморфная, когерентная или некогерентная границы раздела между подложкой и пленкой и между чередующимися слоями нанofаз, толщина и дефектность слоя нанofазы);**
- **2) составом ПНМ (выбором материала и размером частиц нанofазы);**
- **3) технологией нанесения ПНМ и подготовки подложки (влияющей на характеристики границы раздела).**

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ (ПНМ)

## ■ 1. Влияние структуры на свойства ПНМ

**Монокристаллические** (широко применяемые в технологии микроэлектроники) и **поликристаллические ПНМ** обладают повышенной пластичностью и твердостью, но пониженной температурой плавления.

**Аморфные ПНМ** (например, плёночное стекло) обладают повышенной гибкостью, прозрачностью и термостойкостью.

**Композиционные (слоистые) ПНМ** могут обладать: сверхтвердостью, повышенной трещиностойкостью и другими особыми и уникальными свойствами.

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ (ПНМ)

## ■ 2. Влияние соответствия параметров решеток подложки и наносимого нанослоя на свойства ПНМ

В случае когерентной границы раздела фаз всегда образуются сплошные эпитаксиальные нанопленки с искаженной структурой и хорошими изолирующими свойствами (даже при малой толщине).

При большом (~ 10 %) отличии параметров (межатомных расстояний решеток) в ПНМ появляются (при определенной толщине) собственная неискаженная структура нанопазы с механическими напряжениями, ухудшающими целевые свойства ПНМ.

## ■ 3. Влияние толщины нанослоя $\delta$ на свойства ПНМ

Уменьшение толщины сплошного нанослоя ( $\delta = 10\text{--}100$  нм) в составе ПНМ обеспечивает улучшение механических свойств (повышается твердость и прочность за счет уменьшения напряжений в нанослое):

$$HV = a + b / \sqrt{\delta}, \text{ ГПа};$$

$$\sigma_{\text{в}} = c + d / \sqrt{\delta}, \text{ МПа},$$

где  $a, b, c, d$  – константы, зависящие от природы материала нанослоя.

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ (ПНМ)

## ■ 4. Влияние размера частиц нанопазы на свойства ПНМ

Уменьшение размера частиц (до 10–20 нм) простых веществ (Ni, Cu, Si) существенно повышает (в 4–6 раз) твердость нанопленок (табл. 1).

Таблица 1

Механические свойства никеля при 25 °С

Вид материала (и размер частиц)		Свойства	
		$\sigma_b$ , МПа	HV, ГПа
Массивный материал (10 мкм)		400	1,4
Нанопленка	(100 нм)	1100	3,0
	(10 нм)	2100	6,5

## ■ 5. Влияние состава материала нанопазы на свойства ПНМ

Замена нано-Ni (10 нм) на нано-BN (14 нм) повышает твердость однослойных нанопленок более чем в 10 раз (для нитрида бора HV составляет 85 ГПа).



# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ (ПНМ)

Разновидностью ПНМ с уникальными свойствами являются сверхрешетки.

- **СВЕРХРЕШЕТКИ** (*crystal superlattice*) – твердые слоистые структуры (получаемые методами эпитаксии), в которых чередующиеся слои отличаются физическими свойствами.

Сверхрешетками могут быть:

- 1) композиционные нанопокрyтия с *периодическим чередованием нанослоев*, которые отличаются физическими свойствами;
- 2) однослойные нанопленки из монокристаллического материала на поверхности подложки из того же материала;
- 3) однослойные нанопленки из монокристаллического материала на поверхности подложки из другого материала с небольшим (не более 10 %) рассогласованием межатомных расстояний однотипных решеток (**ПСЕВДОМОРФНЫЕ СВЕРХРЕШЕТКИ**).

