

7 Оксиды металлов и наноструктуры на их основе

7.1 Общие сведения об оксидах металлов

Одно из важнейших направлений развития современной электронной техники и расширения её функциональных возможностей связано с использованием новых материалов и физических явлений. Именно это направление определяет прогресс в данной области, наряду с всё более крупномасштабной интеграцией и дальнейшей миниатюризацией традиционной полупроводниковой электроники. К числу таких материалов, которые уже сейчас успешно применяются для разработки новых микро- и оптоэлектронных приборов, относятся, например, сверхпроводники (как "старые", так и новые - высокотемпературные) и аморфные полупроводники.

Перспективными материалами, с точки зрения использования их в различных областях техники, являются оксиды переходных металлов (ОПМ) V, Ti, Nb, Fe, W, Ta, Zr. Переходные металлы, проявляя переменную валентность в соединениях с кислородом, образуют, как правило, целый ряд оксидов, обладающих широким спектром физических свойств. В частности, по типу проводимости эти вещества могут быть как диэлектриками или полупроводниками, так и металлами. Известно, например, что Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , являясь превосходными диэлектриками, используются в оксидно-полупроводниковых и оксидно-электролитических конденсаторах. С другой стороны, низшие оксиды Ti, W, Mo, Nb проявляют металлические свойства, а при легировании могут быть даже сверхпроводниками.

Неординарные свойства соединений переходных металлов обусловлены спецификой поведения d-электронов. Малая пространственная протяжённость d-волновых функций приводит к образованию узких зон, а поведение электронов в узких зонах характеризуется сильными межэлектронными и электрон-фононными корреляциями, т.е. в соединениях d-элементов характерные энергии взаимодействия электронов с фононами и между собой сравнимы с шириной зоны или с кинетической энергией электрона. Одно из ярких проявлений указанных эффектов - явление фазового перехода металл-полупроводник (ФПП), присущее многим оксидам переходных металлов. ФПП заключается в резком, значительном и обратимом изменении свойств материала (прежде всего - величины и характера температурной зависимости проводимости) при вариации внешних факторов - температуры, давления и т.д.

Различают два класса оксидов переходных металлов: оксиды, в которых ион металла имеет d^0 - электронную конфигурацию, и оксиды с частично заполненной d - оболочкой (таблица 7.1). Первый класс оксидов имеет заполненную 2p-валентную зону кислорода и пустую d - зону проводимости металла. Энергетические щели находятся в интервале 3-5 эВ. Многие из них теряют кислород при высоких температурах, становясь нестехиометрическими. Потеря кислорода или включение в эти оксиды атомов электроположительного металла вводит электроны в зону проводимости. Природа электронной проводимости материала зависит от силы электрон-фононного взаимодействия и от ширины зоны проводимости, получаемой из d - состояний металла. Когда взаимодействие велико, а зона узкая, образуются поляроны малого радиуса, и такие материалы проявляют прыжковую проводимость ($Na_xV_2O_5$). Если зона проводимости широкая, материал проявляет металлические свойства (Na_xWO_3).

ОПМ, содержащие частично заполненные d-состояния, могут обладать свойствами металлов или полупроводников. Некоторые из них обнаруживают температурно-зависимые переходы неметалл – металл.

Оксиды металлов с d^n -конфигурацией проявляют металлические свойства, когда перекрытие между орбиталями валентных оболочек атомов большое. Можно различать два типа металлического поведения: одно обусловлено сильным катион-катионным взаимодействием, возникающим в результате незначительного расстояния катион-катион, а другое обусловлено сильным катион-анионным взаимодействием, возникающим в результате большого ковалентного смещения 2p-орбиталей кислорода с d-орбиталями

катиона. Некоторые изоструктурные серии оксидов переходных металлов со структурами каменной соли, корунда, рутила, перовскита и другими обнаруживают систематические изменения в электронных свойствах, при этом по крайней мере один член серии проявляет характеристические свойства делокализованных электронов, а другие - свойства локализованных электронов.

Таблица 7.1 Примеры различных типов оксидов переходных металлов

Оксиды d^0 -металлов Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , WO_3	Диамагнитные полупроводники или диэлектрики без примесей; при допировании или слабом восстановлении проявляют примесную проводимость n – типа
Оксиды d^n -металлов TiO , NbO , CrO_2 , MoO_2 , WO_2 , IrO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , V_2O_3 , V_3O_5 , V_4O_7 , VO_2 , NbO_2	Металлические, парамагнетики Паули. Проявляют температур-но-индуцированный переход неметалл-металл
MnO , FeO , CaO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3	Моттовские диэлектрики

Для многих ОПМ характерно также явление переключения, связанное с развитием токовых неустойчивостей в сильных электрических полях, приводящих к появлению на вольт-амперных характеристиках участков с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС). Например, для двуокиси ванадия доказано, что переключение обусловлено ФПМП. В силу наличия двух состояний с разной проводимостью, а также возможности создания различного рода авторелаксационных генераторов сигналов, эффект отрицательного сопротивления потенциально перспективен для создания различных приборов и устройств.

Возможны модификации физико-химических свойств аморфных плёнок ОПМ Ta, Nb и V под действием электронно-лучевого (ЭЛ) облучения. Показано, что при достижении пороговых экспозиционных доз изменяются оптические и электрические (проводимость, напряжение пробоя, пороговые характеристики эффекта переключения) свойства пленок. При увеличении дозы облучения наблюдался сдвиг интерференционных спектров отражения в коротковолновую область. При малых дозах облучения для VO_2 наблюдалась также обратимая модификация оптических свойств. Энергетические характеристики этого эффекта неоднозначны и зависят от режимов окисления и времени хранения образцов.

Также, в результате ЭЛ воздействия наблюдался эффект селективного жидкофазного и сухого травления - скорости травления исходных и подвергнутых ЭЛ воздействию участков существенно различались. Так при травлении оксидов Ta и Nb в растворах плавиковой кислоты исходная пленка травилась за 10 мин., тогда как полное стравливание экспонированного участка происходило за 30-35 мин. Эффект селективного жидкофазного травления особенно заметен для оксида V. Так исходный образец травится в дистиллированной воде в течение, порядка, нескольких секунд (в зависимости от условий анодирования и времени хранения образцов), тогда как облученный образец травится за время от 10 до 1800 секунд при изменении дозы от 20 до 500 мкКл/см². Плазмохимическое травление проводилось в планарном реакторе с незаземленным подложкодержателем с использованием ВЧ плазмы. ВЧ (13,5 МГц) мощность варьировалась в пределах от 25 до 250 Вт. Использовались следующие газы и газовые композиции: SF_6 , CF_4/O_2 , Ar, CF_4 , CF_4/H_2 , SF_6/CHF_3 и Cl_2 . Давление газов варьировалось от 100 до 1000 мТор. Скорость травления и селективность сильно зависели от условий получения и хранения оксида и уменьшались в ряду вышеназванных газов и газовых смесей. Травление оксида в плазме хлора с высокой селективностью удалось реализовать

только при относительно высокой температуре процесса (150-300°C), тогда как при комнатных температурах оксид не травился.

