

从原子尺度的界面 -- 到新的纳米材料

尼古拉 - 普鲁斯宁 *

俄罗斯符拉迪沃斯托克 5 号街 690041; 电子邮箱 :plusnin@dvo.ru

摘要:提出了以亚纳米异质纳米涂层形式合成新型纳米材料的问题。本文分析了超高真空物理气相沉积对薄膜与衬底混合过程的影响,以及在过渡金属硅界面形成的情况下所得到的结果。实验结果的推广为开发具有低维非均质性的新型纳米涂层开辟了一条途径。讨论了低维纳米涂层的制备原理、性能及应用前景。

关键词:低维纳米涂层; 结构; 成型; 性能; 应用

From atomic-scale interfaces — To new nanomaterials

Nikolay Plusnin *

Radio 5 Str., 690041, Vladivostok, Russia; E-mail: plusnin@dvo.ru

Abstract: The problem of the synthesis of new type nanomaterials in the form of nano-coatings with sub-nanometric heterogeneity has been formulated. It has been presented an analysis of influences of physical vapor deposition in ultrahigh vacuum on the process of intermixing a film with a substrate, including the results, which has been obtained under the formation of transition metal – silicon interface. The generalization of the obtained experimental results develops an approach to the development of new nano-coatings with low-dimensional heterogeneity. The principles of constructing such low-dimensional nano-coatings, their properties and possible applications are considered.

Keywords: Low-dimensional Nano-coating; Structure; Forming; Properties; Application

一、引言

世界上,有许多大型科学教育和技术中心从事纳米技术的研究和各种应用。此外,还有一些纳米材料的制造商。其中最有名的是美国纳米级技术公司(Nanophase Technologies),它生产基于氧化锌的纳米杀菌喷雾(NanoGard)和氧化铝纳米技术(NanoTech)的纳米分散粉末^[1]。

通常,由纳米分散颗粒组成的纳米相材料是将直径为 2 - 50 nm 的颗粒或原子团包裹在粒径为 4 - 30 nm 的散装材料中制成的。就其原子结构而言,这些材料既不是无定形的,也不是结晶的,甚至也不是准晶体的。它们处于中等低维状态,即所谓的纳米态。利用压实纳米分散粉末生产纳米相材料的技术与当今有关。

然而,纳米涂层形式的纳米相材料需要在电子、光电子、电信-通讯、医疗保健、生物技术、冶金、金属加工、电力工程、机械和仪器工程、建筑和工业材料、化学和石油化学,以及分析仪器、纳米电子、纳米光伏、纳米医学和其他一些设备中创造有前途的纳米工业系统。

这些纳米涂层可以有一系列独特的特性,而这些特性在大块或大规模纳米涂层中是没有的。特别是,它们可以在低维纳米计量(LDNM)的物质状态下实现,其特点是不均匀性大小从原子(0.1 纳米)到 1 纳米。将不均匀性的大小减少到这样的限度,将导致低维效应的

显著增加。

由于纳米涂层的异质或异相(具有低维内含物)结构、紧密作用的边界效应、表面效应以及量子尺寸效应(QSE),将提供低维性质的电子和原子结构以及 LDNM 涂层的性能。

创造 LDNM 涂层的问题与这些涂层的合成方法有关,也与在获得这些纳米涂层的过程中和完成后对其结构,状态和特性进行诊断的方法有关。在超高真空环境下,结合 LDNM 涂层的合成和控制,可以通过减少控制其结构和性能的周期,有目的地、有效地寻找新的纳米涂层。

超高真空(UHV)是控制涂层的原子和电子结构以及各种特性的最方便的媒介。超高真空允许从原子束中合成涂层(分子束生长)^[2],并使用聚焦电子、离子和光子束对涂层进行诊断^[3]。因此,在真空中结合涂层的合成和控制是非常重要的。此外,超高真空提供了在涂层合成过程中控制其表面状态的能力,并使其有可能循环地控制超精细层及其界面的形成,在其中造成必要的成分和结构。