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ (ПНМ)

## СВЕРХРЕШЕТКИ

### 1. Виды сверхрешеток (по составу межфазной границы)

#### ■ 1.1. Гомоэпитаксиальные

(образованы наночастицами одного типа):

$\text{Ni/Ni}$ ,  $\text{Ag/Ag}$ ,  $\text{Si/Si}$ ,  $\text{GaAs/GaAs}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ;

#### ■ 1.2. Гетероэпитаксиальные

(образованы наночастицами разных типов):

$\text{NiAl/Ni}$ ,  $\text{Si/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ge/Si}$ ,  $\text{ZnS/Si}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ .

# ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ (ПНМ)

## 2. Виды сверхрешеток (по свойствам)

- **2.1. Сверхтвердые** (чередующиеся слои отличаются высокой и низкой упругостью, что может обеспечивать повышение **HV в 5–100 раз – до HV >40 ГПа**):



- 2.2. Сверхпрочные** (чередующиеся слои отличаются высокой и низкой прочностью):



- 2.3. Полупроводниковые** (чередующиеся слои сильно отличаются электронными свойствами – шириной запрещенной зоны, что обеспечивает качественные потенциальные барьеры в создаваемой структуре и возможность создания гетеропереходов на их основе, используемых, например в полупроводниковых лазерах):



- 2.4. Оптические** (чередующиеся слои сильно отличаются коэффициентом преломления электромагнитных волн) [фотонные кристаллы].

- 2.5. Магнитные** (чередующиеся слои сильно отличаются магнитными свойствами).

- 2.6. Термоэлектрические** (чередующиеся слои сильно отличаются удельным сопротивлением): **TiN/Ti**

# Технологии получения пленочных наноматериалов

- Нанесение пленочных наноматериалов относится к матричным методам, поскольку тонкие пленки и нанопокрyтия повторяют форму подложки. **Осаждение на подложку производят из паров, плазмы или коллоидного раствора.**
- **Группа физических матричных методов:** термовакуумное напыление, ионно-плазменное напыление, ионно-лучевое напыление, молекулярно-лучевая эпитаксия.
- **Группа химических матричных методов:** погружение подложки в коллоидный раствор (или дисперсию) с медленным вытягиванием подложки и высушиванием, ионное наслаивание, послойное осаждение, спинингование (нанесение на вращающуюся подложку), химическое осаждение из газовой фазы, плазмохимическое напыление.
- **Для получения композиционных нанопокрyтий и сверхрешеток** используют жидкофазные и газофазные технологии эпитаксиального осаждения.

Рассмотрим особенности некоторых технологий.

## Технологии получения пленочных наноматериалов

**Технология химического осаждения из газовой фазы** основана на том, что поток осаждаемых на подложку наночастиц образуется в результате химических реакций в парах жидкости (газе) или их смеси, протекающих при высокой температуре над поверхностью подложки. Условия протекания реакции (температура подложки и газа, тип газа или состав смеси, давление, расход газа и т. д.) подбираются таким образом, что продукты реакции, за исключением осаждаемых наночастиц, не адсорбируются на подложке и откачиваются из реакционной камеры. Температура осаждения может быть в пределах 400–1200 °С, а давление – в диапазоне от атмосферного до 7 Па. Нахождение подложки в потоке реагирующего газа при таких относительно высоких давлениях предопределяет основное преимущество технологии химического осаждения – комфортность нанопокрывтия (т. е. воспроизводимость рельефа поверхности). Основной недостаток технологии химического осаждения – необходимость высокотемпературного нагрева пластин. Высокая температура, необходимая для реализации пиролитических реакций, не позволяет проводить осаждение пленок на ранее осажденные слои или пленочные структуры, если последние могут расплавиться, вступить в химическую реакцию или диффундировать в осаждаемую пленку. Например, невозможно осаждать нанопленку  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на Al.

# Технологии получения пленочных наноматериалов

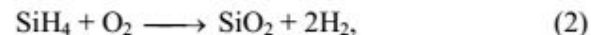
## ■ К технологии ХОГФ

Наиболее часто химическое осаждение из парогазовой фазы используется для нанесения нанопленок Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также нанопленок металлов W, Mo, Ta, Ti.