Возможность проведения литографии по аморфным ОПМ открывает перспективы для разработки технологий нового нанолитографического процесса, в котором резист является, одновременно, рабочим материалом для изготовления электронных устройств. В силу аномально высокой чувствительности аморфного оксида ванадия к ЭЛ облучению, по сравнению с другими оксидами, дальнейшее рассмотрение технологий изготовления электронных приборов ведется на примере аморфного VO_2 , хотя многие технологические аспекты применимы и для других ОПМ.

Разработка основ технологий, совместимой с уже существующей кремниевой технологией, нового нанолитографического процесса, с разрешением < 50 нм, на основе неорганического, аморфного VO_x - резиста ($x \sim 2$), позволит минимизировать использование стандартных резистов для изготовления электронных устройств (балометрических и интерференционных матриц, быстродействующих полевых транзисторных структур [4], фото- и термо- сенсоров, гига- и тера- герцовых управляемых источников электрических колебаний [9]), работающих на эффектах ФППП в оксидах ванадия.

Для изготовления переключательной микроструктуры сэндвич типа на основе анодной VO_x пленки, без использования стандартных резистов, можно предложить следующие этапы:

1. Напыление V пленки, толщиной 20-300 нм, на Si - SiO_2 подложку.
2. Частичное анодирование V пленки с получением VO_x слоя, толщиной 10-200 нм.
3. Вытравливание V - VO_x проэкспонированной линии на Si - SiO_2 подложке.
4. Пост-анодирование, или отжиг в O_2 , полученной линии для создания изоляционного VO_x слоя по всей площади ванадиевой линии.
5. Закрепление оксида, например, отжигом, или жидко-газо-плазменной пассивацией поверхности.
6. Нанесение сверху слоя резиста (повторение этапов 1-2), экспонирование и вытравливание V - VO_2 линии служащей верхним электродом.

Следует отметить, что в пункте 5 для доведения стехиометрии оксида до нужного уровня (получение высших или низших оксидов), могут применяться отжиги в окислительных или восстановительных газовых средах. Это даст возможность получать переключательные структуры с различными, контролируруемыми электрическими характеристиками.

Следует отметить, что методы реактивного плазмохимического или CVD нанесения аморфного VO_x -резиста более перспективны для использования в промышленности, т.к. они позволяют получать более однородные пленки, и с меньшим количеством технологических операций, чем при влажных химических процессах, где, например, необходима просушка полученных пленок.

Ниже приведена примерная последовательность изготовления переключательной микроструктуры планарного типа на основе VO_x , получаемого "сухими" методами:

1. Нанесение на Si - SiO_2 подложку аморфной VO_x пленки.
2. Нанесение металлической пленки служащей материалом бедующих электродов.
3. Вытравливание VO_x - Me - VO_x линии на Si - SiO_2 подложке. Пост-экспонирование участков электродов и вытравливание межэлектродного VO_x промежутка, используя зависимость скорости травления от экспозиционной дозы.
4. Стравливание межэлектродного Me промежутка.
5. Постобработка межэлектродного промежутка в окислительно-восстановительных газовых средах.

Естественно, приведенные выше технологические последовательности далеки от идеала, и могут быть упрощены и видоизменены, в соответствии с поставленной задачей. Но, хотелось бы еще раз повторить основную идею данного доклада, о возможности

проведения литографических процессов, для изготовления относительно простых конфигураций электронных приборов, без использования стандартных резистивных материалов. Это позволит ускорить и удешевить процесс производства электронных приборов на основе оксидов переходных металлов.

Как уже говорилось, эффекты ОДС и изменения электропроводности при фазовом переходе могут быть использованы для разработки электронных переключателей, критических терморезисторов и тепловых реле, управляемых током индуктивностей, активных элементов генераторов и усилителей, ячеек памяти, датчиков и т.д. Наиболее важными параметрами подобных устройств являются быстродействие и потребляемая мощность, а критерием качества в этом смысле может служить произведение времени срабатывания на энергию переключения. Очевидно, что для практического применения, чем меньше этот показатель, тем лучше.

7.2 Методы получения наноструктур на основе оксидов переходных металлов (На примере TiO_2)

7.2.1 Кристаллическая структура TiO_2

Оксид титана (TiO_2) имеет три полиморфные модификации: анатаз (anatase) и рутил (rutile) с тетрагональными кристаллическими решетками и брукит (brookite) с ромбоэдрической решеткой. В объемном состоянии анатаз сохраняет свою кристаллическую решетку вплоть до температуры 700 С, выше которой переходит в рутил. Устойчивость кристаллической решетки рутила сохраняется до его плавления при 1800 С. Кристаллическая решетка брукита сохраняется до температуры 750 С, выше которой она трансформируется в решетку рутила. Брукит, являясь метастабильной фазой, не получил широкого применения. Анатаз и рутил являются широкозонными полупроводниками (3,2 и 3,0 эВ соответственно) с валентной зоной, образуемой O-2p электронными состояниями и зоной проводимости, сформированной Ti-3d состояниями. В легированных материалах основными носителями заряда являются электроны, что связывают с кислородными вакансиями в них.

7.2.2 Золь-гель метод (sol-gel method)

Раствор коллоидных частиц в жидкости называют золей (sol). Коллоидные частицы – это твердые частицы размером 1 – 100 нм. Гель (gel) представляет собой сеть жестко связанных полимерных цепочек длиной до нескольких микрометров. Его рассматривают как промежуточное между жидким и твердым состоянием (жидкообразное твердое состояние). Золь-гель процесс включает стадии получения золя и последующий перевод его в гель. Образование геля из золя обусловлено химическими превращениями в жидкой коллоидной системе, приводящими к образованию сетки или каркаса и придающими ей определенные свойства твердого тела. Эти превращения положены в основу золь-гель технологии (sol-gel technology) формирования наноструктур из жидких эмульсионных композиций.

Пленкообразующая жидкая композиция наносится на поверхность подложки и при последующей термообработке в процессе золь-гель превращений переходит в твердое состояние. В процессе сушки может происходить заметное уплотнение геля и изменение его структуры. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело (ксерогель) с конденсационно-кристаллизационной структурой. Гидролиз прекурсора $\text{Ti}(\text{OH})_4$ приводит к образованию цепочек Ti–O–Ti с последующим формированием наноструктур TiO_2 . В зависимости от параметров синтеза получают тонкие пленки,

пористые пленки, наношнуры, нанотрубки, нанокластеры TiO_2 с различными размерами (рисунок 7.1).