目前,在真空中合成和控制涂层的方法和设备已经有了很大的发展,并达到了很高的完善程度[4]。这使得我们基本上不关注这些方法的创造,而是关注它们的使用。

然而,LDNM 涂层的特殊性,它们的非平衡和亚纳

米结构状态，重新要求对生长参数进行更精确的调节，并在比现代方法更广泛的数值范围内。特别是，有必要开发生产定向原子束的方法，这种原子束不仅具有低密度，而且具有高密度，同时，不仅具有高温，而且具有低温或磁能。

此外，LDNM 涂层的结构相特性，其原子密度和原子构型与体相不同，需要进一步发展更充分的方法来监测合成过程中的结构相状态，包括电子光谱和衍射。

因此，有必要改进这些方法，使其适应亚纳米空间尺度和实时的生长控制。解决所有这些问题将允许在纳米相状态下以低维单层或多层 LDNM 涂层的形式创建新型纳米涂层。

二、低维纳米涂层的形成、结构、性能和应用

1. 真空低热气相沉积法

在真空中的热气相物理沉积方法中，在绝大多数情况下，通过降低基材温度来减少薄膜的厚度和减少它们与基材界面的宽度（由于减少与基材的混合）^[5]。然而，对于 LDNM 涂层，这是不够的，因为高的蒸汽动能和薄膜表面相变的潜热导致了混合和界面上的化合物形成^[6]。

解决这个问题新方法是，在该蒸汽生长过程中降低蒸汽温度的蒸发^[6,7]，以及通过单分子中间层修改薄膜与基材的相互作用^[8]。此外，控制 LDNM 涂层生长的方法也得到了改进^[7,9,10]。

2. 在真空中形成低维纳米涂层的方法

这种方法的特殊性与两种技术的相互兼容有关：超高真空技术（UHVT）和纳米技术（NT）。这两种技术都与应用科学和技术的先进领域有关，并使用单个粒子（包括原子和分子）的可控制造。

该方法的主要目标是寻找和合成新的低维纳米涂层，在超高真空中使用热气相物理沉积。纳米涂层有望在不需要使用大量涂层（超过 1 纳米厚）的纳米工业领域中应用。也就是说，涂层由无序或有序的复合结构中的紧密包装的纳米颗粒组成，制成非平衡和可转移的单层或多层的纳米级厚度的薄膜形式。

为了实现这一目标，有必要修改在真空中获得原子束的方法，并进一步发展电子光谱、显微镜和探测测量的方法。

在真空中，或在真空中的固体表面，粒子束和场可以相互作用而不发生干涉。这一特性使 UHVT 与其他环境中的 NT 相比具有独特的优势。首先，这是合成 LDNM 涂层的可控性。UHVT 的另一个重要优势是合成 LDNM 涂层的清洁条件。

至于超高真空技术的实际应用水平较低，因为成本较高，它可以通过产品的高成本（例如，在纳医学中）或在大型基材上以薄膜形式生产产品的能力来弥补，例如，在太阳能、微电子和纳米电子中。

低温气相合成纳米涂层的方法如下^[11]。

1) 根据纳米涂层和基材之间的界面以及纳米涂层

中颗粒之间的界面的修改，开发设计 LDNM 涂层的电光和原子结构的原理。

2) 开发利用 LDNM 涂层的隐藏能量作为纳米涂层的固相反应和结晶过程中的额外自发热源的原理。

3) 开发利用 LDNM 涂层连接组成和异质结构的纳米粒子和基材的固相真空焊接的原理。

4) 开发控制高密度低温光束的 LDNM 涂层生长的原理。

5) 开发原子和纳米控制的 LDNM 涂层的结构物理和电物理特性的原理。

为了实施这种方法，有必要同时进行理论研究，包括计算机建模和实验研究。

假设 LDNM 涂层的主要应用将集中在电子和通信领域，以及纳米电子学、纳米光学、纳米光子学，以及生态学、生物学和医学的分析仪器。

在不久的将来，有可能预测创造新的 LDNM 涂层，其电导率、磁化率、矫顽力、反射系数、折射率和表面质子的激发效率都会创下新的记录。这些材料将允许创造新的仪器和环境友好技术，用于转换、处理、传输和存储信息和能源。

3. 低维纳米厚度涂层

如前所述，LDNM 涂层的电子和原子结构和性能的低维性是由于纳米涂层的异质或异相（有低维部分的夹杂）结构、基底和真空的紧密作用的边界效应和 QSE 而形成的。

这种研究 LDNM 涂层结构的方法使我们能够突出 LDNM 涂层结构的组织原则，即它们的类型和对其特性的影响特点。

1) 具有晶间-塔林接近效应的异质性 LDNM 涂层。

2) 具有界面接近效应的异相 LDNM 涂层。

3) 具有与基材和真空的界面效应的 LDNM 涂层。

4) 具有跨边界相互作用导致的量子尺寸效应的 LDNM 涂层。

5) 具有量子尺寸效应的 LDNM 涂层，这是由粒子内部空间的限制引起的。

根据这五项组织原则的组合，可能出现不同类型的 LDNM 涂层，以及基于它们的各种薄膜、分散和复合纳米材料。

从原理上讲，可以实现从气相或原子束中自组织合成这种涂层，例如，在单晶硅基底表面的金属 LDNM 涂层的协同合成。

以前，我们把 LDNM 在 Si 上的金属涂层称为多层非块状（或表面）相^[12]、薄膜或二维纳米相^[13,14]。然后，由于它们的结构未定，我们给它们起了一个一般的名字“V-相”。这些名称都只反映了对 LDNM 涂层结构的单一看法。这是由于 LDNM 涂层的结构复杂，而且很难从实验数据中确定其结构。

事实上，现有的各种实验调查方法（X 射线、电子、

离子、探针显微镜和光谱)在研究单晶或无定形状的大块或薄(超薄)薄膜方面已经发展得很好。但是,如果是不均匀的、纳米相或低维无序或部分有序的相结构,这些方法大多对其结构的信息很少。在低原始光束能量下的电子能量损失(EELS)的电子光谱方法使得揭示 ν 相的整体结构成为可能。

EELS 光谱中等离子体损失峰值的能量位置给出了关于价电子的等离子体振荡频率的信息。反过来,它也给出了具有确定数量价电子的原子密度或这些原子的价电子密度的信息。对于固体来说,通常使用硬球的近似值,在这种情况下,原子像硬球一样一个接一个挤得很紧。但是,一般来说,有可能违反原子堆积的严格有序和最密集的结构。它可以通过插入空位、旋转化学键、插入原子团间的界面和旋转原子团本身来实现。一般来说,这将导致原子之间的联系不紧密,而且一般来说,它们的堆积也不会很紧密^[10]。

在这种堆积故障的情况下,例如在 ν 相的情况下,在EELS光谱中形成的不是一个体等离子体损失(BPL)的峰值,而是一整组的峰值。这组中的每个峰值都对应于具有相同电子密度的原子间键的一种类型的电子之间的局部集体相互作用。这导致了一个事实,即BPL峰在强度上移动、扩大和减少。因此,通过BPL峰的移动、扩展程度和其强度的降低,可以识别纳米涂层的类型,例如,区分体纳米涂层和 ν 相以及它形成的厚度范围。

事实上,通过EELS光谱学研究过渡金属在Si上生长的初始阶段的一系列实验显示了LDNM涂层的形成,从某种意义上说,它是一种纳米相的湿润层。

图1和图2展示了EELS谱系,分别显示了Fe与Si(001)和Cr与Si(111)的界面形成的变化。图1(a)说明了Fe在Si出现的初始阶段与Fe-Si的混合。图1(b)说明了纯Fe生长的初始阶段。图1(c)说明了图1(b)上的薄膜退火后Fe-Si二元合金相的生长。

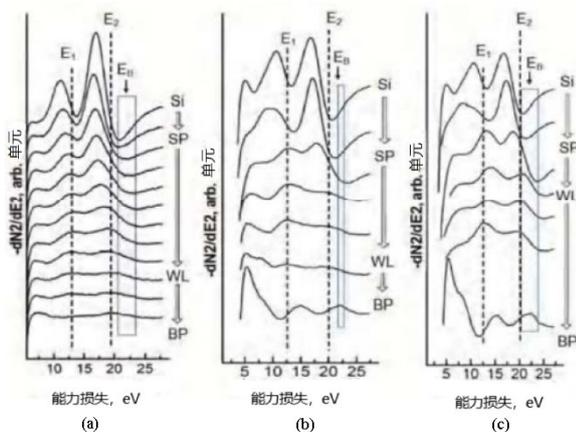


图1. (a)和(b) - 在有(a)和没有(b)Fe-Si混合的Fe生长的初始阶段, Si(001)上的Fe的EELS; (c) - 纯Fe薄膜经过中温(250 °C)退火后, Si(001)上的Fe-Si相生长^[15]。

Figure 1. (a) and (b) - EELS of Fe on Si (001) at the

initial stages of Fe growth with (a) and without (b) Fe-Si intermixing; (c)-the growth of Fe-Si phases on Si (001) after middle temperature (250 °C) annealing of pure Fe films^[15].

在每个案例中,我们都看到了过渡。1)从纯硅(Si)基底到表面相(SP); 2)从SP到润湿层(WL)和3)从最大厚度的WL到金属的体相(BP)或金属-铝-硅化合物(硅化物)。这些转变显示了表面(E1)和体质(E2)损失峰值的位置变化以及BP中体质损失峰值的位置(EB)。

从图1中可以看出,在一定的厚度下,体积等离子体损失的峰值能量出现了非单调性(更尖锐)的增加。这种增加表明从WL(ν 相)过渡到铁的BP或铁硅化物的BP。这反过来证明了在非平衡条件下(室温下的沉积),硅-金属-基底系统中WL(ν -相)的形成是金属-硅界面形成的一般模式。

如图2所示,在WL的固相环氧树脂下,形成表面相后,甚至发生了排序。同时,WL的原子密度原来非常接近于块状硅化物的密度,与预先形成的表面相的原子密度不同,后者接近于Si的密度。

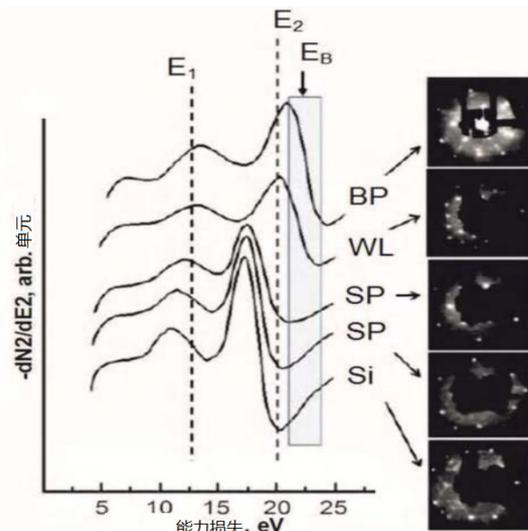


图2. 高温(400-550 °C)退后, Si(111)上Cr-Si有序(外延)相的EELS和LEED(与Cr-Si混合)的初始阶段^[15]。

Figure 2. EELS and LEED of ordered (epitaxial) phases of Cr-Si on Si (111) at the initial stages of Cr growth (with Cr-Si intermixed) after high temperature (400-550 °C) annealing^[15].

2.4 低维纳米涂层的特性和应用

由于低维纳米涂层的厚度和气相物理沉积的真空环境,低维纳米涂层的应用范围受限于电子、光电和电信的元素基础。此外,它们可以用于各种特殊的应用,在这些应用中有机损伤,没有腐蚀环境和大气的影响(主要是传感器)。

同时,沿平面不均匀的团簇或原子/纳米级结构,

以及在横结构特性的原子/纳米级梯度, 决定了LDNM涂层的具体特性, 限制了其应用的多样性。

具体性能的例子主要是增加润湿能力、增加表面积和增加表面的曲率。由于密度的降低、团块的存在、无定形性和大量的空位, 它也是一种改性的电光结构。因此, 这也改变了光学(具有高红外反射和紫外线吸收的纳米涂层)、磁(软磁和硬磁的纳米涂层)和电(具有高导电性的纳米涂层)性能^[16]。此外, 在LDNM-涂层中, 通过与多层涂层的类比, 化学势梯度是可能的, 作为一个结果, 内置电场是存在的。

三、结论

我们分析了通过热气相沉积技术生产的低维纳米涂层(其厚度在纳米范围内)。特别是, 对在金属膜和单晶硅衬底之间的界面上形成的低维纳米润湿层的调查结果已经提出。提出了一种新型的纳米相涂层, 即低维纳米涂层。这些涂层可以处于纳米相状态, 可以具有低维异质性, 可以提供一些新的特性。我们考虑了所提出的纳米涂层结构的设计原则和建立它们的新方法。它已经提出了低维纳米涂层的可能应用和特性。

参考文献

[1] Hannink, R.H.J., Hill, A.J. (editors). (2006) *Nanostructure Control of Materials*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 368.

[2] Voorhoeve, R.J.H. (1976) *Molecular Beam Deposition of Solids on Surfaces: Ultrathin Films*. Treatise on Solid State Chemistry. Springer, Boston, MA, 241 - 342.

[3] O' Connor, D.J., Sexton, B.A., Smart, R.S.C. (editors). (1992) *Surface Analysis Methods in Material Science*. Springer Verlag, New York/Berlin, 480.

[4] Oura, K., Katayama, M., Lifshits, V.G. and Saranin, A.A., et al. (2003) *Surface Science. An Introduction*. Springer-Verlag, Berlin, 440.

[5] Henini, M. (editor). (2012) *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production*. Elsevier, London, 744.

[6] Plyusnin, N.I., Il' yashchenko, V.M., Krylov, S.V. and Kitan, S.A. (2007) Effect of Incident Atomic Beam Power on the Formation of a Fe/Si (111)7 × 7 Interface. *Technical Physics Letters*, 33, 486 - 489.

[7] Plusnin, N.I. (2015) Atomic-scale Control of Molecular-beam Growth of Nanolayers. *Comprehensive Guide for Nanocoatings Technology, Characterization and Reliability*. Nova Science Publishers Inc., New York, 87 - 101.

[8] Plyusnin, N.I., Tarima, N.A., Il' yashchenko, V.M. and Kitan, S.A. (2012) The Effect of Underlayer-modified Atomic Monolayer on the Mechanism of Subsequent Film Growth. *Technical Physics Letters*, 38, 324 - 327.

[9] Plusnin, N.I. (2004) Application of AES and EELS for Surface/interface Characterization. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenom*, 137 - 140, 161 - 164.

[10] Plusnin, N.I. (2017) The Use of AES and EELS for Complex Analysis of Two-dimensional Coatings and Their Growth Process. *Modern Electronic Materials*, 3, 131 - 141.

[11] Plyusnin, N.I. (2016) From Physics of the Interface Formation to Low - dimensional Nanocoatings and Nanomaterials based on Them. *VESTNIK of Far East Branch of Russian Academy of Science*, 4, 27 - 35.

[12] Plusnin, N.I., Galkin, N.G., Lifshits, V.G. and Lobachev, S.A. (1995) Formation of Interfaces and Templates in the Si(111)-Cr System. *Surface Review and Letters*, 2, 439 - 449.

[13] Plusnin, N.I., Il' yashchenko, V.M., Kitan, S.A. and Krylov, S.V. (2008) Metal Thin-film Nanophases and Their Interface with Silicon. *Journal of Physics: Conference Series*, 100.

[14] Plyusnin, N.I., Il' yashchenko, V.M., Kitan, S.A. and Krylov, S.V. (2009) Formation, Electronic Structure, and Stability of Film Nanophases of Transition Metals on Silicon. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 3, 734 - 746.

[15] Plyusnin, N.I. (2016) Atomic-scale AES-EELS Analysis of Structure-phase State and Growth Mechanism of Layered Nanostructures. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 6, 195 - 210.

[16] Plyusnin, N.I. (2017) *Metallic Nanofilms on Single Crystal Silicon: Growth, Properties and Applications*. *Modern Electronic Materials*, 3, 57 - 65.