Нанопленки кремния осаждают путем пиролиза силана при температуре 600–650 °С в реакторах, работающих при пониженном давлении 20–130 Па. Скорость осаждения лежит в интервале 10–20 нм/мин. Протекающая при этом химическая реакция в обобщенном виде выглядит следующим образом:

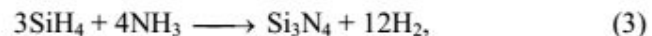


Нанопленки двуокиси кремния формируют за счет реакций между силаном и кислородом при низких температурах (ниже 500 °С), :

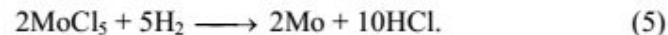


Осаждение может быть осуществлено при атмосферном или пониженном давлении. Основное преимущество реакций силана с кислородом – низкая температура осаждения, что позволяет осаждать нанопленку поверх алюминиевой металлизации. Следовательно, эти пленки могут быть использованы для пассивирующих покрытий на поверхности готовых приборов или для диэлектрической изоляции многослойной алюминиевой металлизации.

Нанопленки нитрида кремния осаждают за счет реакции между силаном и аммиаком при атмосферном давлении и температуре 700–900 °С:



Нанопленки металлов осаждают путем восстановления солей металлов водородом при температуре 500–800 °С:



# 1. Физико-химическая технология синтеза интеркалируемых **НАНОКОМПОЗИТОВ** пропиткой

Одной из наиболее простых и широко применяемых технологий введения различных химических элементов (и их соединений) в матрицу является **технология пропитки пористой матрицы водным раствором вещества-прекурсора с последующей умеренной термообработкой (отжиг при 300–900 °С, 1 ч), в ходе которой в порах (пустотах) матрицы формируется необходимая химическая среда** (металл, оксид металла).

В процессе пропитки водный раствор прекурсора за счет капиллярного эффекта заполняет поры матрицы, а в процессе термообработки происходит термическое разложение прекурсора и полностью удаляется вода. Данная процедура может повторяться многократно (до 30 и более раз) для постепенного заполнения порового пространства матрицы целевым нанопродуктом, например нанопорошком оксида.

В качестве прекурсора используют водные растворы солей (обычно нитраты).

# ПРИМЕРЫ синтеза матрично-пористых нанокompозитов пропиткой

- 1.1. Синтез интеркалируемого нанокompозита: активированный уголь СКМ/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Активированный уголь пропитывали водным раствором нитрата европия, длительно выдерживали (для осуществления ионного обмена между ионно-обменными центрами активированного угля и ионами европия), с последующей сушкой и прокаливанием при  $600^\circ\text{C}$  в атмосфере гелия. В  
*мезопорах СКМ обнаружены кластеры оксида европия размером 80 нм:*



Синтезированный нанокompозит может быть использован в качестве катализатора для получения непредельных одноатомных спиртов из предельных двухатомных или поглотителя нейтронов в реакторах (для защиты от излучения).

Дополнительная пропитка наносистемы раствором  $\text{FeCl}_3$  (до отжига) уменьшает размер кластеров  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  до 20 нм (в мезопорах СКМ) и приводит к появлению кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (в макропорах).



# ПРИМЕРЫ синтеза матрично-пористых наноккомпозитов пропиткой

- 1.2. Синтез интеркалируемого наноккомпозита: активированный уголь медицинский /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Активированный уголь пропитывали водным раствором оксалата железа (0,5 г/л) с последующим прокаливанием при  $300^\circ\text{C}$  (для термического разложения соли), и затем – восстановлением в токе водорода при  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

*В мезопорах угля обнаружены (после разложения оксалата железа) кластеры оксида железа размером около 7 нм и кластеры металлического железа размером 15 нм:*



После восстановления в токе водорода размер кластеров в порах активированного угля увеличивался до 12 нм для оксида железа и 30 нм для металлического железа.