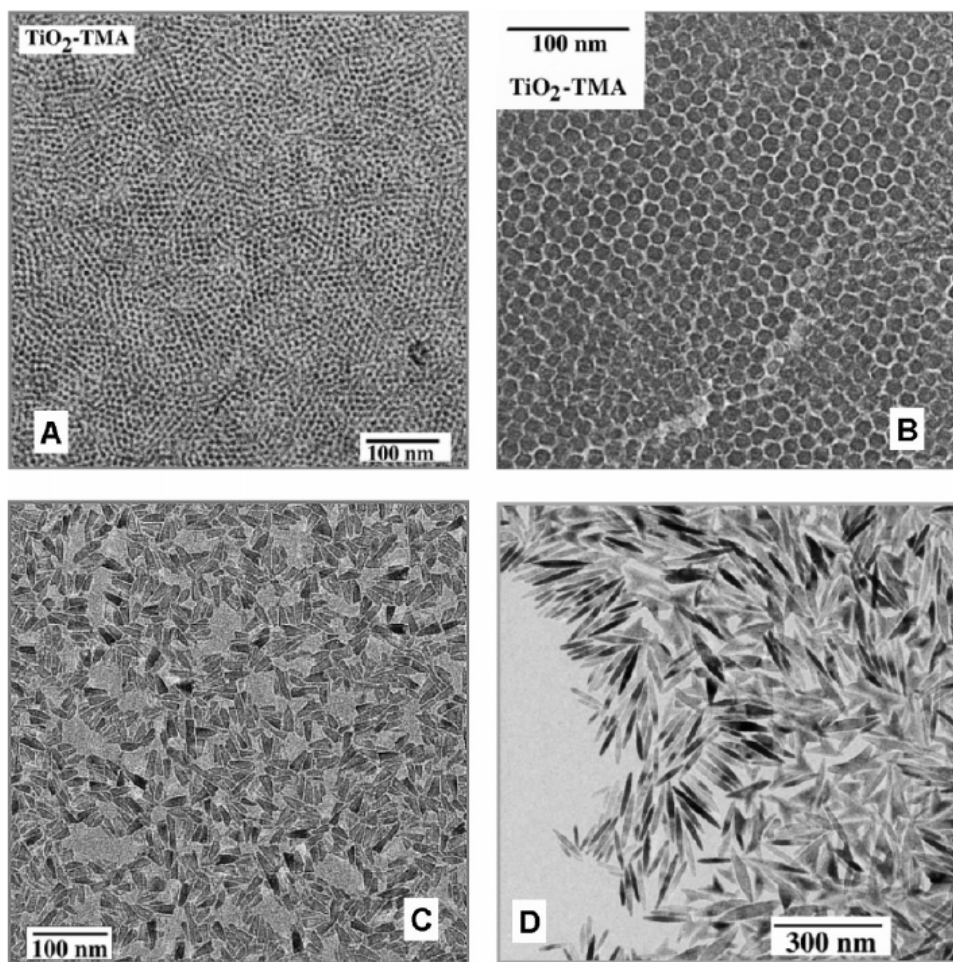


Рисунок 7.1 – Наноструктуры TiO_2 с различной морфологией, сформированные золь-гель методом

В зависимости от pH раствора получают различную морфологию наноструктур TiO_2 (рисунок 7.2).

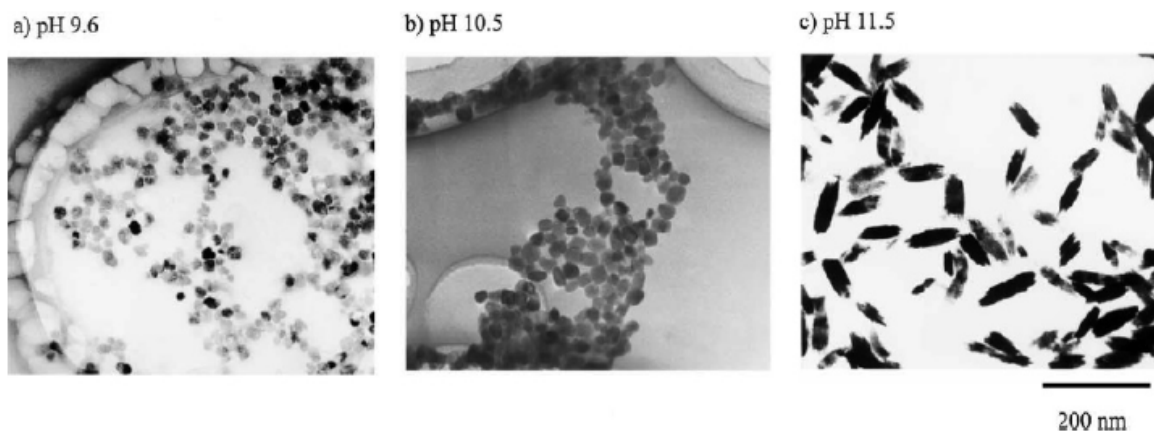


Рисунок 7.2 – Наноструктуры TiO_2 с различной морфологией, сформированные золь-гель методом при pH=9,6; 10,5 и 11,5

Комбинация золь-гель метода с мембранами из анодного оксида алюминия приводит к образованию нанощнуров и нанотрубок TiO_2 при погружении мембран в кипящий золь TiO_2 с последующей сушкой и отжигом (рисунок 7.3). Мембрана затем удаляется с помощью селективного травления.

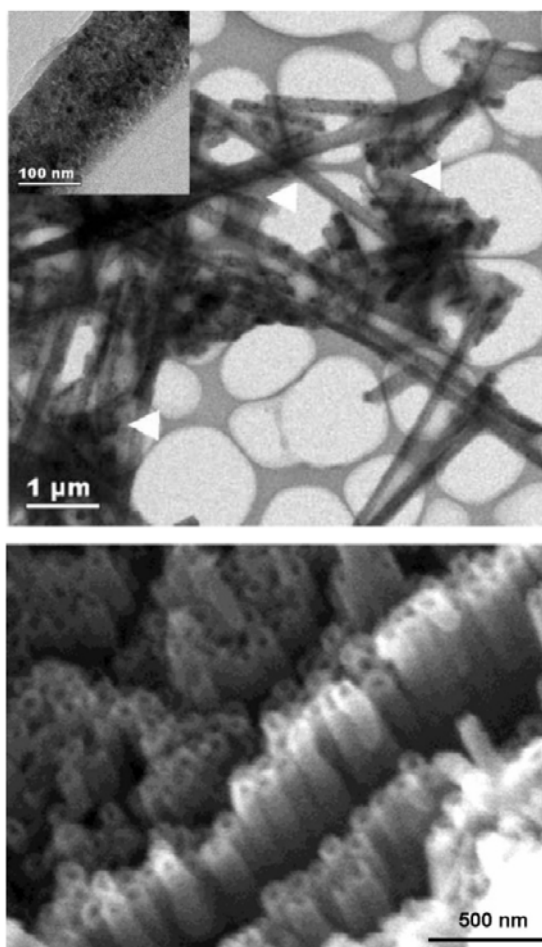


Рисунок 7.3 - Нанощнурь и нанотрубка TiO_2

7.2.3 Метод мицелл и обратный метод мицелл (micelle and inverse micelle methods)

Мицеллы образуются с помощью ПАВ, которые способны адсорбироваться на разделе фаз и снижать межфазное натяжение. Молекула ПАВ имеет дифильное строение и включает гидрофобную часть и полярную группу. Гидрофобная часть представляет собой углеводородный радикал $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4$ и др., включающий от 8 до 18 углеводородных атомов. В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ подразделяются на катионные, которые включают первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания, анионные молекулы, содержащие карбоксильные, сульфозфирные, сульфогруппы и др., и не ионогенные. Действие ПАВ в водных растворах основано на структурировании молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов ПАВ, что должно вызывать уменьшение энтропии системы. Поскольку любая система стремится к максимуму энтропии, то при достижении некоторой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), молекулы воды и ионы ПАВ начинают образовывать ассоциаты, которые называются мицеллами. Образование мицелл в этом случае ведет к освобождению части структурированной воды,

что является термодинамически выгодным процессом, ведущим к понижению полной энергии системы.

Наличие мицелл в растворе определяется по изменению поверхностного натяжения, электропроводности, плотности, вязкости, светорассеяния и т. д. в зависимости от концентрации ПАВ. Величина ККМ зависит от природы ПАВ, длины углеводородного радикала, электролита, pH раствора. Чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше ККМ.

Для концентраций ПАВ, близких к ККМ, мицеллы представляют собой сферические образования, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри мицеллы, образуя неполярное ядро. Возможно образование нескольких типов мицелл: сферические, цилиндрические, гексагонально упакованные, ламеллярные (рисунок 7.4). Мицеллярные системы выступают в виде одномерных, двумерных и трехмерных наноструктур, включающих от десятков до сотен составляющих мицеллу молекул.

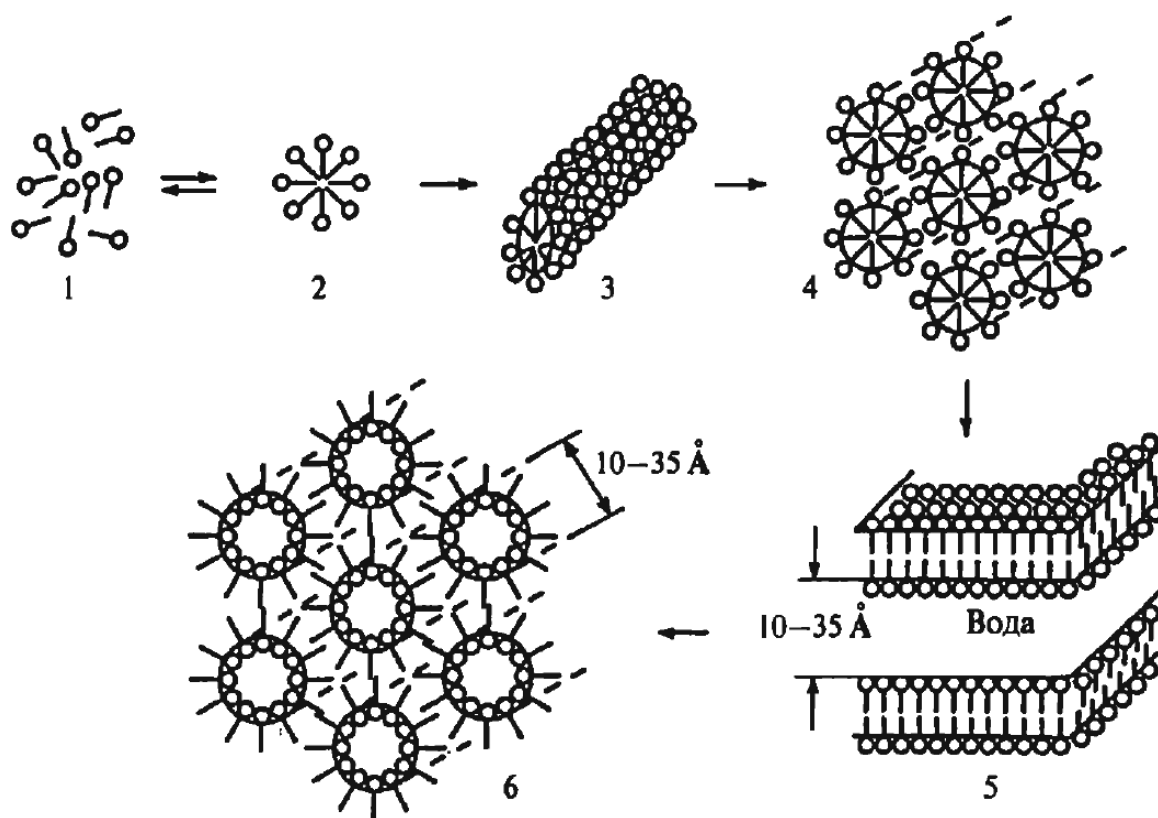


Рисунок 7.4 - Мицеллярные системы TiO_2

Нерастворимые в воде молекулы ПАВ могут растворяться в неполярных средах, что приводит к образованию мицелл при концентрациях больше ККМ в результате взаимодействия между полярными группами ПАВ. При этом гидрофобные (жирные) части направлены наружу мицеллы, а полярные группы внутрь: внутри мицеллы образуется нанорезервуар с водой. Такие мицеллы носят название обратных мицелл. Мицеллы способны солубилизировать, т. е. значительно увеличивать растворимость углеводов в водных мицеллярных растворах. В результате солубилизации образуются устойчивые изотропные системы, которые называются микроэмульсиями. Свойства вещества при солубилизации в мицеллах изменяются, в результате чего

скорость химических реакций также меняется. Это явление, называемое мицеллярным катализом, нашло широкое применение в химии, биологии, медицине, в различных технологических процессах.

В случае TiO_2 наноструктур важнейшими факторами, определяющими их морфологию, являются отношения H_2O /сурфактант, H_2O /прекурсор титана, концентрация аммиака и других добавок, температура синтеза. Аморфные наночастицы TiO_2 , имеющие диаметр 10 – 20 нм, синтезируются и при 600 °С трансформируются в фазу анатаза, а при 900 °С – в фазу рутила (рисунок 7.5).

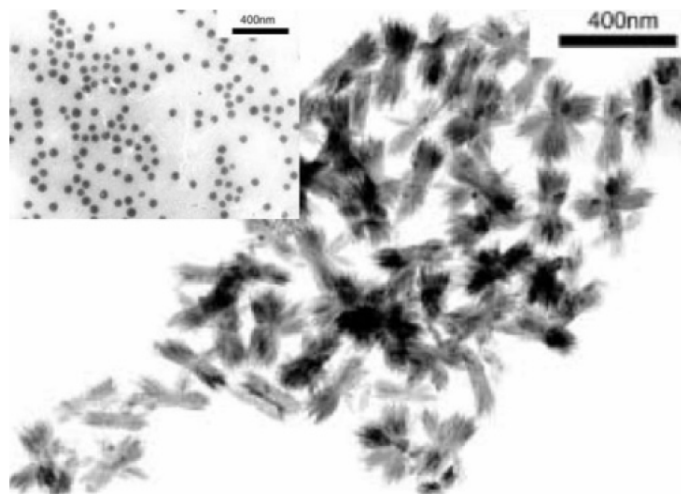


Рисунок 7.5 – Наноструктуры TiO_2 , полученные методом мицелл

7.2.4 Гидротермальный и сольвотермальный методы (hydrothermal and solvothermal methods)

В основе гидротермального метода синтеза лежит высокая растворимость неорганических веществ в воде при повышенных температуре и давлении с последующей кристаллизацией растворенного материала из жидкой фазы. Необходима высокая температура воды поскольку при этом создается повышенное давление паров, а сама структура воды отличается от таковой при комнатной температуре. При высокой температуре изменяются свойства самих реагентов (растворимость, скорости диффузии, реакционная способность). Контроль давления паров, температуры и времени реакции предоставляет широкие возможности для синтеза высококачественных наночастиц и нанотрубок. В ходе процесса эти параметры могут варьироваться для достижения максимально высокой скорости спонтанного зародышеобразования и узкого распределения наночастиц по размерам.

Выбор растворителя включает кроме воды и другие полярные и неполярные растворители, такие, как толуол, бензол, спирт и т. д. Практически сольвотермальный метод реализуется нагревом смеси реагентов в подходящем растворителе в автоклаве. Синтез наноструктур проводится при температурах 100-370 °С (критическая точка воды: 374,2 °С при 21,4 МПа). В случае использования высококипящих растворителей температура синтеза может достигать 600 °С. При более высоких температурах реализуют синтез в сверхкритических условиях. Примеры наноструктур TiO_2 , полученные гидротермальным (сольвотермальным) методом, представлены на рисунках 7.6 – 7.13.

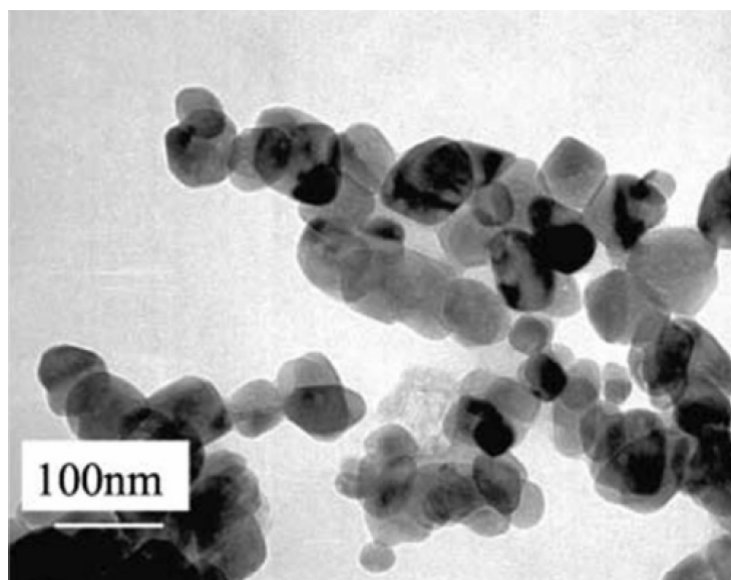


Рисунок 7.6 - Нанокластеры TiO_2 (гидротермальный метод)

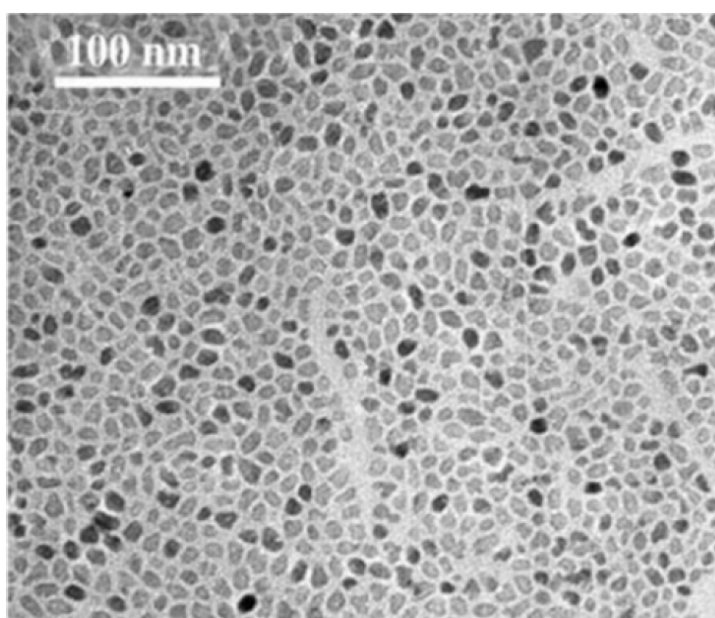


Рисунок 7.7 - Нанокластеры TiO_2 (сольвотермальный метод)

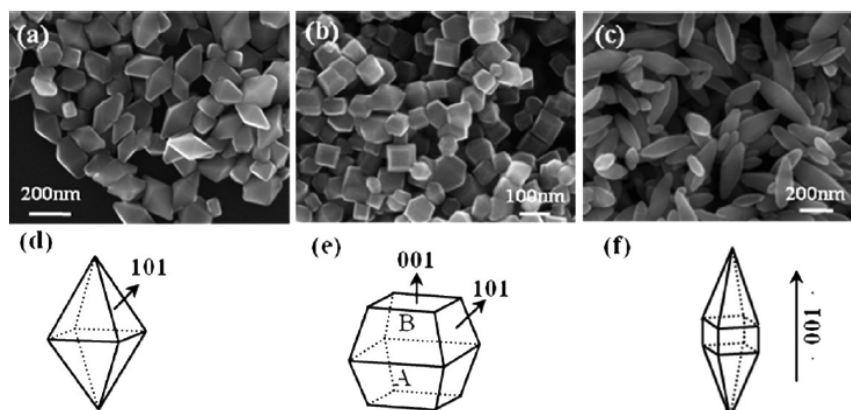


Рисунок 7.8 - Нанокластеры TiO_2 в фазе анатаза (гидротермальный метод) (a) 0.05 M hexamethylenetetramine, (b) 0.1 M ammonium fluoride (c) 0.1 M hexadecyltrimethylammonium bromide

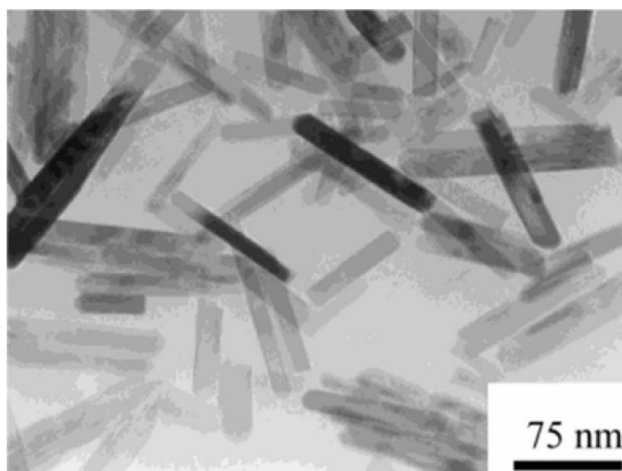


Рисунок 7.9 - Наношнуры TiO_2 (гидротермальный метод)

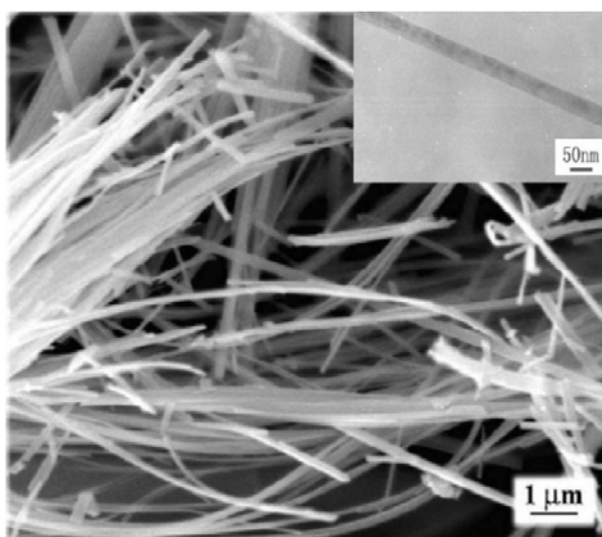


Рисунок 7.10 - Наношнуры TiO_2 (гидротермальный метод)

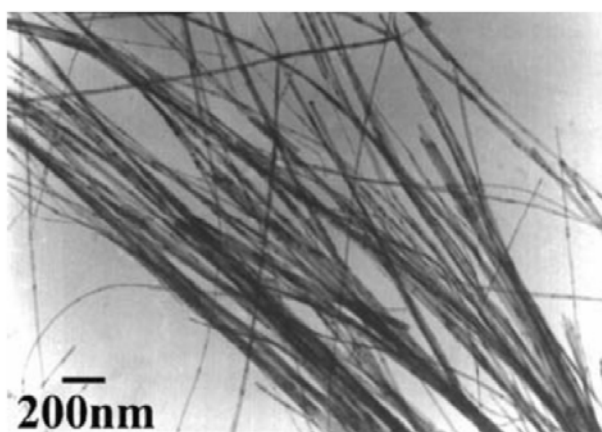


Рисунок 7.11 - Наношнуры TiO_2 (сольтотермальный метод)

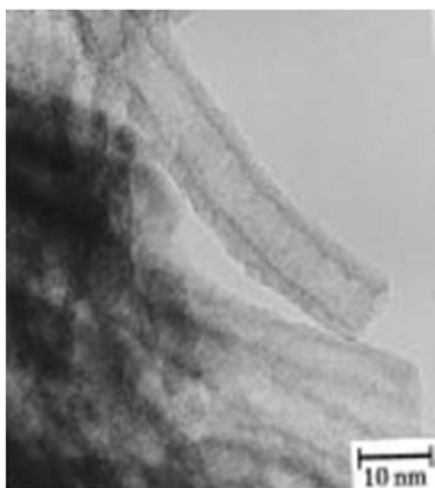


Рисунок 7.12 - Нанотрубки TiO_2 (гидротермальный метод)

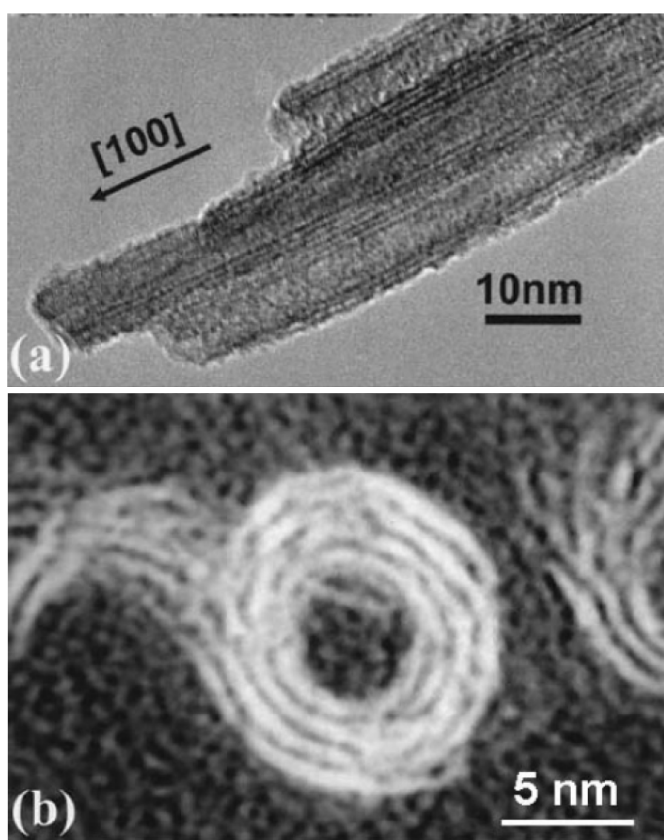


Рисунок 7.13 - Нанотрубки TiO_2 (гидротермальный метод)

7.2.5 Метод прямого окисления (direct oxidation method)

Кристаллические наношнурки TiO_2 получают с помощью прямого окисления титановой пластины H_2O_2 . Обычно используют 30 % раствор H_2O_2 при комнатной температуре в течении 70 часов. Формирование наношнурков TiO_2 происходит по механизму разложения с образованием преципитат. При добавлении неорганических солей NaX (где $\text{X} - \text{F}^-$, Cl^- и SO_4^{2-}) возможно контролировать кристаллическую структуру наношнурков (рисунок 7.14). Так, F^- и SO_4^{2-} приводят к анатазу, а Cl^- – к рутилу. При высоких температурах можно использовать ацетон в качестве источника кислорода. Синтез проводят при 850°C в течении нескольких часов.

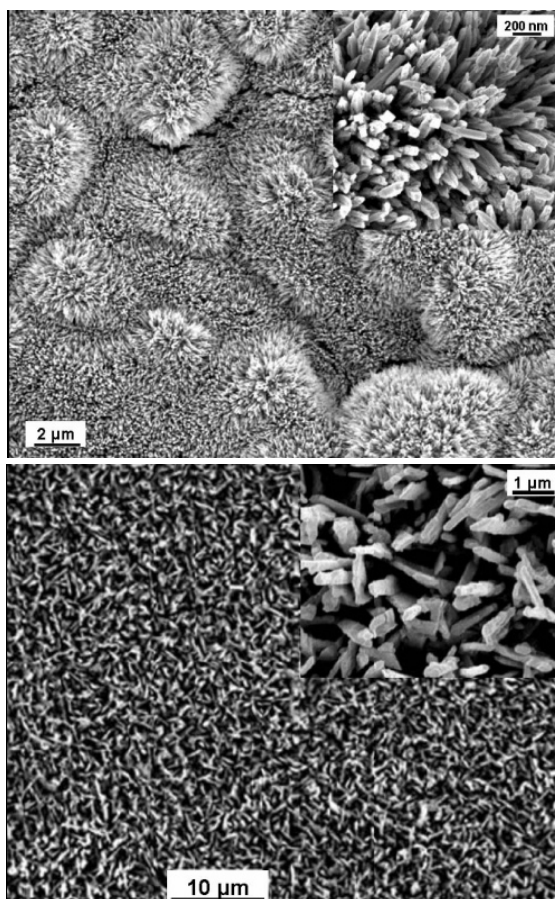


Рисунок 7.14 - Наношнуры TiO_2 (метод прямого окисления)

7.2.6 Электрохимическое анодирование (electrochemical anodization)

TiO_2 , сформированный электрохимическим анодным окислением титана, может иметь губкообразную или трубчатую структуру в зависимости от состава используемого электролита и режима анодирования (рисунок 7.15).

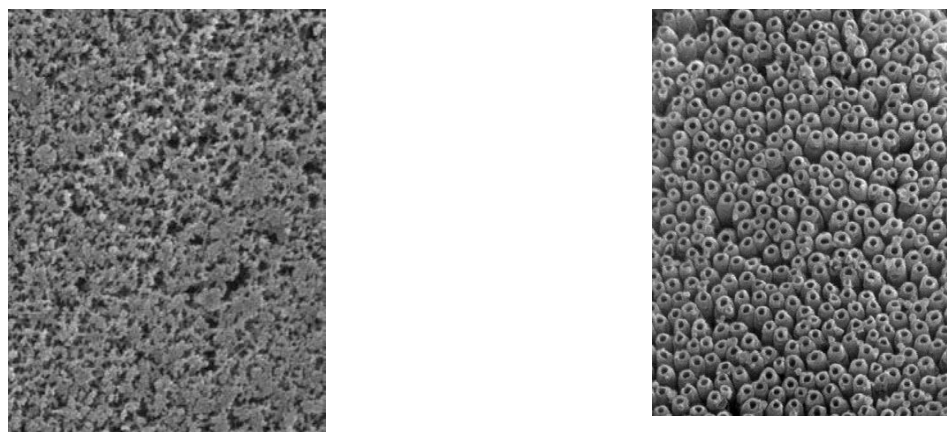


Рисунок 7.15 - Губкообразная (слева) и трубчатая (справа) морфологии наноструктур TiO_2

Реагентами, которые могут растворять оксид титана, являются HF и H_2O_2 , а также сильно щелочные растворы гидроксидов (благодаря формированию растворимых комплексных соединений). Такие соли, как KF , NH_4F , NaF диссоциируют в водном растворе и гидролизуются с образованием HF . Поэтому пленки с нанопористой и нанотрубчатой структурой формируются только при достаточном содержании указанных компонентов в

электролите. Стенки нанотрубок имеют нанопористую структуру. Свежеприготовленный нанотрубчатый оксид титана имеет аморфную структуру вплоть до 250 С, а кристаллическая структура анатаза появляется в нем после отжига в температурном диапазоне 250 – 280 С. Фаза со структурой рутила начинает формироваться в процессе отжига при 430 – 450 С и представляет образует смесь с анатазом. Однофазный рутил образуется при 620 – 680 С.

7.2.7 Электрохимическое осаждение (electrochemical deposition)

Электрохимическое осаждение обычно используют для нанесения пленок в результате реакций восстановления на катоде. Ионы атомов металла притягиваются к катоду и осаждаются на нем, полностью восстановившись. При использовании мембран из анодного оксида алюминия возможно получить наношнуры TiO_2 с помощью электрохимического осаждения. Синтез проходит в растворе 0,2 М TiCl_3 с рН=2. Отжиг проводится при 500 °С в течении 4 часов. При удалении мембраны остаются наношнуры TiO_2 с фазой анатаза (рисунок 7.16).

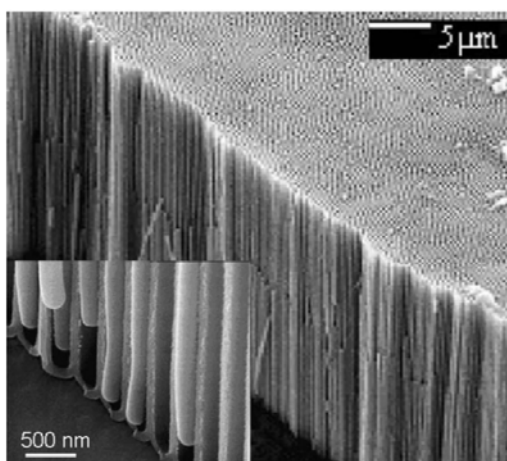


Рисунок 7.16 - Наношнуры TiO_2

7.2.8 Сонохимический метод (sonochemical method)

Ультразвук используется при синтезе наноструктурированных материалов. Влияние ультразвука на химические эффекты не связано на прямую с взаимодействием с молекулами. Ультразвук создает акустическую кавитацию: образование, рост и взрывное схлопывание пузырьков в жидкости. При кавитации возникает локальный нагрев до 5000 К, высокое давление в 1000 атмосфер и скорость разогрева/охлаждения превышает 10^9 К/с.

Установлено, что нанокластера TiO_2 в фазах рутила и анатаза, а также их смеси, могут быть получены с различными прекурсорами при ультразвуковом облучении в зависимости от температуры. Наношнуры и нанотрубки TiO_2 обладают диаметрами от 5 нм и длиной около 200-300 нм при ультразвуковом облучении нанокластеров TiO_2 в растворе NaOH (рисунок 7.17).

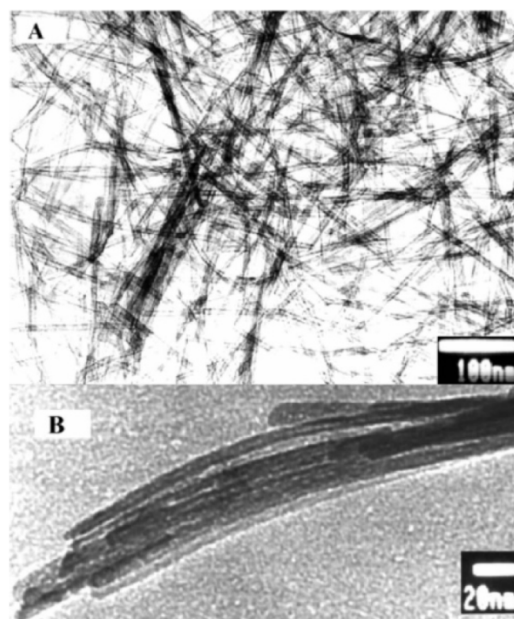


Рисунок 7.17 - Наношнуры и нанотрубки TiO_2

7.2.9 Метод микроволнового излучения (microwave method)

На диэлектрический материал можно воздействовать микроволновым излучением с частотой микроволн в диапазоне 900 – 2450 МГц. При низких частотах излучения ток, протекающий в растворе в результате движения ионов, разогревает материал. При высоких частотах излучения поглощение энергии связано с молекулами, имеющими диполь, который под действием электромагнитного поля пытается изменить свое направление (но не так быстро по сравнению с частотой микроволнового излучения), что также приводит к разогреву. Процесс разогрева проходит быстро и имеет место объемный разогрев.

Установлено, что суспензию коллоидных наночастиц TiO_2 получают за 5 – 60 мин при микроволновом облучении, в то время как необходимо 1 – 32 часа для «обычного» синтеза путем гидролиза при 195 °С. С помощью этого метода получают наношнуры и нанотрубки (фазы рутила и анатаза). Геометрические размеры нанотрубок составляют 8 – 12 нм в диаметре и 200 – 1000 нм в длину. Нанотрубки характеризуются открытыми концами и имеют многостенную структуру.

7.2.10 Химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition)

Осаждение из газовой фазы соответствует любому процессу при котором вещество из газовой фазы путем конденсации переходит в твердую фазу.

Типичный процесс формирования наноструктур TiO_2 включает в себя превращение в пар прекурсора титана ($\text{Ti}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5)$ ацетилацетонат титана) в низкотемпературной зоне (220 – 230 °С) вакуумной камеры. С помощью газа-носителя (N_2/O_2) происходит перенос паров ацетилацетоната титана в высокотемпературную область (500 – 700 °С) вакуумной камеры с последующим процессом самоорганизации и роста наноструктур TiO_2 . Фаза и морфология наноструктур TiO_2 контролируется параметрами синтеза: температура и давление в вакуумной камере. Получают тонкие пленки, нанокристаллы, нитевидные кристаллы (рисунки 7.18 и 7.19) и наношнуры.

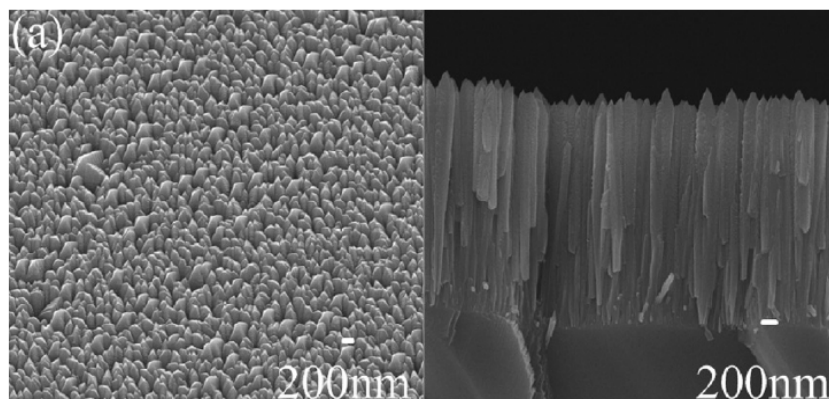


Рисунок 7.18 - Нитевидные кристаллы TiO_2 в фазе анатаза

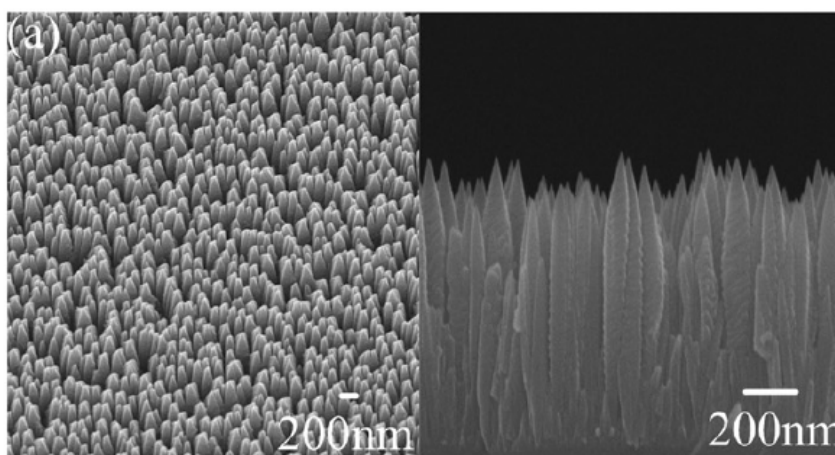


Рисунок 7.19 - Нитевидные кристаллы TiO_2 в фазе рутила

7.2.11 Физическое осаждение из газовой фазы (physical vapor deposition)

При физическом осаждении из газовой фазы исходные материалы изначально превращают в пар, а затем конденсируют, чтобы сформировать твердую фазу искомого соединения. Этот метод также может включать в себя осаждение при высоких температурах, электролитическое осаждение, ионную имплантацию, распыление, лазерную абляцию. При этом методе не протекают химические реакции (разложения ...). Пример получения наноструктур TiO_2 этим методом представлен на рисунке 7.20.

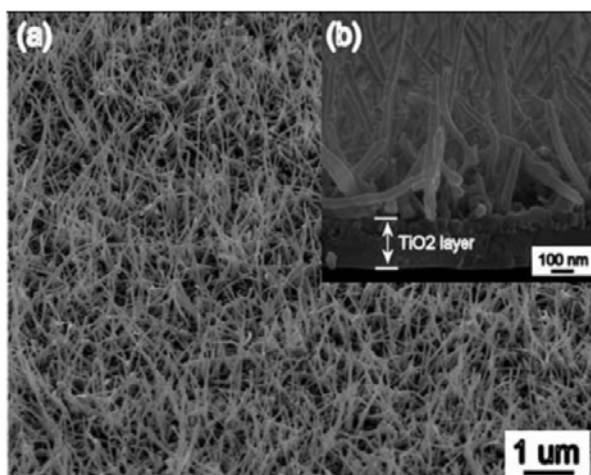


Рисунок 7.20 - Наношнуры TiO_2