Синтезированный наноккомпозит (на основе активированного угля с магнитными нанокластерами  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$  в мезопорах) может быть использован в качестве эффективной среды (переносчика) при направленном транспорте лекарств. Так, если одновременно включить магнитные кластеры и лекарственные молекулы в поры такой наносистемы, то, воздействуя магнитным полем (с индукцией 0,1-1,0 Тл), можно добиться направленного транспорта лекарств.

# ПРИМЕРЫ синтеза матрично-пористых нанокомпозитов пропиткой

- 1.3. Синтез интеркалируемого нанокомпозита: опал/  $(PЗМ)_2O_3$ , где  $PЗМ = Nd, Eu, Sm, Gd, Tb, La, Ce, Sc, Y$ . Пористую опаловую матрицу ( $SiO_2$ ) пропитывали водным раствором нитрата РЗМ ( $Nd(NO_3)_3$ ), а затем прокачивали в воздушной атмосфере при  $900^\circ C$  в течение 1 ч (для появления фотолюминесценции образующегося оксида РЗМ). Варьировали концентрацию раствора нитрата и количество процедур (пропитка + термообработка).

Методом электронной микроскопии исследовали степень заполнения пор опаловой матрицы нерастворимым и жаростойким оксидом редкоземельного элемента (рис. 2). На первом этапе на поверхности наносфер  $SiO_2$  формируется тонкая пленка (толщиной до 10 нм) оксида. Далее оксид начинает постепенно заполнять межсферическое пространство опаловой матрицы в виде кластеров.

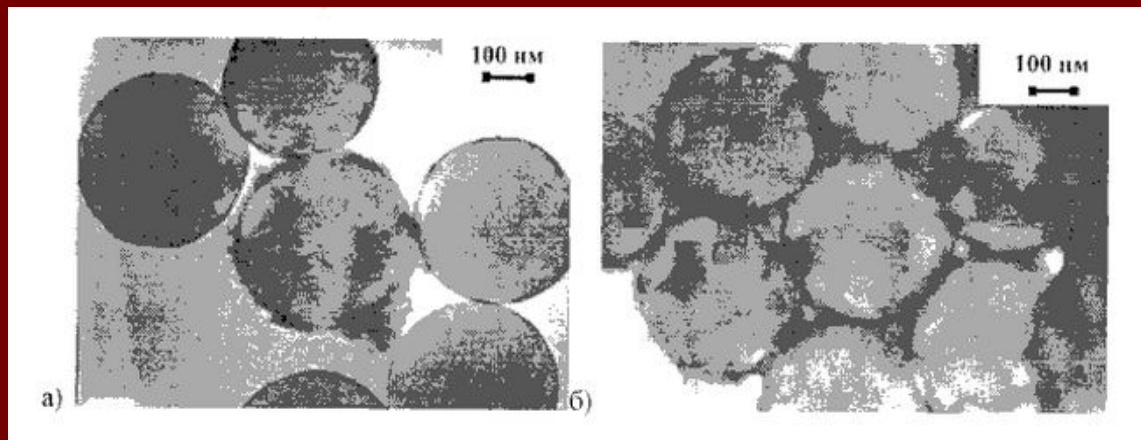


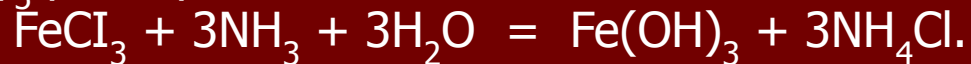
Рис. 2. РЭМ-изображения опаловых матриц при малой (а) и большой (б) степени заполнения межсферических пор оксидом РЗМ

Синтезированный нанокомпозит может быть использован в качестве поглотителя газов или катализатора – для крекинга нефти.

# ПРИМЕРЫ синтеза матрично-пористых нанокомпозитов пропиткой

- 1.4. Синтез интеркалируемого нанокомпозита: органический полисорб/  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Полисорб (органический сорбент сополимера стирола и дивинилбензола) пропитывали водным раствором хлорного железа, затем через слой сорбента пропускали поток воздуха с содержанием аммиака  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  % (для изменения pH).

Методом мессбауэровской спектроскопии установлено коллективное образование на стенках нанопор полисорба нерастворимых кластеров  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  размером 3 нм:



Показано, что размер кластеров  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  определяется размером пор в органической матрице и исходной концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе.

Синтезированный нанокомпозит может быть использован для эффективной очистки газов от сероводорода.

## 2. Физико-химическая технология синтеза интеркалируемых нанокompозитов заполнением пустот в нанопорошках

- **Технология основана на заполнении пустот в нанопорошке тугоплавкого соединения (например, оксидной керамики) материалом, образующимся в результате химического взаимодействия металлического расплава (перегретого выше температуры плавления металла на 500–700 °С) с газообразным окислителем.**

В качестве исходных металлов могут быть использованы легкоплавкие - Sn, Pb, Zn, Al, Ti; а в качестве газообразных компонентов -  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ . Тогда продуктом реакции между расплавом металла и газом **в ходе реакционной пропитки** могут стать **кристаллы различных соединений** (например, оксидов, карбидов, нитридов -  $Al_2O_3$ ; TiC;  $Sn_3N_4$ ), **играющих роль наполнителя** в матрице нанопорошка тугоплавкого соединения.

Основным условием, обеспечивающим процесс синтеза, является проницаемость порового пространства матрицы (нанопорошка) **для наполнителя** (или его компонентов – расплава металла и окислителя) в сжиженном состоянии (**низкое поверхностное натяжение** – менее  $200 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ ).

Данная технология является разновидностью технологии направленной реакционной пропитки (НРП или *Lanxide process*), разработанной для синтеза композитов, и связанной с самопроизвольной миграцией металлического расплава (перегретого выше температуры плавления металла), по направлению к воздействию на него газообразному окислителю.

# Технология синтеза интеркалируемых нанокompозитов заполнением пустот в нанопорошках

- Иллюстрация метода направленной реакционной пропитки (рис. 3)

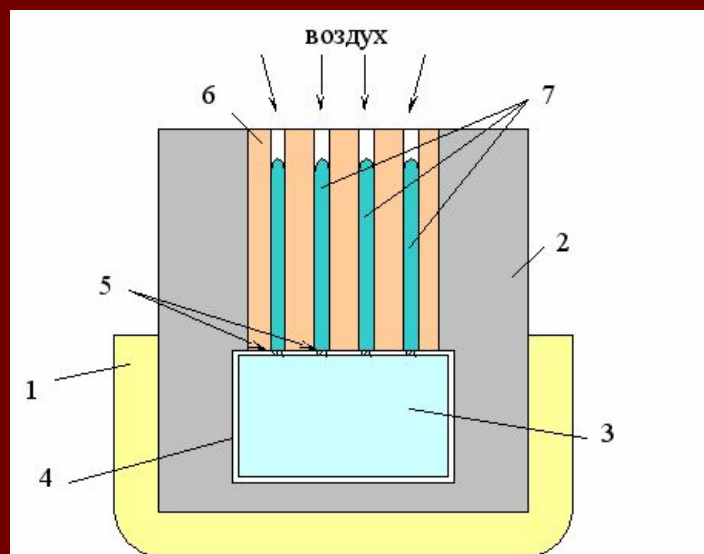


Рис. 3. Схема направленного перемещения расплава в сквозных цилиндрических порах. 1 – огнеупорная емкость; 2 – газоизолирующий слой (гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 3 – расплав Al; 4 – оксидный слой; 5 – микротрещины; 6 – матрица с цилиндрическими каналами; 7 – прорастающие волокна (кристаллы) оксида

После нагрева на воздухе до температуры  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  конструкции, состоящей из Al-блока (3) и установленной на нем пористой тугоплавкой оксидной матрицы (6), содержащей цилиндрические каналы диаметром  $0,5\text{ мм}$ , и последующей **длительной изотермической выдержки (в течение 24 ч)** в условиях непрерывного потока окислителя, в цилиндрических порах в результате захвата перегретым (на  $540\text{ }^\circ\text{C}$ ) алюминиевым расплавом воздушных включений были выращены кристаллические волокна (7) состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Границы волокон повторяли микрорельеф поверхности поры (канала), между волокнами и поверхностью канала реализовывались связи за счет припекания.

Продолжительность процесса непрерывной подачи расплава к фронту реакции с газообразным окислителем (путем его **капиллярного всасывания** через микротрещины в оксидном слое и далее через микроканалы) определяется длительностью инкубационного периода и зависит от температуры и парциального давления газа окислителя.

### **3. Электрохимическая технология синтеза интеркалируемых нанокompозитов конверсией поверхности нанотрубок**

**Технология основана на электрохимическом преобразовании поверхностного состава оксидных нанотрубок материалом, образующимся в результате катодной или анодной поляризации нанотрубок в неводном электролите.**

В качестве прекурсора используют неводные растворы солей щелочного металла (обычно перхлораты – при катодной поляризации и фториды – при анодной).

В качестве растворителей соли используют безводные пропиленкарбонат, ацетонитрил, диметилсульфоксид, формамид.

Технология нашла широкое применение **для электрохимической конверсии поверхности нанотрубок (нанопор) предварительно оксидированного металла с переменной степенью окисления** (Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, V, Pb, Bi, Sb и др).

В результате катодной конверсии: катион щелочного металла из неводного электролита ( $\text{Li}^+$ ) внедряется в решетку восстанавливаемого оксида с образованием бронзы щелочного металла, например титаната лития). (с

В результате анодной конверсии: анион соли ( $\text{F}^-$ ) интеркалирует в решетку окисляемого оксида (с образованием, например оксифторида марганца).

# Электрохимическая технология синтеза интеркалируемых нанокompозитов конверсией поверхности нанотрубок

## Пример синтеза катодно-интеркалированного нанокompозита $\text{TiO}_2\text{-LiTiO}_2$ (как материала для литиевого источника тока с неводным электролитом)

Технология сводится к следующей совокупности операций.

1. Титановый электрод толщиной 0,5 мм (с естественной пленкой  $\text{TiO}_2$  толщиной 4–5 нм) подвергают электрохимической полировке в этиленгликолевом электролите, содержащем плавиковую кислоту (12 % об.) при  $j_a = 100 \text{ мА/см}^2$  в течение 2 мин.

2. Проводят анодное пористое оксидирование титана в безводном глицериновом электролите (глицерин + 0,3 мас.% HF) при комнатной температуре по режиму:  $U = 60 \text{ В}$ ,  $\tau = 8 \text{ ч}$  (в качестве катода используют графит). Напряжение на ячейке поднимают со скоростью 1,0 В/с до 60 В и далее поддерживают постоянным. При этом получают на поверхности титана нанотрубки оксида  $\text{TiO}_2$  (диаметром  $\sim 100 \text{ нм}$ ), имеющие аморфную структуру. Наличие нанотрубок выявляют с использованием электронного микроскопа модели Zeiss SUPRA 55.

3. Осуществляют процесс интеркаляции лития в пористый оксид титана в условиях катодной поляризации оксидированного образца в 1М растворе  $\text{LiClO}_4$  в безводном пропиленкарбонате при  $E_k = -2 \text{ В}$  в течение 20 мин.

Катодная реакция обратимой интеркаляции лития из неводного раствора в диоксид титана может быть представлена следующим образом:

