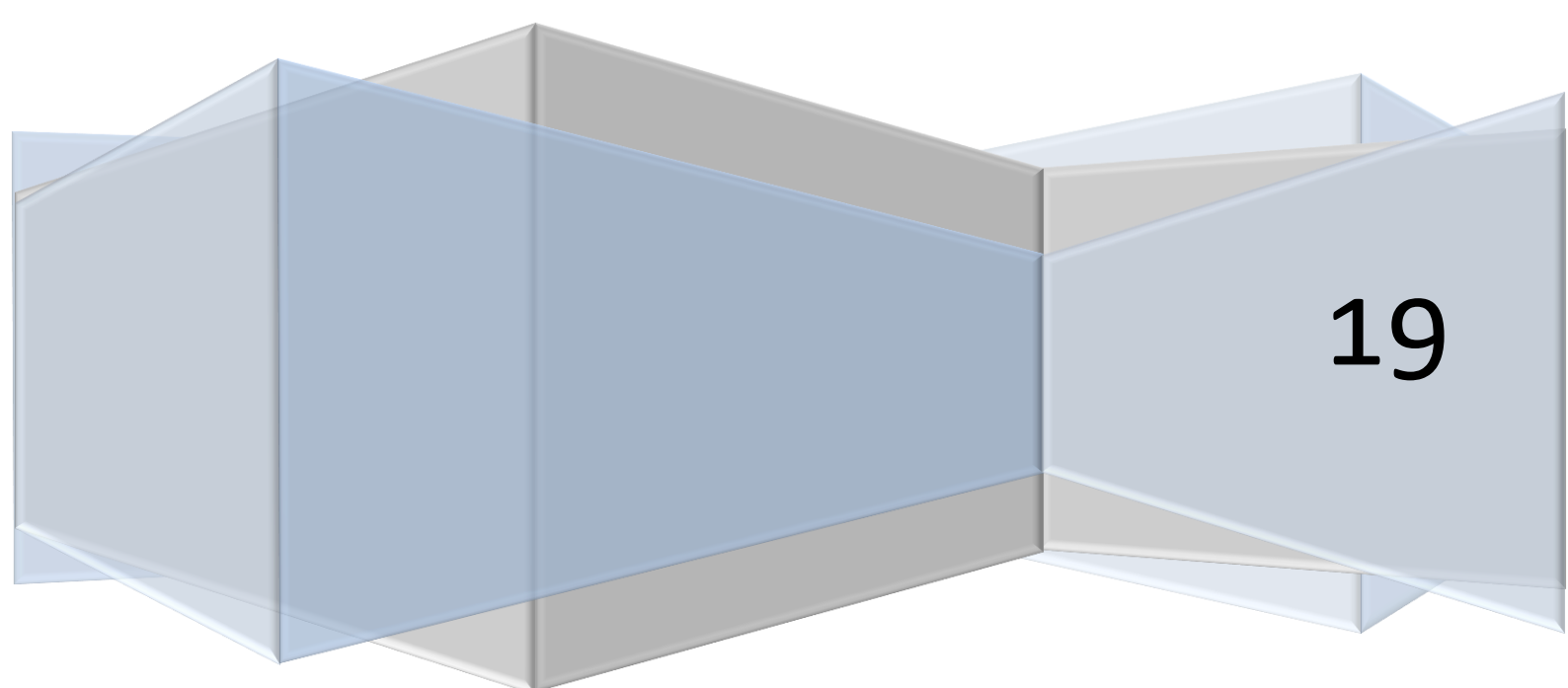


UIN Sunan Gunung Djati Bandung

Pengantar Fisika Nanomaterial

Teori dan Aplikasi

Dr. Bebeh Wahid Nuryadin, M.Si



19

1. PENDAHULUAN

Nanosains sangat berkaitan dengan sintesis, karakterisasi, eksplorasi, dan eksploitasi bahan berstruktur nano. Bahan-bahan ini dicirikan setidaknya oleh satu dimensi dalam kisaran nanometer. Satu nanometer (nm) adalah seperseribu meter, atau 10^{-9} m. Satu nanometer kira-kira setara dengan 10 atom hidrogen atau 5 atom silikon yang sejajar dalam satu garis.

Pengolahan, struktur dan sifat bahan dengan ukuran butir dalam kisaran puluhan sampai beberapa ratus nanometer merupakan area penelitian yang cukup menarik selama beberapa tahun terakhir. Sebuah revolusi dalam ilmu pengetahuan dan teknik material sedang berlangsung saat para peneliti menemukan cara untuk mengelompokkan dan mengkarakterisasi bahan pada skala panjang nanometer. Bahan baru dengan sifat listrik, optik, magnetik dan mekanik yang luar biasa dengan cepat dikembangkan untuk digunakan dalam teknologi informasi, bioteknologi, dan aplikasi energi dan lingkungan.

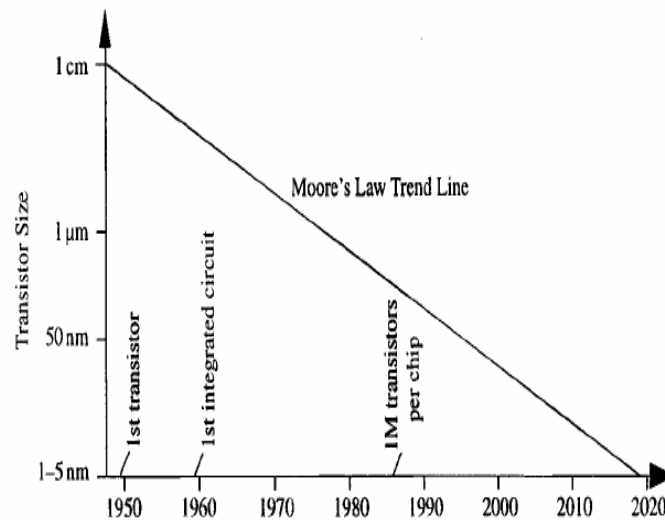
Pada skala nano, beberapa sifat fisik dan kimia bahan dapat berbeda secara signifikan dari bahan bangunan terstruktur dengan komposisi yang sama. Sebagai contoh, kekuatan teoritis dari nanomaterial dapat dicapai atau efek kuantum dapat muncul, kristal dalam skala nanometer memiliki titik lebur yang rendah (perbedaannya bisa sebesar $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) dan kisi yang berkurang, karena jumlah atom atau ion permukaan menjadi fraksi signifikan dari jumlah total atom atau ion dan permukaannya. Energi memainkan peran penting dalam stabilitas termal. Oleh karena itu, banyak dari sifat material sekarang yang harus ditinjau kembali mengingat fakta bahwa peningkatan rasio permukaan dan volume yang cukup besar dikaitkan dengan pengurangan ukuran material pada skala nano yang seringkali memiliki efek yang menonjol pada kinerja material. Secara historis, sifat material fundamental seperti modulus elastis telah dicirikan dalam spesimen massal menggunakan teknik makroskopis, dan yang lebih baru-baru ini menggunakan teknik mikroskopis. Namun, seiring dengan kemajuan nanofabrikasi, sifat massal ini tidak lagi cukup untuk memprediksi kinerja saat perangkat dibuat dengan dimensi kritis yang kecil.

Meskipun nanoteknologi merupakan area penelitian baru, nanomaterials tetap dikenal dan digunakan selama berabad-abad. Sebagai contoh, Cina menggunakan nanopartikel emas sebagai pewarna anorganik untuk mengenalkan warna merah ke dalam porselen keramik mereka lebih dari seribu tahun yang lalu. Artefak kaca Romawi mengandung nanopartikel logam, sehingga menghasilkan warna yang indah. Pada medival, nanopartikel digunakan untuk dekorasi jendela katedral.

Yang benar-benar baru mengenai nanosains adalah kombinasi kemampuan kita untuk melihat dan memanipulasi materi pada skala nano dan pemahaman kita tentang interaksi skala atom. Kemajuan dalam pengolahan bahan semakin canggih dan berkembang pesat, alat yang tersedia umumnya mampu digunakan untuk karakterisasi bahan dengan kekuatan tinggi, perpindahan dan resolusi spasial sekecil piconewtons ($\text{pN}=10^{-12}\text{ N}$), nanometer ($\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$) dan Angstrom ($\text{A}=10^{-10}\text{ m}$), masing-masing telah memberikan kesempatan yang belum pernah terjadi sebelumnya untuk menyelidiki struktur dan respons mekanis bahan pada skala nano. Selain itu, baru-baru ini perbaikan besar dalam dukungan komputer telah memungkinkan simulasi struktur material dan perilaku dengan tingkat akurasi yang tak terbayangkan yaitu sekitar satu dekade yang lalu.

Meskipun mempelajari bahan dalam skala nanometer dapat ditelusuri kembali selama berabad-abad, demam nanoteknologi saat ini setidaknya sebagian didorong oleh penyusutan perangkat dalam industri semikonduktor. Penurunan terus-menerus dalam dimensi perangkat telah mengikuti hukum Moore yang terkenal yang diprediksi pada tahun 1965 dan diilustrasikan

pada Gambar.1. Garis tren menggambarkan fakta bahwa ukuran transistor mengalami penurunan dengan faktor 2 setiap 18 bulan sejak 1950.



Gambar.1. “Hukum Moore” plot ukuran transistor pertahun.

Ada banyak perangkat elektronik berskala nano yang tersedia sekarang seperti persimpangan tunneling, Perangkat dengan saklar elektrik diferensial negatif yang dapat dikonfigurasi ulang, karbon nanotube transistor, dan transistor molekuler tunggal, kerapatan kisi kawat nano yang sangat tinggi dan sirkuit dengan logam dan kawat nano semikonduktor, dan sebagainya. Perangkat juga telah terhubung bersama untuk membentuk sirkuit yang mampu melakukan fungsi tunggal seperti memori dasar dan fungsi logika. Arsitektur komputer berbasis nanoelektrik (dikenal sebagai nanokomputer) juga telah dipelajari secara intensif. Berbagai teknik pengolahan telah diterapkan dalam fabrikasi nanoelektrik seperti berkas ion terfokus (FIB), litografi berkas elektron, dan litografi jejak. Hambatan utama dalam mencegah pengembangan perangkat tersebut meliputi penanganan benda berukuran nanometer seperti nanopartikel dan molekul, getaran molekuler, ketahanan dan konduktivitas listrik yang buruk. Tentu saja, Nanomaterial memainkan peran penting tidak hanya dalam elektronik berbasis semikonduktor.

Bahan berukuran nano saat ini digunakan di berbagai industri, misalnya partikel hitam karbon membuat ban karet tahan aus, nanofiber digunakan untuk isolasi dan penguatan komposit, besi oksida menciptakan bahan magnetik yang digunakan pada disk drive dan kaset audio-video, nano-seng oksida dan titania digunakan sebagai tabir surya untuk sinar UV, dan lain-lain. Partikel berskala nano dengan lapisan tipis saat ini sedang digunakan, antara lain, untuk membuat produk lebih ringan, lebih kuat atau lebih konduktif. Beberapa produk di pasaran yang menggunakan nanoteknologi adalah kaset rekaman magnetik, hard drive komputer, bumper pada mobil, kompas negara, lapisan pelindung pada kaca dan jendela untuk mengurangi silau cahaya, mobil converter katalitik, alat pemotong logam, agen ikatan gigi, bola tenis yang tahan lama, luka bakar dan pembalut luka, dan lain sebagainya. Aplikasi nanoteknologi dalam bidang kedokteran atau biologi telah menarik banyak perhatian dan menjadi ladang yang berkembang pesat. Salah satu aplikasi menarik dalam nanomedicine adalah penciptaan perangkat nano untuk terapi dan diagnostik yang lebih baik. Perangkat nano atau nanorobot semacam itu berfungsi sebagai kendaraan untuk pengiriman agen terapi, detektor atau pelindung yang melawan penyakit dini dan mungkin memperbaiki cacat metabolik atau genetik. Untuk aplikasi dalam kedokteran,

tantangan utamanya adalah "miniaturisasi" instrumen baru untuk menganalisis jaringan secara harfiah sampai ke tingkat molekuler, Untuk aplikasi dalam kedokteran, tantangan utamanya adalah "miniaturisasi", instrumen baru untuk menganalisis jaringan secara harfiah sampai ke tingkat molekuler, sensor yang lebih kecil dari sel yang memungkinkan untuk melihat fungsi yang sedang berlangsung, dan mesin kecil yang benar-benar beredar di dalam tubuh manusia yang mengejar patogen dan menetralkan racun kimia.

Peneliti berharap dapat mengembangkan aplikasi komersial baru dalam nanoteknologi untuk beberapa tahun ke depan. Antara lain sistem pengiriman obat lanjutan, termasuk perangkat implan yang secara otomatis mengelola obat dan berbagai level rasa obat, alat diagnostik medis, seperti mekanisme pencegah kanker dan diagnostik "lab-on-a-chip" untuk dokter, kipas pendingin atau wafer untuk mengganti kompresor di mobil, kulkas, AC dan perangkat lainnya, tanpa menggunakan bahan kimia atau komponen yang bergerak, sensor untuk bahan kimia di udara atau racun lainnya, bahan bakar solar sel dan tenaga portabel untuk menyediakan energi bersih yang tidak mahal, dan lain-lain

Nanoteknologi (NT) saat ini diusulkan untuk didefinisikan sebagai kompleks fundamental dan ilmu teknik yang mengintegrasikan kimia, fisika dan biologi dalam struktur nano dengan ilmu material, elektronika, dan proses teknologi yang difokuskan pada penelitian komprehensif struktur nano dalam pengembangan proses fisika-kimia atomistik, perakitan otomatis dari nanomaterial dan kerja benda menggunakan mikroskop probe kompleks yang dikombinasikan dengan alat lainnya, menghasilkan fabrikasi dan pembuatan perangkat nano, mesin nano, sirkuit terpadu ultra-rendah, sistem mekanika mikro-optoelektro, nano biorobot, dan lain lain.

Pada kenyataannya, Nanoteknologi (NT) telah muncul pada awal tahun 80-an, ketika mikroskop tunneling scanning, kekuatan atom dan mikroskop probe lainnya ditemukan. Hal ini telah memberi kesempatan untuk mewujudkan konsep utama NT yang dirumuskan oleh Richard Feynman, yaitu untuk merakit secara artifisial cara kerja nanomaterial dan perangkat nano dari atom tunggal dan molekul.

Keuntungan besar dari Pentium-4 atas IBM-360 telah dicapai dengan miniaturisasi sirkuit terpadu dan fabrikasi mikrochip yang mengandung ca. ukuran $\sim 10^9$ unit/cm² dari ~ 200 nm. Dan ini bukan batas, ukuran setiap individu dapat dikurangi setidaknya sesuai dengan besarnya masing-masing.

Berkenaan dengan dunia nano, sebuah pertanyaan alami telah muncul "di mana batas-batasnya?"

Secara formal hal tersebut dibatasi oleh ukuran nanopartikel, $d < 100$ nm. Secara fisik hal itu ditentukan oleh berbagai efek ukuran. Penurunan ukuran menghasilkan sifat fisik-kimia partikel yang berubah dan akibatnya sifat bahan nano berubah secara dramatis dan kadang ringan. Efek ukuran dapat dibagi menjadi dua jenis, yaitu internal dan eksternal, serta efek klasik dan kuantum. Efek ukuran internal atau intrinsik ditentukan sebagai perubahan sifat khas partikel (parameter kisi, suhu leleh, kekerasan, celah pita, luminesensi, koefisien difusi, aktivitas kimia, penyerapan, dll.) terlepas dari gangguan eksternal. Efek ukuran eksternal muncul tak terelakkan dan selalu dalam proses interaksi antara berbagai bidang fisik dan masalah di bawah penurunan unit bangunan (partikel, butiran, domain) sampai nilai penting, ketika ukurannya menjadi sebanding dengan panjang fenomena fisik (panjang bebas elektron, fonon, panjang koheren, panjang skrining, panjang gelombang iradiasi, dll). Pada gilirannya, efek ukuran klasik tampak menjadi jelas dalam variasi parameter kisi, kekerasan, plastisitas, konduktivitas termal, difusi, dll.

Efek ukuran kuantum memanifestasikan dirinya dalam pergeseran warna biru dari luminesensi, dalam munculnya keadaan kuantum berdimensi rendah yang khas, dalam kuantisasi elektrokonduktivitas medan magnet, dalam osilasi suhu kritis superkonduktivitas, magnetoresistansi dan karakteristik fisik lainnya pada generasi Hypersound, dll. Oleh karena itu, dengan mempelajari efek ukuran pada bahan baru berstruktur nano yang diaktifkan oleh berbagai bidang eksternal, salah satu harapannya adalah dapat menemukan efek dan fenomena baru untuk pengembangan nanoteknologi di basis ini.

Oleh karena itu, Nanoteknologi merupakan interdisiplin ilmu yang kompleks termasuk:

1. Nanokimia (nanokoloid, sol-gel dan kimia kuantum) telah ditetapkan untuk perakitan diri dan sintesis nanopartikel serta untuk penelitian efek ukuran intrinsiknya.
2. Nanofisika (fisika kuantum, spintronik, fotonik) ditujukan untuk perakitan buatan dan pembuatan struktur nano serta untuk penelitian efek ukuran eksternalnya.
3. Nanomaterial (teknologi bubuk nano, senyawa nano keramik, nanotribologi, nanosintering dan proses nano lainnya) ditakdirkan untuk penelitian, pengembangan dan produksi arsitektur baru berstruktur nano, nanomaterial yang fungsional dan nano komponen yang cerdas dengan sifat yang unik.
4. Nanoelektronik, optoelektronik dan rekayasa nano ditujukan untuk pengembangan proses teknologi baru, nanomotor, nanoaktuator, nanodevice, sistem mekanis mikro-optoelektronik (MEMS, MOEMS), sirkuit terpadu ultra-besar (ULCI), nanorobot, dll.
5. Nanobionik ditujukan untuk pengembangan kompleks mesin bio baru, seperti nanobiochips, nanobiorobot, dll.
6. Nanometrologi, merupakan bangunan nanodevice dan nano handcraft yang ditujukan untuk pengembangan alat nano khusus, instrumentasi, informasi dan sistem komputasi untuk mendukung NT itu sendiri.

Asosiasi ilmu pengetahuan ini dalam nanoteknologi mencerminkan interkoneksi inheren di sekitar objek nano dan perubahan paradigma teknologi, seperti nanomaterial, nanodevice atau nanosistem yang nampaknya dibuat oleh majelis buatan otomatis atau perakitan sendiri dari molekul atau kelompok secara keseluruhan, di sebuah tempat dengan proses teknologi tunggal yang menggabungkan mereka kemudian di microdevice, bukan dengan menggabungkan komponen yang berbeda seperti sekarang. Sebagai pengganti proses tradisional perawatan termomekanis (penggulungan, pemotongan, pengelasan, penyolderan, pencetakan, dll) dan proses mikro elektronik (deposisi uap kimia, fisika, litografi, dll), serta proses nanoteknologi atomistik baru (nanomanipulasi, buatan dan perakitan sendiri, nanolitografi, sintesis templat membran, sintesis sol-gel, epitaksi berkas molekuler, dll) diharapkan segera terlaksana.

Hidup di dunia makro manusia masuk ke dalam kontak merdu terkontrol dengan dunia nano terutama dengan menggunakan ujung mikroskop probe, jadi kontak "permukaan ujung" adalah kontak dari dunia makro dengan dunia nano. Oleh karena itu masalah utama nanoteknologi zaman sekarang adalah penelitian komprehensif dari mekanisme atomistik dalam fenomena kontak nano (adhesi, indentasi, gesekan, keausan, dll) yang bergantung pada jenis ikatan intermolekul antarmolekul interatomik, jenis dan struktur bahan kontak, ukuran tip dan struktur nano, nilai beban, lebar celah, lingkungan, suhu, medan listrik dan magnet eksternal, frekuensi dan intensitas gelombang elektromagnetik, dan sebagainya. Penelitian ini harus diungkapkan dalam pengembangan teknik manipulasi, karakterisasi, kontrol, dan posisi assembli dari struktur nano, khususnya dalam hal kekakuan, mencengkeram, menahan, memutar, memindahkan, memecahkan, mengatur ulang dan adhesi blok bangunan molekuler ke tempat

yang ditentukan. Operasi seperti itu pada tingkat atom dan molekuler hanyalah yang menjadi prinsip utama nanoteknologi.

Perlu ditekankan bahwa NT tidak bermaksud mengganti keberadaan teknologi mikroteknologi, namun tetap berhubungan dekat dengan mereka untuk melengkapi mereka dalam studi yang lebih dalam dan pengendalian dunia nano yang lebih tinggi.

Atom, molekul, gugus, fullerene, struktur supramolekuler, kristal, nanotube, kawat nano, nanorod, susunan dan kristal fotoniknya berfungsi sebagai tujuan NT.

Fullerene dan kelompok atom adalah struktur nano berdimensi nol (XD) terkecil yang disebut titik kuantum yang memiliki sifat yang melekat pada nanomaterial daripada atom tunggal. Perhatikan bahwa fullerene seharusnya tidak hanya berarti bola bucky C_{60} , tapi juga banyak cluster C_n dan noncarbon lainnya dan metcarbes $Me@C_n$. Saat ini sejumlah perangkat nano eksperimental dikembangkan di basis ini, seperti switcher, dioda, transistor, amplifier, sensor, filter optik, sel surya, perekam magnetooptik, dll.

Nanotube, nanorod, kawat nano, nanofiber mewujudkan sifat yang lebih maju dan menjanjikan sebagai kabel kuantum 1D yang nanoskopis dengan diameter panjang mikroskopis. Sifat uniknya berasal dari kemampuan cincin dan silindris jenis gelombang akustik dan elektromagnetik untuk diperbanyak sehingga membuat nanolaboratif yang unik untuk penelitian fenomena resonansi kuantum. Semua yang telah disebutkan di atas seperti kawat nano noncarbon 1D dan nanotube berdasarkan boron-nitrida, oksida, chalcogenides, dikloralogen, chalogenida, dan beberapa senyawa III-V dan II-VI lainnya yang memiliki karakteristik fisika-kimia yang paling banyak.

Dengan dikurangnya heterostruktur dua dimensi 2D, lapisan nano dan disk nano sebagai sumur kuantum 2D yang terkenal diyakini bermigrasi dari mikro menjadi nanoelektronik. Selain itu susunan 2D kawat nano dan nanotube yang dipesan dalam susunan hutan 2D atau kristal 2D nampaknya merupakan inti dari NT. Sifat unik mereka harus ditentukan oleh prinsip baru propagasi gelombang elektromagnetik berdasarkan undang-undang difraksi Bragg daripada pada refleksi internal total. Mereka adalah kuantum dan pada saat yang sama, kristal 2D makroskopis di mana berbagai keadaan kuantum dan efek resonansi sangat diharapkan. Sebenarnya keadaan resonansi seperti itu dapat dikenali sebagai pernyataan materi baru, penelitian yang tampaknya menjadi arah lanjutan nanofisika. Pada basis ini panduan gelombang, dioda pemancar laser, sensor inframerah dan nanodevice lainnya telah dikembangkan.

Desain dan perakitan media buatan semacam itu, mencari efek dan fenomena baru yang tidak biasa, serta pengembangan nanodevices terkini di basis mereka nampaknya merupakan cara yang paling menjanjikan dalam pengembangan NT terdekat. Contohnya adalah penemuan materi "kiri" atau metamaterials, di mana undang-undang pembiasan terbalik tidak konvensional, efek Doppler dan efek Cherenkov diamati. Dalam ilmu nanomaterial, teknik struktur-bentuk akan dimasukkan ke depan sebagai tambahan teknik pengotor. Bahan menjadi tidak mentah akan tapi sekaligus membentuk kerja nano. Perhatikan bahwa keuntungan dari nanomaterials diharapkan dapat memproklamasikan dirinya hanya pada pengembangan nanodevices, agas elektronik misalnya, bukan di industri skala besar.

Ciri khas dunia nano adalah pembatalan perbedaan antara materi hidup dan anorganik. Pertukaran substansi menjadi indikasi kehidupan yang memanifestasikan dirinya pada tingkat supramolekul daripada molekul. Protein, membran, dan asam nukleat mengacu pada struktur nano alam raksasa yang dibangun berdasarkan hasil perakitan sendiri. Analogi ini membuka kesempatan fantastis untuk pembuatan Nanomaterials dan Nanodevices oleh biomimikri

semacam itu. Pertumbuhan mutiara buatan di dalam kerang, serta pemesanan tidak ada sama sekali cacat menjadi 2D struktur nano pada permukaan semikonduktor di bawah pemboman ion dan implantasi adalah contohnya.

Pertanyaan utama adalah "apa ciri khas yang melekat pada nanoteknologi saat ini dengan mempertimbangkan bahwa fisika atom dan molekuler, teknologi sintesis kimia, mikroelektronika, dan lain-lain, ada sebelum era NT?" pembaruannya meliputi:

- Manipulasi buatan oleh objek nano dan perakitan otomatis dari nanodevices yang dirancang sebelumnya menggunakan pendekatan "bottom-up".
- Campur tangan yang disengaja dalam mekanisme proses dengan kontrol komprehensif dari perakitan mandiri kimia pada tingkat molekuler.
- Penemuan, desain dan produksi nanodevices ukuran submicrometer diikuti oleh integrasi mereka ke dalam sistem mikro, mezo, dan makro.

Memasuki NT maka mengingatkan kita akan beberapa ilusi dan masalah.

Pertama, penurunan ukuran partikel dibatasi dari bawah karena tidak selalu menghasilkan perbaikan sifat. Misalnya, ukuran inkorporasi dispersi yang optimal dalam keramik oksida ca. $\sim 10^{-20}$ μm terbukti ada, dimana kombinasi optimal kekerasan dan daya tahan tercapai.

Kedua, dengan mengurangi ukuran partikel proses ketidakstabilan termal dan transisi fasa yang ditunjukkan terjadi sehingga nondurabilitas nanosistem. Misalnya, kata-kata terkenal IBM, NANO, dan karang tenggelam pada substrat oleh mikroskop atomicforce ternyata tidak stabil karena difusi permukaan yang cepat dari atom bangunan. Karena semikonduktor dan keramik terikat kovalen sebaiknya tampak stabil dan tahan lama, nanomaterial untuk NT dianggap nonmetalik.

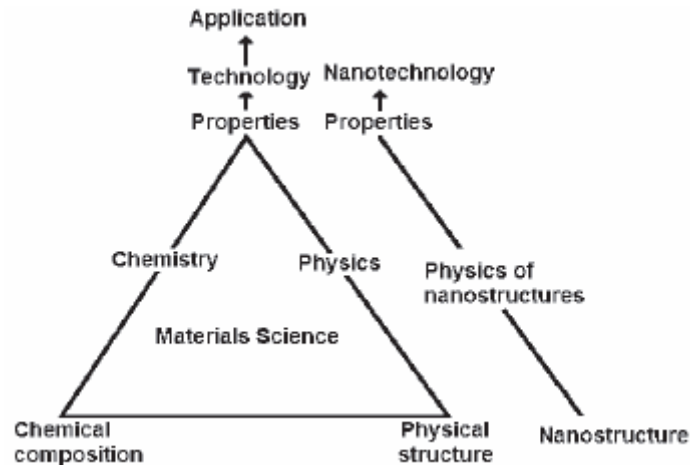
Ketiga, penyinaran kosmik dan latar belakang radiasi mampu melumpuhkan atom dari struktur nano yang menyebabkan degradasi sifat-sifatnya dan memburuknya operasi perangkat nano.

Keempat, kebisingan dan getaran termal akan menjadi keadaan yang signifikan yang mempengaruhi sifat dan karakteristik nanodevices. Secara khusus, hal ini membatasi kepastian posisi mikroskop probe, yang tidak boleh kurang dari setengah amplitudo getaran termal.

Kelima, bahkan konsentrasi pengotor yang melekat dan kontaminasi yang tak dapat diabaikan memungkinkan untuk menghancurkan proses perakitan, sehingga diperlukan umpan balik yang sangat tinggi dan proses pembersihan ruangan.

Penutup, semua penemuan fisik dalam ruang hampa telah dilakukan kecuali penemuan lebih lanjut dari vakum itu sendiri. Penemuan, hukum, fenomena, keputusan teknis, solusi, dan penemuan baru mungkin dibuat hanya dalam struktur nano tiruan yang dirancang khusus dan dirancang untuk dibuat oleh sains material masa depan.

Konsep sains material ditunjukkan pada gambar.2 menggambarkan interkoneksi inheren antara komposisi, struktur, sifat, teknologi dan aplikasi.



Gambar.2. Fundamental atau Dasar Ilmu Material

Material bukanlah bar kusam, kosong, blok, babi, akan tetapi ini adalah kata besar, semesta, media di mana hukum fisika baru dapat ditemukan. Sebenarnya ada 100 unsur alam murni dalam Tabel Periodik yang basisnya 10.000 binari XY, 1.000.000 XYZ terner, 100.000.000 kuartener, dan lain-lain yang secara teoritis senyawa tersebut dapat dihitung komposisi kimianya. Kelimpahan ini berkali-kali meningkat seiring dengan struktur fisik termasuk struktur nano. Namun hanya 500.000 senyawa yang saat ini diketahui ada dalam database kristalografi modern. Oleh karena itu kelimpahan senyawa baru yang belum ditemukan dengan sifat unik yang baru sangat besar membentuk perbatasan penelitian yang menantang untuk nanoteknologi masa depan.

Saat ini kita telah dihadapkan oleh NT di usia dini. Pengumuman proyek besar, seperti biochip dan nanobiorobot untuk obat-obatan, debu cerdas untuk penelitian ruang angkasa, dan sebagainya, telah menjadi motivasi untuk pengembangan yang intens, yang dapat mempengaruhi suatu pembangunan peradaban. Di Amerika Serikat, EC, Jepang, Rusia dan negara - negara terkemuka lainnya. Dana yang besar diberikan untuk proyek-proyek NT. Perspektif NT pada awal abad ke-21 terlihat sangat optimis, karena kenyataan yang parah mampu membuat prospek menjadi agak naif. Namun bagaimanapun, perkembangan NT tidak dapat dihindari dan pasti berhasil.

Tujuan dari buku ini adalah untuk merangkum dasar-dasar dan pendekatan teknis dalam pengolahan dan perilaku nanomaterial untuk memberikan pembaca informasi yang sistematis, komprehensif dan singkat di bidang nanomaterial dan nanoteknologi yang menantang. Oleh karena itu, bagian ini merupakan pengantar umum bagi mahasiswa ilmu fisika dan teknologi, khususnya mahasiswa teknik mesin dan sains material, dan untuk orang yang baru memasuki lapangan kerja.

2. KLASIFIKASI NANOSTRUKTUR

2.1 Klasifikasi Gleiter dari Bahan Berstruktur Nano

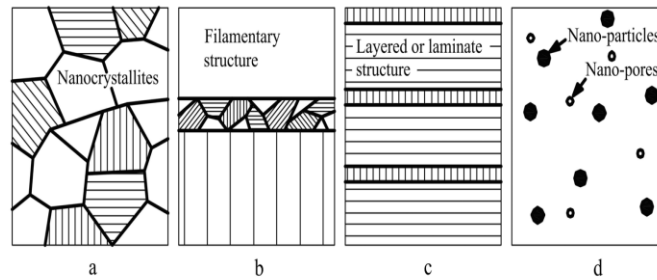
Material dan perangkat yang disinter dengan menggunakan manipulasi mikrostruktur pada tingkat atomik dapat dibagi menjadi tiga kategori.

Kategori pertama terdiri dari bahan atau perangkat dengan dimensi yang dikurangi dalam bentuk partikel berukuran nanometer, berukuran substrat, tertanam, kawat tipis atau film tipis. Teknik yang paling sering digunakan untuk menghasilkan mikrostruktur jenis ini adalah deposisi uap kimia (CVD), deposisi uap fisik (PVD), berbagai teknik aerosol, dan presipitasi dari uap, cairan atau padatan jenuh. Contoh penerapan teknologi yang terkenal dari bahan-bahan yang sifatnya bergantung pada jenis mikro ini adalah katalis dan perangkat semikonduktor yang menggunakan struktur sumur kuantum tunggal atau multilayer.

Kategori kedua terdiri dari bahan atau perangkat dimana mikrostruktur nanometer dibentuk terbatas pada luas permukaan yang tipis (berukuran nanometer) dari material bulk. PVD, CVD, implantasi ion dan perawatan sinar laser adalah prosedur yang paling banyak diterapkan untuk memodifikasi komposisi kimia dan struktur atom permukaan padat pada skala nanometer. Permukaan dengan ketahanan korosi yang disempurnakan, kekerasan, ketahanan aus atau lapisan pelindung adalah contoh yang diambil dari teknologi saat ini dimana sifat lapisan permukaan tipis diperbaiki dengan cara menciptakan mikro berukuran nanometer di daerah permukaan yang tipis. Misalnya, pola berupa sederetan pulau berukuran nanometer yang dihubungkan dengan kabel tipis. Pola jenis ini dapat disintesis dengan litografi, dengan cara probe lokal (misalnya ujung mikroskop tunneling, metode dekat medan, ion elektron atau ion terfokus) dan proses presipitasi permukaan. Proses dan perangkat semacam itu diharapkan dapat memainkan peran kunci dalam produksi perangkat elektronik generasi berikutnya seperti sirkuit terpadu, memori terabit, transistor elektron tunggal, komputer kuantum, dll.

Kategori ketiga terdiri dari padatan dalam jumlah besar dengan mikrostruktur berskala nanometer. Itu adalah padatan di mana komposisi kimia, susunan atom dan ukuran blok bangunan (misalnya kristalit atau kelompok atom molekuler) yang membentuk padatan bervariasi pada panjang skala beberapa nanometer sepanjang bulk.

Salah satu hasil dasar ilmu material adalah wawasan bahwa sebagian besar sifat padatan bergantung pada mikrostrukturnya. Penurunan dimensi spasial, atau kurungan partikel atau partikel kuasi dalam arah kristalografi tertentu di dalam struktur umumnya menyebabkan perubahan sifat fisik sistem ke arah tersebut. Oleh karena itu klasifikasi lain dari bahan dan sistem berstruktur nano pada dasarnya bergantung pada jumlah dimensi yang berada dalam kisaran nanometer: (a) sistem 3D terbatas dalam tiga dimensi, misalnya struktur yang biasanya tersusun dari kristal-kristal yang dikalikan equiaxed; (B) sistem 2D terbatas dalam dua dimensi, misalnya struktur filamen dimana panjangnya jauh lebih besar daripada dimensi penampang melintang; (C) sistem 1D yang dibatasi dalam satu dimensi, misalnya berlapis atau struktur laminasi; (D) struktur berdimensi 0D-nol, misalnya Nanopori dan nanopartikel.



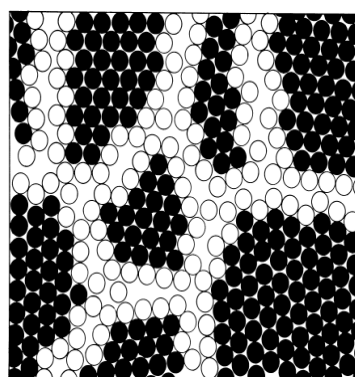
Gambar.3. Skema Klasifikasi Nanomaterial:

(a) Struktur 3D; (b) 2D; (c) 1D; dan (d) 0D.

Contoh yang paling terkenal dari korelasi antara struktur atom dan sifat material bulk mungkin adalah variasi spektakuler dalam kekerasan karbon saat berubah dari berlian ke grafit. Variasi yang sebanding telah dicatat jika struktur atom dari suatu padatan menyimpang jauh dari ekuilibrium atau jika ukurannya dikurangi menjadi beberapa jarak interatomik. Contoh kasus terakhir adalah perubahan warna kristal CdS, jika ukurannya dikurangi menjadi beberapa nanometer.

Struktur tiga dimensi atau bahan curah dengan mikro berukuran nanometer dirakit dari blok bangunan berukuran nanometer atau butiran yang sebagian besar merupakan kristalit. Model skematis dari material berstruktur nano ditunjukkan pada Gambar. 4.

Blok bangunan ini mungkin berbeda dalam struktur atomnya, orientasi kristalografi dan komposisi kimianya. Jika blok bangunannya adalah kristalit, antarmuka yang tidak koheren atau koheren dapat terbentuk di antara keduanya, tergantung pada struktur atom, orientasi kristalografi dan komposisi kimia dari kristal yang berdekatan. Dengan kata lain, bahan yang dirakit dari blok bangunan berukuran nanometer secara mikrostruktur heterogen terdiri dari blok bangunan (misalnya kristalit) dan daerah antara blok bangunan yang berdekatan (misalnya batas butir). Struktur inheren ini heterogen pada skala nanometer dan sangat penting bagi banyak sifatnya dan cara membedakannya yaitu dari kaca, gel, dan lain-lain yang secara mikrostruktur homogen.

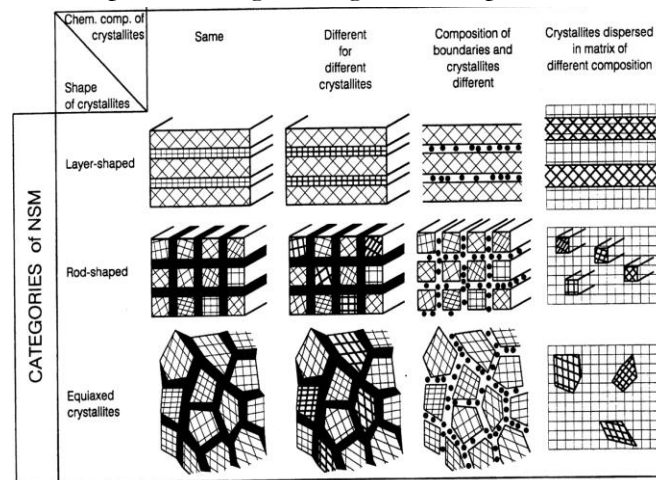


Gambar.4. Model Skematik dari Bahan Berstruktur Nano
(d disesuaikan dengan Gleiter H., *Acta Mater.*, 2000, vol.48)

Bahan berstruktur nano (NSMs) sebagai subjek teknologi adalah bahan berdimensi rendah yang terdiri dari unit bangunan submikron atau skala nano setidaknya dalam satu arah dan menunjukkan efek ukuran. Pengembangan kebutuhan sains apapun dalam klasifikasi. Skema klasifikasi pertama NSM diusulkan oleh H. Gleiter pada tahun 1995 dan dilanjutkan dengan V.Pokropivny dan V. Skorokhod pada tahun 2005. Dalam beberapa tahun terakhir, ratusan

NSMs baru dan kelimpahan struktur nano yang baru (NSs) telah diperoleh sehingga kebutuhan dalam klasifikasinya menjadi matang.

Bentuk kristal dan komposisi kimia diasumsikan oleh Gleiter sebagai dasar dari skema klasifikasi NSM dimana batas butir antar-kristal dan kristalit dianggap sebagai blok bangunan (gambar 5). Namun skema ini tampaknya tidak lengkap karena struktur nol dan satu dimensi (0D, 1D) seperti fullerenes dan nanotube tidak dipertimbangkan. Oleh karena itu dalam skema ini sebenarnya ada 3 kelas dan 4 tipe di masing-masing kelas daripada 12 kelas.



Gambar.5. Skema lasifikasi Gleiter untuk NSM sesuai dengan komposisi kimianya dan dimensi (bentuk) kristalit (elemen struktur) yang membentuk NSM.

2.2 Klasifikasi Struktur Nano dengan Dimensi

Nanostructures (NSs) harus dipisahkan dari NSM karena yang pertama (NS) dicirikan oleh bentuk dan dimensi sedangkan yang terakhir (NSMs) dengan komposisi sebagai tambahan. Oleh karena itu NS harus diklasifikasikan secara akurat pada salah satu tanda, yaitu dimensi sebagai atribut alami umum, yang mengintegrasikan ukuran dan bentuk. Kelimpahan bentuk untuk materi bulk 3D tidak terbatas. Dalam transisi ke dunia nano, perbedaan atom antara beberapa bentuk dapat diabaikan karena sama dengan dimensi rendahnya. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa sejumlah kelas NS menjadi terbatas. Hal ini menimbulkan masalah klasifikasi NSs modern.

Di bawah struktur nano kita memahami struktur satu ukuran yang paling sedikit kurang atau sama dengan yang kritis d^* , $d \leq d^* \approx 102$ nm. Nilai d^* tidak memiliki arti tertentu karena didikte oleh karakteristik kritis dari beberapa fenomena fisik (panjang jalur bebas elektron, fonon, panjang gelombang de Broglie, panjang gelombang elektromagnetik dan akustik eksternal, panjang korelasi, panjang penetrasi, Panjang difusi, dll) sehingga menimbulkan efek ukuran.

Kita bentuk klasifikasi NS pada dimensinya. Ini mungkin salah satu dari keempat dimensi, yaitu 0D, 1D, 2D atau 3D. Semua NS dapat dibangun dari unit dasar (blok) yang memiliki dimensi rendah 0D, 1D, dan 2D. Tidak dapat digunakan untuk membangun NSs berdimensi rendah kecuali matriks 3D. Namun struktur 3D dapat dianggap sebagai NSMS jika mereka melibatkan NSD 0D, 1D, 2D. Ini hanya kasusnya bahwa Glieter mempertimbangkan dalam klasifikasinya NSMnya.

Mari kita perkenalkan notasi NSs

KDlmn ... (1)

Dimana k adalah dimensi NS secara keseluruhan, sedangkan bilangan bulat l, m, n menunjukkan dimensi unit bangunan dari berbagai jenis. Setiap bilangan bulat l, m, n mengacu pada tipe unit yang berbeda. Sehingga jumlah bilangan bulat ini harus sama dengan jumlah unit yang berbeda. Dari definisi NSs mempengaruhi kondisi yaitu $K \geq l, m, n$, dan $k, l, m, n = 0,1,2,3$. Ini mengikutidari kondisi ini yang membatasi jumlah kelas NSs ada yaitu 3 macam unit dasar (01, 1D, 2D). 9 kelas tunggal jenis kDl yang dibangun dari unit sortir, 19 kelas biner tipe kDlm yang dibangun dari 2 unit sortir, dan variasi rangkap tiga, rangkap empat, dan kelas-kelas lainnya. Membatasi klasifikasi oleh 5 struktur rangkap tiga utama tipe kDlmn yang dibangun dari 3 macam kesatuan. Sehingga kita dapatkan hasil $3 + 9 + 19 + 5 = 36$ kelas NS yang ditunjukkan pada gambar 6.

Dimensionality classification of nanostructures (L < 100 - 500 nm)

Designation: dimensionality of NS → $kDlmn$ ← dimensionality of elementary units

$$k \geq l, m, n \quad \{k, l, m, n\} = \{0, 1, 2, 3\}$$

Elementary building units :

1. 00 ● ○	Molecules, clusters, fullerenes, rings, metacarb, theroids, domena, particles, powders, grains, schwartzons	2. 10 —	nanotubes, fibers, filaments, whiskers, spirals, belts, springs, horns, columns, needles, pillars, helicoids, wires, ribbons	3. 2D —	layers
--------------	---	------------	--	------------	--------

0D-nanostructures :	4. 000 ○ ○ ○	uniform particles arrays	5. 0000 ○ ○ ○ ○	heterogeneous particles arrays, "core-shell" dendrimers, onions
1D-nanostructures :	6. 100 ○ ○ ○ ○ ○	molecular chains, polymers	7. 1000 ● ○ ○ ○	heteropolymers
	8. 101 — ○ —	bundles, ropes, cables, corals	9. 1011 — ○ — —	heterochains, heterocables, saws, hair, heterobundles, junctions, combs, bows
			10. 1010 — ○ ○ ○ —	beads, pea-pods, fullerene-fibers

2D-nanostructures :	11. 200 ○ ○ ○ ○ ○	fullerene films	12. 201 — — — — —	nanostraw, PhC, fibers films	
13. 202 □ □ □ □ □	tiling, mosaic, layered films	14. 2000 ○ ○ ○ ○ ○	heterofilms of heteroparticles, fullerene-powders	15. 2010 — ○ ○ ○ —	films of pods, fullerene-fibers
17. 2020 □ □ □ □ □	fullerene-plate films	18. 2021 — — — — —	bridges, fiber-layer films	19. 2022 — — — — —	hetero-layers, MOS-structures
				20. 20210 — ○ ○ ○ —	fullerene-fiber-layer films
				16. 2011 — — — — —	films of fibers and nanotubes, PhC-waveguides

3D-nanostructures :	21. 300 □ □ □ □ □	Fullerites, clathrates, powder skeletons, log	22. 301 □ □ □ □ □	skeletons of fibers, nanotubes	23. 302 □ □ □ □ □	layer skeletons, buildings, honeycombs, foams	24. 3000 □ □ □ □ □	soils, colloids, smogs, heteroparticles composites
25. 3010 □ □ □ □ □	skeletons of fibers-powders	26. 3011 □ □ □ □ □	skeletons of heterofibers, nanotubes	27. 3020 □ □ □ □ □	intercalates, skeletons of layers and powders	28. 3021 □ □ □ □ □	Cross-bar-layer, layer-fiber skeletons	
29. 3022 □ □ □ □ □	heterolayers	30. 3030 □ □ □ □ □	opals, dispersions, particles, pores, fullerenes in matrix	31. 3031 □ □ □ □ □	membranes, PhC, fiber composites, waveguides	32. 3032 □ □ □ □ □	friction pairs, contacts, interfaces, cavities, grain boundaries	
33. 30210 □ □ □ □ □	composites of layers, fibers and particles in matrix	34. 30310 □ □ □ □ □	membranes + impurities, powder-fiber composites	35. 30320 □ □ □ □ □	powder-layers composites	36. 30321 □ □ □ □ □	layers-fibers-composites in matrix, VCSEL	

Notices :

1. Interfaces between building units not regarded as additional 2D-NSs
2. Inverse NSs with cavity building units not regarded as separate ones
3. The classification may be extended with account of fourfold combinations

Gambar 6 Dimensi klasifikasi struktur nano.

Semua jenis NS yang dikenal dalam literatr termsuk dalam kelas ini. Namun, beberapa kelas masih tetap tak mampu di tunjukkan meskipun ada kemampuan prediktif klasifikasi yang disarankan. Atas dasar ini klasifikasi gabungan NSMs dapat terjadi dikembangkan lebih lanjut dengan memperhitungkan tanda-tanda kurang penting, khususnya tipe dan komposisi bahan seperti polimer, logam, dielektrik, semikonduktor, keramik (karbida, nitride, boride, oksida, dll).

2.3 Konsep Teknik Bentuk Permukaan dalam Sains Nanomaterial

Konsep teknik batas adalah apperenat dari klasifikasi Gleiter menyatakan bahwa sifat-sifat NSM sangat bergantung pada batas butir. Serupa dengan konsep baru dari teknik batas mengikuti bentuk klasifikasi yang diusulkan. Dalam klasifikasi ini sifat NSs sangat bergantung pada permukaan bebas bentuk. Hal ini didasarkan pada perbedaan penting antara batas butir intercrystalline dan permukaan bebas. Batas-batasnya menimbulkan efek ukuran klasik dala (IC) sebagai peningkatan difusi, penurunan titik leleh, parameter kisi, dan sebagainya. Permukaannya menentukan bentuk, ukuran, dimensi, dan demikian kelsnya yaitu kelas NSs. Tebal tipis bebas permukaan dapat berfungsi sebagai cermin untuk refleksi, akstik, dan gelombang de Brouglie, berbeda dengan batas difusi yang menebal, yang hanya menularkan dan menghaburkan gelombang. Hal ini menempatkan pada bagian terdepan indeks pembiasaan, penyerapan, dan transmisi semua gelombang sebagai ciri khas utama NSs.

Nilai klasifikasi apapun ditentukan oleh kemampuan untuk memprediksi beberapa kandungan umum. Dengan tujuan menghubungkan apapun untuk setiap kelas NS dalam kasus ini. Kandungan umum harus berkaitan dengan perwakilan untuk kelas NS ini. Lalu menentukan sebuah kelas NS sehingga kita mampu memprediksi sifat umunya. Namun saat ini, sifat NS sangat langka dipelajari. Secara khusus kepadatan bergantung umum pada kepadatan electron (DOS) pada dimensi _NS yang dikenal yaitu dan untuk struktur nano berturut-turut 3D, 2D, 1D, dan 0D. Sebab itu kami dapat memprediksi perlakuan umum dari DOS masing-masing kelas NSs menggabungkan DOS bentuk umu unit dan NS sebagai keseluruhan. Seumpamanya DOS pada 2D1 kelas NS mungkin memprediksikan menjadi $\sim const 1\rho(E) \sim const + \frac{1}{\sqrt{E-E_0}}$.

Selain dimensitas ukuran NS menjadi faktor utama menentukan sifat-sifatnya. Dalam kasus kompleks nanopartikel ekdternal $d \ll \lambda$ ukuran dan bentuknya tidak mempengaruhi interaksinya dengan medan elektromagnetik eksternal. Namun sebaliknya pada kasus kompleks materi 3D massal dari internal $\gg \lambda$ ukuran bentuknya tidak berpengaruh. Interaksi dengan gelombang internal karena intensitas hamburan dan redaman kuat . Hanya jika $d \sim \lambda$ batasan ukuran NS mengarah ke pengurangan kuantum dan menyebabkan efek ukuran kuantum (IQ) terwujud dalam spektrum optik. Elekteron refleksi dari permukaan NS ketika panjang jalur electron bebas menjadi lebih besar maka ukuran NS $El \geq d$, dapat menyebabkan penurunan konduktivitas ddl. Fonon refleksi dari permukaan NS saat panjang jalur bebas fonon menonjol ukuran NS, $ph l \geq d$ dapat menyebabkan terpotongnya spectrum fonon gelombang panjang, dan penurunan konduktivitas termal, kapasitas panas, suhu,debye, generasi hipersound dan efek ukuran IQ lainnya. Variasi efek ukuran eksternal, baik tipe klasik (EC), dan tipe quantum (EC), mungkin timbul dibawah interaksi NSs dengan medan eksternal, bila panjang gelombangnya menjadi kompatibel dengan ukuran NS $\lambda_{em} \approx d$. Dalam hal ini kondisi refleksi total atau refleksi bragg / 2 $em d \cdot \theta = n\lambda$ dapat dipenuhi. Misalnya, NSs kelas 2D11 seperti itu sebagai Kristal fotonik dapat bertindak sebagai petunjuk gelombang ringan dan media kidal yang tidak biasa femnomena unik diprediksi yaitu indeks bias negative, inverse Doppler dan efek Cherenkov.

Selain variasi efek ukuran pada efek resonansi terbukti kemungkinan di NS khususnya Aaronov-Bohm, magneto akustik, efek fotogalvinik, dimana NS berfungsi sebagai resonator gelombang akustik, elektronik, elektromagnetik. Khusus pada nanotube Kristal pada single special super-frequency khas photo-acousto-electronic super-resonance antara microwave, hipersound, dan bahan gelombang yang telah disarankan. Keadaan ini dapat dianggap sebagai ide keadaan bahan, struktur nano yang kehilangan tekanan dan mengkonversi pada

elektromagnetik, akustik, dan elektronik energi, antara satu dengan yang lainnya disarankan untuk memungkinkan.

Kita dapat menyimpulkan bahwa sesuai dengan yang disarankan teknik bentuk permukaan sebagai bentuk geometri yang menjadi prinsip faktor yang tetap pada kandungan NSMS. Dalam perbandingan dengan kelas 36 pada gambar 6 dimana hanya 4 kelas dalam skema Gleiter maksud dalam gambar 5 dimana lebih dari 32 kelas tidak ada meskipun hanya ada baru kelas yang termasuk dalam menuju nanoteknologi.

Geometri selalu berperan luar biasa dalam bidang fisika. Umumnya prinsip Einstein pada teori relativitas umum dapat dikatakan bahwa fisika adalah geometri ditambah fisik hukum. Pada alam semesta diterapkan pada dunia prinsip nano adalah nano fisika adalah geometri permukaan dan ukuran NSs pada karakteristik fenomena dalam pasangan dengan prediksi efek ukuran baru dan fenomena resonansi. Bentuk geometri dapat didesain secara teoritis dalam pasangan dengan prediksi efek ukuran ide dan fenomena resonansi.

Ide baru muncul dari desain teoritis efek ukuran teoritis efek ukuran dari desain teoritis efek ukuran baru dan resonansi fenomena menggabungkan keragaman bentuk NSs dengan karakteristik kritis bahan. Menyatakan maknanya masing-masing 36 dan 10 seorang bisa mendapatkan yang terbatas yang terbatas angka ((360) dari efek ukuran dan fenomena resonansi. Dalam hasil bidang nano sarta dapat digambarkan sebagai banyak ruangan (~360) efek ukuran dan fenomena resonansi. Parafase kata-kata pepatah Feynman yang terkenal bisa kita katakan “ada banyak ruangan kelas terbatas dibawah “.

Oleh karena itu hasil utama dari klasifikasi yang diusulkan adalah kesempatan Prediksi apriori dan desain teoritis NSMs novel dengan sifat unik. Perhatian harus difokuskan pada rekayasa bentuk permukaan NSs selain butiran Batas memperluas paradigma ilmu nano berstruktur dan nanoteknologi.

3. Sifat Material Struktur Nano

3.1 Latar belakang

Material berstruktur nano (NSM) memiliki sifat tersendiri Mereka dari bahan 3D makroskopik massal. Sehubungan dengan logam dan paduan mikrostruktur (MSM), NSM mengandung yang lebih tinggi Fraksi volume batas butir (misalnya untuk ukuran butir 10 nm, antara 14 Dan 27% dari semua atom berada di suatu wilayah dalam 0,5-1,0 nm dari batas butir). Oleh karena itu, batas butir memainkan peran penting dalam sifat material. Perubahan dalam ukuran butir menghasilkan kepadatan tinggi dari antarmuka yang tidak koheren atau cacat kisi lainnya seperti dislokasi, kekosongan, dll. . Karena ukuran butir d dari padatan menurun, Proporsi atom yang berada pada atau dekat batas butir relatif terhadap yang berada di dalam bagian dalam butir kristal, sisik $1/d$. Ini memiliki implikasi penting sifat bahan ultra-halus yang pada dasarnya akan dikendalikan oleh Sifat antarmuka bukan dari yang terbesar. Kesalahpahaman antara kristal-kristal yang berdekatan dalam batas butir mengubah atom struktur (misalnya kepadatan atom rata-rata, koordinasi tetangga terdekat, dll.) bahan. Pada kepadatan cacat tinggi fraksi volume cacat menjadi sebanding dengan fraksi volume dari daerah kristal. Padahal, begitulah kristal itu Diameter menjadi sebanding dengan ketebalan antarmuka. Dari kursus fisika dan mekanik, peran cacat struktural dalam material Sifat sudah mapan Vacancies adalah titik cacat dalam struktur kristal padat yang dapat mengendalikan banyak sifat fisik pada bahan seperti konduktivitas dan reaktivitas. Namun, nanocrystals diprediksi pada dasarnya bebas dari kekosongan mereka ukuran kecil menghalangi konsentrasi kekosongan yang signifikan. Hasil ini penting konsekuensi untuk semua sifat termo mekanis dan proses (seperti creep dan curah hujan) yang didasarkan pada kehadiran dan migrasi kekosongan dalam kisi. Cacat planar, seperti dislokasi, dalam struktur kristal padatan adalah sangat penting dalam menentukan sifat mekanik material ini. Diharapkan dislokasi akan memiliki peran yang kurang dominan untuk dimainkan dalam deskripsi sifat nanocrystals daripada deskripsi sifat-sifat mikrokristal (Mc), karena didominasi permukaan kristal dan antarmuka. Energi bebas sebuah dislokasi terdiri dari beberapa istilah : (i) energi inti (dalam radius sekitar tiga bidang kisi dari inti dislokasi), (ii) energi tegangan elastis di luar inti dan memperluas batas Kristal (iii) energi bebas yang timbul dari kontribusi entropi. Pada MC, istilah pertama dan kedua meningkatkan energi bebas dan sejauh ini merupakan istilah yang paling dominan. Oleh karena itu dislokasi, tidak seperti kekosongan dan jangan ada dalam kesetimbangan termal.

Dalam nanocrystal, energi regangan elastis berkurang. Kekuatan pada dislokasi karena tekanan yang diterapkan secara eksternal dikurangi dengan faktor sekitar tiga dan interaktif kekuatan antara dislokasi dikurangi dengan faktor sekitar tiga dan interaktif kekuatan antara dislokasi dikurangi dengan faktor-faktor sekitar 10. Jadi, tingkat pengembalian kembali. Dan anil dari dislokasi ke permukaan bebas diperkirakan akan berkurang, seperti baik. Dislokasi diposisikan lebih dekat bersama dan dislokasi gerakan di jaring tersebut terhalang oleh interaksi di antara mereka. Bersama dengan energi regangan elastis yang berkurang, fakta ini menghasilkan dislokasi yang relative tidak bergerak dan stress yang dipaksakan. Fakta ini menghasilkan dislokasi yang relatif tidak bergerak dan stres yang dipaksakan Diperlukan untuk mengubah bentuk bahan meningkat dengan penurunan ukuran butir. Apalagi struktur nano memungkinkan paduan komponen yang biasanya tidak bercampur dalam padatan atau cairan. Misalnya pada gambar 4 secara skematis mewakili mode.

Paduan tembaga - bismut (Cu - Bi) berstruktur nano. Bismut atom tergabung dalam batas di lokasi peningkatan volume bebas lokal. Dalam paduan nanokristalin besi perak (Ag-Fe), ada campuran Kristal Ag dan Fe berukuran nanometer. Di daerah antarmuka (tegang) antara Ag dan Fe, larutan padat atom Fe pada Kristal Ag dan atom Ag pada Fe Kristal terbentuk meskipun kedua komponen tersebut tidak bercampur dalam cairan dan juga dalam keadaan padat. Efek serupa dapat terjadi pada batas butir antara Fe yang berdekatan dan Kristal Ag. Dari sudut pandang fisika, efek ukuran penting jika ukuran karakteristik dari blok bangunan mikro dikurangi ke titik di mana panjang kritis skala fenomena fisik (misalnya jalur bebas rata-rata elektron atau fonon, panjang koherensi, panjang skrining, dll) menjadi sebanding dengan karakteristiknya ukuran kristalit. Dari materi dasar fisika dan kimia, dualitas partikel gelombang – elektron penyusunan atom dan persamaan Schrodinger, yang merupakan dasar nonrelativistik persamaan gelombang yang digunakan dalam satu versi mekanika kuantum untuk menggambarkan perilaku partikel dalam medan gaya, sudah terkenal. Persamaan Schrodinger adalah Digunakan untuk menemukan tingkat energi yang diizinkan dari sistem mekanika kuantum (seperti atom atau transistor). Fungsi gelombang yang terkait memberikan probabilitas untuk menemukan partikel pada posisi tertentu. Solusi untuk persamaan ini adalah gelombang yang menggambarkan kuantum. Aspek system atau kata lain persamaan Schrodinger adalah representasi dari fungsi gelombang yang menghasilkan probabilitas variabel fisik dalam istilah dari nilai harapan. Hal ini menunjukkan bahwa struktur band elektron padatan mempertimbangkan gelombang elektron dalam sebuah potensi kristal periodik. Salah satu pendekatannya adalah memperlakukan electron bebas kuantum logam secara mekanis dan mempertimbangkan sifat gelombang mereka. Valensi bebas electron diasumsikan dibatasi dalam sumur potensial yang pada dasarnya berhenti Mereka meninggalkan logam (model 'partikel-dalam-kotak').). Batas kotak kondisi membutuhkan fungsi gelombang untuk lenyap dan yepi Kristal (atau kotak). Fungsi gelombang yang diizinkan diberikan oleh persamaan schrodinger yang kemudian sesuai panjang gelombang tertentu. Untuk kotak satu dimensi panjang L, panjang gelombang yang diizinkan adalah $\lambda_n = 2L / n$, dimana $n = 1, 2, 3, \dots$ adalah keadaan jumlah kuantum. Bentuk gelombang vektor lalu $k_n = n\pi / L$.

Dalam model elektron bebas, energi dari keadaan elektronik bergantung pada $1/L^2$ dimana L adalah dimensi sistem pada arah tertentu; Jarak antara Tingkat energi berturut-turut juga bervariasi seperti $1 / L^2$. Perilaku ini juga jelas dari Deskripsi yang solid seperti molekul raksasa: seperti jumlah atom dalam molekul meningkat, orbital molekul secara bertahap bergerak lebih dekat bersama-sama. Jadi jika jumlahnya atom dalam suatu sistem, maka skala panjangnya, secara substansial berbeda dengan yang normal bahan curah, energi dan pemisahan energi dari masing-masing negara elektronik akan melakukannya sangat berbeda seiring berkurangnya ukuran sistem, pita energi yang diijinkan menjadi sangat substansial lebih sempit dari padatan tak terbatas. Sifat elektronik terdelokalisasi yang solid menjadi sangat terdistorsi dan elektron dalam sistem dimensi-dimensi cenderung berperilaku lebih seperti deskripsi 'partikel dalam kotak'; Inilah fenomena kuantum kurungan. Dengan kata lain, keadaan elektronik lebih seperti yang ditemukan di lokalisasi Ikatan molekul daripada yang padat makroskopik. Efek utama dari perubahan ini terhadap struktur elektronik massal adalah mengubah Total energi dan karenanya, mengabaikan pertimbangan entropi dan stabilitas termodinamika dari sistem skala panjang yang dikurangi relatif terhadap kristal bulk normal. Ini bisa Memiliki sejumlah implikasi penting. Hal ini dapat mengubah stabil yang paling energik lapisan dapat mengadopsi struktur kristal yang berbeda dari bahan bulk normal. Untuk contohnya, beberapa logam yang biasanya mengadopsi atom heksagonal tertutup rapat pengaturan telah dilaporkan mengadopsi struktur kubus yang berpusat

pada wajah yang terkungkung sistem seperti metalik multi lapisan. Jika struktur kristalografi yang berbeda diadopsi. Di bawah beberapa skala panjang kritis tertentu, maka ini muncul dari yang sesuai

perubahan kepadatan elektronik negara, yang sering mengakibatkan berkurangnya energi total untuk sistem. Pengurangan ukuran sistem dapat mengubah reaktivitas kimiawi, yang akan menjadi sebuah fungsi struktur dan pendudukan energi elektronik terluar. Sejalan dengan itu, sifat fisik seperti listrik, termal, optik dan magnetik karakteristik, yang juga bergantung pada susunan elektron terluar tingkat energi, bisa berubah. Misalnya, sistem logam bisa mengalami metal - Transisi insulator sebagai ukuran sistem menurun, dihasilkan dari pembentukan sebuah celah pita energi terlarang. Sifat lain seperti kekuatan mekanik itu, untuk yang pertama Aproksimasi, tergantung pada perubahan struktur elektronik sebagai fungsi penerapan Stres, dan karenanya interatomic spacing, mungkin juga akan terpengaruh. Properti transportasi mungkin Juga berubah karena mereka sekarang mungkin menunjukkan perilaku yang terkuantisasi dan bukannya terus-menerus, arena perubahan sifat dan pemisahan tingkat energi elektron.

Tabel 1 Sifat material MC dan NC pada beberapa komposisi kimia yang sama

Material	Struktur		Ukuran butir, nm
	Nano	Konvensional	
Y ₂ O ₃	monoklinik	kubik	≈13
ZrO ₂	tetragonal	monoklinik	8–26
ZrO (YSZ)	konduktivitas reduksi panas	reguler	24–30
TiO ₂	Anatasi		50
Cr ₂ O ₃	Superparamagnetik	Antiferomagnetik	>80
Ba TiO ₃	Kubik	tetragonal	120
BaTiO ₃	Variasi T _{curi}	Konstan T _{curi}	120
Cu	Reduksi modulus young	Reguler	<100
Ni	Reduksi T _{curie}	reguler	<100

3.2 Permukaan Kandungan Dalam

NSM memiliki permukaan dalam yang sangat dalam Sf antara nanograins di Polikristit. Perhatikan misalnya area spesifik (area per satuan volume) permukaan internal Untuk kristal 2D berpori seperti selaput. Jumlah pori silindris dalam volume

$$n = \frac{L^3}{L \cdot a^3} = \frac{L^3}{a^3} = \left(\frac{L}{a}\right)^3, \text{ adalah area pada satu lubang adala } S_p = \pi dL, \text{ kemudian area khusus adalah } S_f = \pi dL \cdot \left(\frac{L}{a}\right)^2 = \frac{\pi L^3}{d} \left(\frac{d}{a}\right)^2$$

3.3 Meningkatkan energi dan ketegangan permukaan

Energi adalah karakteristik fisik utama karena pengetahuan yang memberi kita Kemungkinan untuk menghitung berbagai karakteristik turunan seperti modula elastis, Kapasitas panas, dll, menggunakan pendekatan termodinamika. Dengan permukaan yang meluas, nanocrystals karenanya membebaskan bebas dari luar Energi permukaan (energi Gibbs).

$$\Delta G^s = \gamma \cdot S_f \quad (2)$$

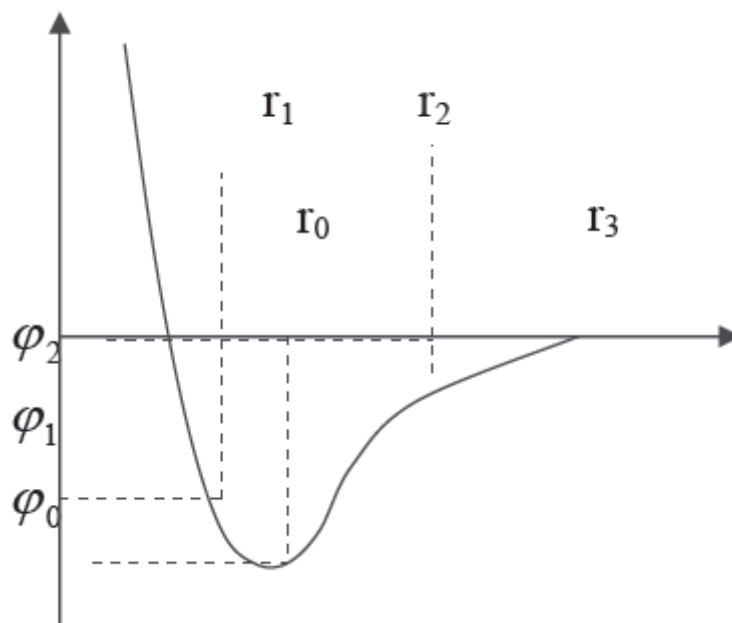
Dimana γ adalah energi permukaan spesifik (energi per unit permukaan), atau pekerjaan tertentu menciptakan area permukaan bebas, atau ketegangan tertentu.

Mari kita perkirakan nilai ini. Fisikawan terpaksa memperkirakan nilai fisik apa pun, yaitu, bukan Hitung dengan tepat (ini adalah masalah khusus untuk spesialis) tapi cukup perkirakan Secara kualitatif dalam urutan besarnya. Perkiraan γ dengan pendekatan dimensionalitas. Ungkapnya Dalam hal nilai fisik yang diketahui, mendekati γ , yaitu energi sublimasi sebagai Energi yang diminta untuk penguapan satu atom dari permukaan s ΔH . Untuk semua bahan kimia

Unsur-unsur itu bervariasi berkisar dari 80 kJ / mol untuk cesium, sampai 900 kJ / mol untuk tungsten 1 kJ / mol = 0,01036 eV / molekul / atom). Mol adalah massa materi dalam gram yang mengandung N_A atom. Ini sama Jumlah elemen ini dalam Tabel Periodik. Nomor $N_A = 6 \cdot 10^{23} / \text{mol}$ adalah nomor avogadro, membagi dimana seseorang dapat mengubah fisik makroskopis eksperimental nilai ke mikroskopis satu dan sebaliknya. Untuk estimasi γ sesuai dengan dimensi permukaan yang dibutuhkan Bagilah di area yang khas. Secara fisik, itu adalah luas permukaan per satu atom $S_a \sim 10^{-19} \text{ m}^2$. Mengambil s $\Delta H \sim 100 \text{ kJ / mol}$ yang kita dapatkan:

$$\gamma \approx \frac{\Delta H_s}{N_A S_a} \approx \frac{100 \text{ kJ / mol}}{6 \cdot 10^{23} / \text{mol} \cdot 10^{-19} \text{ m}^2} \approx 2 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

Untuk lebih tepat kalkulus dari ikatan interatomik disebut sebagai metode potensial pasangan diminta. Disini karakteristik kunci adalah pasangan potensial interaksi interatomik yang di Secara umum menggambarkan interaksi energi antara dua atom, molekul, partikel dalam Ketergantungan jarak antara mereka $\varphi(r)$ (gambar 7). Ada empat jenis obligasi, yaitu Logam, ionik, kovalen (kimia), dan van-der-Waals (dispersi). Dari satu sisi Potensi ditentukan oleh subsistem elektronik sehingga bisa dihitung dengan menggunakan ab initio (Prinsip kuantum pertama) atau sesuai dengan karakteristik kristal yang diketahui. Dari Sisi lain potensial memberikan kemungkinan untuk perhitungan energi ikatan kohesif kristal dan aneka karakteristik thermofisika yang diturunkan pada hasilnya.

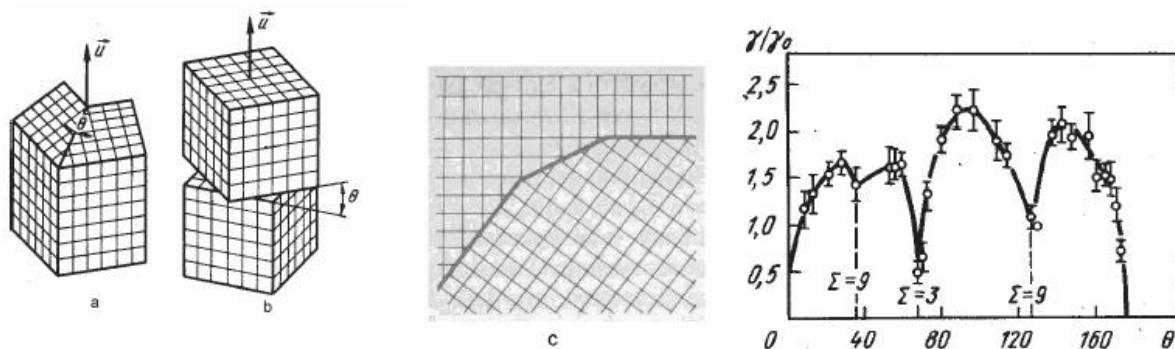


Gambar 7 : Grafik potensial pasangan interatom

Mengambil $\varphi_1 = -0,3 \text{ eV}$, $\varphi_2 = -0,2 \text{ eV}$, $a = 0,35 \text{ nm}$, $r_2 = a$, kita memperoleh $\sim 1 \text{ J} / \text{m}^2$. Ini adalah urutan khas besarnya energi permukaan yang diukur eksperimental untuk logam. Energi permukaan menyebabkan tegangan permukaan atau gaya tangensial permukaan $F = \gamma$. Ketegangan ada untuk permukaan apapun, termasuk permukaan pesawat. Untuk nanopartikel kelengkungan r tegangan Laplace tambahan muncul $PL = 2\gamma / r$. Ini Bertanggung jawab atas fenomena kapiler dan pembasahan cairan. Ketegangan Laplace untuk Partikel padat sering dianggap sebagai tekanan Laplace yang mengompres partikel. Untuk Misalnya, untuk nanopartikel cair $r = 10 \text{ nm}$ kecil, tekanan Laplace sangat tinggi $PL = 2\gamma / r = 2 \text{ J} / \text{m}^2 / 10\text{nm}$ 200 MPa , yang sebanding dengan tekanan mesiu Gas di laras senjata

3.4 Batas Butir

Batas butir (GB) adalah persimpangan dua partikel kristal. Ada dua main jenis GBs, yaitu rotasi dan torsi GBs (gambar 8), yang ditandai dengan sudut θ rotasi atau torsi satu butir relatif terhadap yang lain. Di bawah rotasi di beberapa sudut khusus θ beberapa nomor n dari situs kisi satu butir mungkin secara kebetulan Dengan beberapa situs di gabah lainnya, membentuk kisi situs kebetulan, yaitu ditandai dengan kepadatan timbal balik dari situs kebetulan $\Sigma = 1 / n$. Dalam kasus ideal Pencocokan dari kisi-kisi yang sama persis semua situs bertepatan, jadi $n = 1$ dan $\Sigma = 1$. Untuk kembar Batas setiap situs ketiga bertepatan, jadi $\Sigma = 3$. Sehubungan dengan Σ semua batasnya adalah dibagi ke dalam batas-batas khusus dengan $\Sigma < 50$, dan batas-batas tinggi sudut umum $\Sigma > 50$ dengan disorientasi acak. Sebagai aturan dalam logam, sebagian besar batasnya adalah tipe sudut tinggi dengan struktur amorf yang tidak teratur. Mereka dicirikan oleh Volume bebas yang relatif besar, jumlah besar ikatan yang menggantung atau melemah, dan Lebar GB diperpanjang $\sim 1 \text{ nm}$. Oleh karena itu, GBs umum memiliki energi setengah mendekati dari energi permukaan dan lebih besar dari yang spesial .:



Gambar 8. Tiga jenis utama batas butir (kejadian (a), torsi (b), dan melengkung (c))

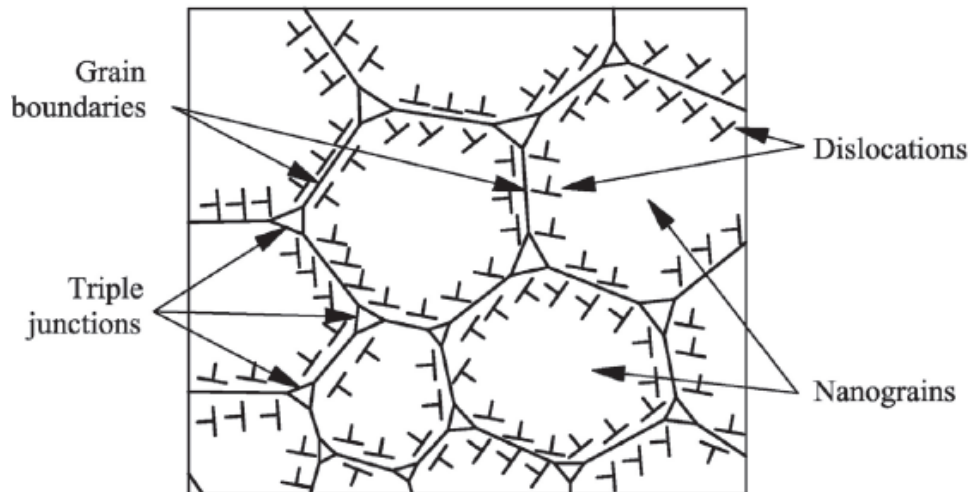
Bersama dengan ketergantungan khas energi GB relatif pada sudut disorientasi untuk aluminium menunjukkan penurunan energi untuk GB khusus. Secara umum, GBs di NSM memiliki fitur struktural yang spesifik, yang bertanggung jawab atas kinerjanya perilaku dan sifat spesifik Struktur GB di NSM dalam banyak kasus tidak ada sama sekali Bagian dengan kerapatan tinggi cacat GB yang tidak diatur secara periodik. Tidak ada yang istimewa NSM secara inheren heterogen pada skala nano-meter yang terdiri dari blok bangunan berukuran nanometer yang dipisahkan oleh daerah batas. Berbagai jenis NSM non-ekuilibrium berbeda dengan ciri khas blok bangunan mereka (mis. Kristalit dengan komposisi kimia yang berbeda atau identik, berbeda atau identik struktur atom, bentuk yang berbeda atau identik, ukuran, dll.). Namun, ukuran, struktur,

Dll dari blok bangunan bukan satu-satunya fitur mikrostruktur yang membedakan Bahan NC yang berbeda. Sebenarnya, daerah batas di antara mereka memainkan peran serupa. Komposisi kimia, struktur atom, ketebalan, dan lain-lain dari daerah batas adalah Sama pentingnya untuk properti bahan NC. Dengan kata lain, bahkan jika bangunannya Blok, mis. Kristalit dari dua bahan NC, memiliki ukuran yang sebanding, kimiawi.

Komposisi, dll, sifat kedua bahan tersebut dapat menyimpang secara signifikan jika Struktur antarmuka berbeda. Salah satu fitur menarik teknologi bahan NC non-ekuilibrium adalah kenyataan bahwa mikrostruktur (dan sifatnya) dapat dimanipulasi dengan mode pembuatan. Hal ini memungkinkan berbagai macam mikrostruktur untuk dihasilkan. Metode dari Persiapan sangat mempengaruhi struktur dan batasan perilaku GBs. Sebagai contoh, Nikel nanokristalin (ukuran kristal sekitar 10 nm, densitas sekitar 94%) disiapkan oleh Konsolidasi bubuk Ni menunjukkan sedikit daktilitas (<3%) sedangkan Ni nanookokrin (Ukuran butiran yang sama dan komposisi kimia) yang diperoleh melalui elektrodposisi Proses bisa berubah bentuk secara ekstensif (> 100%). Perbedaan utamanya Perhatikan antara kedua bahan tersebut adalah energi yang tersimpan di daerah antarmuka yang disarankan struktur antarmuka yang berbeda. Entalpi yang tersimpan di nc Pt dapat dikurangi selama anil sampai 50% tanpa pertumbuhan butir (yaitu pada ukuran kristal konstan dan bahan kimia komposisi). Pengurangan ini diduga disebabkan oleh penataan ulang atom di Daerah perbatasan Pengukuran sifat lain NSMs (misalnya ekspansi termal, Spesifik panas, kompresibilitas) dan studi spektroskopi (misalnya oleh Mossbauer atau positron Spektroskopi seumur hidup) menunjukkan perbedaan struktural antara nc identik secara kimiawi Bahan dengan ukuran kristal yang sebanding jika bahan ini disiapkan dengan cara yang berbeda Metode dan / atau jika riwayat suhu waktu mereka sebelumnya berbeda. Tidak ada yang istimewa Karakter bahan NC menyiratkan bahwa setiap perbandingan eksperimental. Pengamatan hanya bermakna jika spesimen yang digunakan memiliki ukuran kristal sebanding, Komposisi kimia, mode persiapan dan riwayat suhu waktu. Selain itu, Karakter non-ekuilibrium dari bahan nc membuat mereka rentan terhadap struktur Modifikasi dengan metode yang diterapkan untuk mempelajari strukturnya.

3.5. Ketidakstabilan 3D0 NSM karena pertumbuhan butir

Secara skematis, struktur NSM dapat direpresentasikan seperti ditunjukkan pada Gambar 9. GB Terdiri dari beberapa jenis defek ekstrinsik, yaitu dislokasi stasioner dengan vektor burger normal ke bidang batas, meluncur atau dislokasi tangensial dengan Burgers vektor tangensial ke bidang batas, dan disclinations di triple persimpangan. Disclinations and grain boundary dislokasi membentuk lapisan yang terdistorsi secara elastik (zona) Dekat batas butir.



Gambar 9 Skematik representatif struktur nano 3D0 NSM

Ketidacocokan struktur antara butir pada bulk material lokal memodifikasi struktur atom dengan mengurangi kepadatan atom dan dengan mengubah koordinasi antara atom tetangga terdekat relatif terhadap kristal yang sempurna.

Selain itu, suhu rendah struktur atom dari batas material NC berbeda dari batas struktur polikristal secara rigid. Penyimpangan rigid body relaxation dari batas-batas hasil memiliki kendala yang berbeda pada kedua material: pada bahan polikristalin butir yang berdekatan bebas untuk meminimalkan energi batas dengan gerakan translasi relatif terhadap satu sama lain (disebut rigid body relaxation).

Pada nanomaterial, kendala yang diberikan oleh kristal berukuran nanometer tetangga membatasi rigid body relaxation dan ada banyak batasan pada pengaturan GB. Material GBs di NC sangat pendek dan biasanya panjangnya tidak melebihi 100 nm. GB berukuran nano dapat dengan mudah mengalami transformasi struktural yang terkait dengan perubahan panjang dan bentuknya. Secara khusus, migrasi lokal yang disempurnakan memfasilitasi pertumbuhan butir dan proses sliding GB.

Pertumbuhan butir terjadi pada material untuk mengurangi keseluruhan energi sistem dengan mengurangi total energi batas butir. Oleh karena itu, pertumbuhan butir bahan NC terutama didorong oleh kelebihan energi yang tersimpan dalam batas butir atau batas interphase. Batas bergerak menuju pusat kelengkungan mereka dan laju pergerakan bervariasi dengan jumlah kelengkungan. Pertimbangan teoritis paling awal dari kinetika pertumbuhan butir normal mengasumsikan hubungan linier antara tingkat pertumbuhan butir dan ukuran butir invers, yang pada gilirannya sebanding dengan radius kelengkungan batas butir. Asumsi ini menghasilkan, dalam kondisi ideal, persamaan berikut untuk pertumbuhan butir:

$$d^2 - d_0^2 = kt$$

Dimana d dan d_0 adalah ukuran butir pada awal proses dan pada waktu t masing-masing. k adalah konstanta yang bergantung pada suhu dan dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Dimana Q adalah entalpi aktivasi untuk pertumbuhan butir isothermal, R konstanta gas molar dan k_0 konstanta yang tidak bergantung pada temperatur absolut T . Arus entalpi aktivasi Q sering digunakan untuk menentukan mekanisme mikroskopis yang mendominasi pertumbuhan butir.

Dalam prakteknya situasi ideal sangat jarang dijumpai. Bentuk umum persamaan untuk pertumbuhan butiran sebagai berikut:

$$r^n - r_0^n = kt$$

r adalah rata-rata jari-jari butir dan n adalah eksponen empiris yang sangat bergantung pada temperatur. Untuk mencegah pertumbuhan butir, batas butir mobilitas harus terhambat. Hal ini dapat dengan mudah dicapai melalui efek pinning dari pori-pori halus atau inklusi tahap kedua. Total energi bebas dari segmen batas yang memotong suatu inklusi dikurangi oleh produk dari penampang penyertaan dan energi bebas batas khusus. Hubungan Zener antara jari-jari gabah yang stabil r dan fraksi radius r_p dan volume f_p inklusi menunjukkan rasio kritis f dan r di atas yang tidak terjadi pertumbuhan butir:

$$\frac{r}{r_p} \approx \frac{3}{4f_p}$$

Hubungan ini menyiratkan bahwa ketika dispersi halus inklusi kecil dapat dihasilkan, fraksi volume kecil inklusi dapat menstabilkan struktur mikro dengan ukuran butir yang sangat halus. Pada mikrostruktur stabil, lokasi masing-masing batas sesuai dengan energi minimum lokal, dan materialnya demikian dalam keadaan metastabil. Bila suhu meningkat, pertumbuhan butiran akan tetap ditekan sampai inklusi larut dalam matriks atau sampai menjadi bergerak.

Di sisi lain, ada interaksi elastis yang kuat antara GB berukuran nano tetangga karena jarak yang sangat pendek di antara keduanya mendekati skala karakteristik medan stres mereka. Interaksi dislokasi GB cenderung meminimalkan energi elastis dari ensemble GB dalam bahan NC. Ansambel energi rendah menunjukkan stabilitas struktural tertentu karena ada penghalang energi yang dibutuhkan untuk menghancurkan struktur energi rendah. Hal ini sedikit menghambat pertumbuhan butir dan proses lainnya yang terkait dengan transformasi struktural GBs. Ansambel kepadatan tinggi dari triple junction juga berkontribusi terhadap stabilitas struktural bahan nano karena berfungsi sebagai pusat seret efektif untuk migrasi GB dan proses pertumbuhan butir.

Efek retarding yang umum digunakan kedua adalah hambatan zat terlarut. Dalam banyak larutan padat, atom zat terlarut diketahui memisahkan batas-batas yang membentuk awan pelarut di sekitar batas. Tiga mode gerak dapat terjadi tergantung pada tingkat relatif dari mobilitas batas dan mobilitas terlarut: (1) jika batasnya bermigrasi perlahan, ia menyeret awan pelarut bersamaan dengan itu, sehingga mengurangi mobilitas batas dan, karenanya, pertumbuhan butir; (2) jika batasnya bermigrasi dengan sangat cepat, ia melepaskan diri dari atom zat terlarut dan bergerak bebas; (3) pada tingkat migrasi antara, batas tersebut terlepas secara lokal dari awannya dan segmen bebas ketidakmurnian ini menonjol keluar. Pada material nc, dua kasus pertama lebih mungkin terjadi. Karena batasan struktur nano menunjukkan kelarutan atom lebih tinggi daripada bahan cg, efek pelarut terlarut dapat diharapkan akan lebih terasa. Sebagai contoh, menjepit GB dalam Ni Ni padat oleh presipitat Ni₃P dalam paduan amorf terkorfinasi Ni - P dan segregasi Si terhadap batas butir dalam larutan padat Ni - Si telah terbukti bertanggung jawab untuk mencegah pertumbuhan butir dalam fase nc. Selain faktor kinetik yang dibahas sejauh ini, efek energik juga dapat mempengaruhi laju pertumbuhan kristal dalam bahan nano. Misalnya, ditemukan bahwa sampel dengan ukuran butir yang lebih kecil telah meningkatkan stabilitas termal, oleh karena itu suhu pertumbuhan butir dan energi aktivasi untuk pertumbuhan padatan nc lebih tinggi dibandingkan dengan butiran kasar. Hal ini disebabkan oleh konfigurasi dan keadaan energik dari antarmuka dalam bahan nanokristalin.

Secara umum, kelarutan zat terlarut pada inti batas butir sangat berbeda dari kelarutan di bagian dalam kristal. Oleh karena itu, dalam kesetimbangan termodinamika, batas butir diperkaya atau terkuras dalam zat terlarut. Ini bisa memiliki dua efek menguntungkan pada stabilitas mikrostruktur. Efek pertama adalah hambatan zat terlarut. Yang kedua adalah pengurangan kekuatan pendorong pertumbuhan butir. Menurut persamaan adsorpsi Gibbs, batas butir energi bebas berkurang saat zat terlarut menyekat ke batas. Bukti eksperimental menunjukkan bahwa penurunan tersebut dapat menjadi substansial, dan teorinya menunjukkan bahwa pada sistem paduan dengan mismatch ukuran atom yang besar, energi bebas batas butir bahkan dapat dikurangi menjadi nol.

4. EFEK UKURAN DI NSM

4.1. Definisi dan tipe

Ketika ukuran partikel berkurang dari makro ke skala nano akan membuat perubahan dalam semua sifat-sifat yang diamati. Fenomena seperti itu disebut sebagai efek ukuran.

Polikristal pada umumnya bisa dijadikan bahan komposit yang terdiri dari dua fase, yaitu butiran curah dan fase batas butir. Jika ukuran butir di polikristik dikurangi bagian relatif dari fase batas butir meningkat yang menyebabkan perubahan pada semua sifat polikristal. Efek ukuran seperti itu dinamakan intrinsik (I). Hal ini terjadi pada polikristal itu sendiri di bawah pengurangan ukuran partikel.

Efek ukuran ekstrinsik (E) atau efek induksi disebut sebagai fenomena yang terjadi di bawah interaksi partikel pengurangan dengan medan listrik, magnet, elektromagnetik, akustik, radiasi, termal, atau kimia eksternal.

Secara umum semua efek ukuran mungkin memiliki sifat klasik dan kuantum sehingga dapat diklasifikasikan sebagai efek ukuran klasik (C) dan kuantum (Q).

Oleh karena itu berbagai macam efek ukuran dapat dibagi pada empat jenis, yaitu IC, IQ, EC, EQ.

Dengan definisi Gleiter, efek ukuran timbul pada mikrostruktur jika ukurannya dikurangi sampai nilai kritis $d \sim d^*$ ketika skala panjang fenomena fisik (panjang jalur bebas elektron, fonon, dll, panjang koheren, panjang skrining, dll.) menjadi sama atau sesuai dengan ukuran karakteristik (panjang, ketebalan, diameter) blok bangunan mikro. Tabel ringkasan efek perbedaan ukuran disajikan pada tabel 2.

Tabel 2. Ringkasan tabel efek ukuran. Penunjukan jenis efek ukuran: I - inner, E - external, C - classical, Q - quantum.

Sifat	Pengaruh pengurangan ukuran pada sifat nanopartikel	Tipe
Struktural	Penurunan atau peningkatan parameter kisi	IC
	Transformasi struktur	IC
Mekanik	Peningkatan kekerasan, kekuatan, ketahanan fraktur	IC
	Munculnya superplastisitas	IC
	Meningkatkan ketahanan aus	IC
Termal	Penurunan titik lebur	IC
	Penurunan suhu transisi fase	IC
	Penurunan entropi lebur	IC
	Pelunakan spektrum fonon	IC
Termodinamika	Peningkatan kapasitas panas	IC
	Peningkatan ekspansi panas	IC
	Penurunan suhu Debye	IQ
	Stabilisasi fase suhu tinggi	IC
Kinetis	Peningkatan koefisien difusi	IC
	Penurunan tajam konduktansi termal pada beberapa ukuran kritis d^*	IQ
	Osilasi koefisien kinetik	IQ
Listrik	Peningkatan konduktivitas untuk nanometals	IQ
	Timbulnya konduktivitas untuk nanodielektrik	IQ
	Peningkatan induktivitas dielektrik untuk feroelektrik pada d^*	EC
Elektronik	Peningkatan celah pita	IQ

	Munculnya generasi fonon	IQ
	Peningkatan konduktivitas di bawah suhu rendah di semimetalik Bi	IQ

Sifat	Pengaruh pengurangan ukuran pada sifat nanopartikel	Tipe
Magnetik	Peningkatan atau penurunan gaya paksa pada d^*	IQ
	Penurunan suhu Curie	IQ
	Paramagnetisme dalam feromagnetik pada beberapa d^*	EQ
	Adanya magnetoresistance	EQ
	Munculnya suhu maksimal magnetoresistance	EQ
	Peningkatan permeabilitas magnetik pada feromagnetik pada d	EQ
Optik	Difraksi dan interferensi	EC
	Peningkatan penyerapan pada kisaran ultraviolet (pergeseran biru)	IQ
	Osilasi penyerapan optik	EQ
	Munculnya sifat optik nonlinier	EQ
Kimia	Peningkatan aktivitas katalitik	IC
	Peningkatan kecepatan interaksi fisiko-kimia	IC
	Tukar kelarutan	IC

4.2. Efek ukuran klasik (IC) internal

4.2.1. Pengurangan parameter kisi

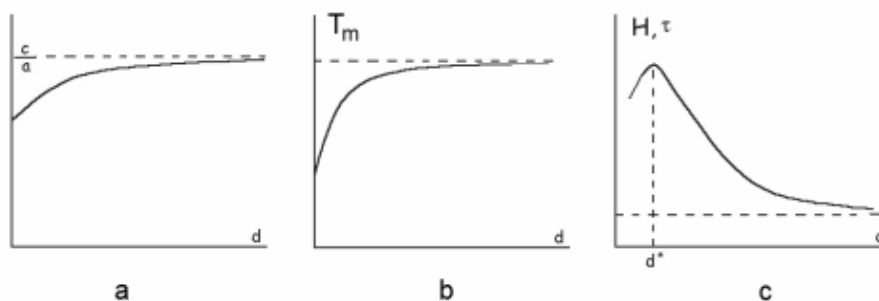
Tegangan Laplace PL untuk nanopartikel begitu besar sehingga bisa menyebabkan kompresi bulk sehingga parameter kisi pada nilai Δ_a yang ditunjukkan pada gambar. 10a. Hal ini dapat diperkirakan dari aturan proporsionalitas:

$$\frac{\Delta_a}{a} = \frac{P_L}{K_T}$$

Dimana $K_T \approx 1011 \text{ P}$ adalah modulus kompresibilitas, oleh karena itu $\frac{\Delta_a}{a} = \frac{200 \cdot 10^6 \text{ Pa}}{10^{11} \text{ Pa}} = 2 \cdot 10^{-3}$

Nilai ini kecil tapi dapat menyebabkan transisi fase dalam beberapa kondisi. Contohnya, inklusi Y_2O_3 dalam oksida ZrO_2 mengubah strukturnya dari monoklinik menjadi triklinik.

Untuk beberapa paduan, efek reversibel muncul. Contohnya meningkatnya parameter kisi dalam nanopartikel. Artinya, efeknya tidak hanya tergantung tekanan Laplace. Namun pada perubahan potensial dan kekuatan interatomis yang sedang mengalami transisi dari satu bulk ke permukaan.



Gambar. 10. Ketergantungan parameter kisi (a), suhu leleh (b) dan kekerasan (c) pada ukuran partikel kristal.

4.2.2. Penurunan titik lebur

Gambar. 10b menggambarkan eksperimental umum bergantung pada titik leleh T_m pada d ukuran nanopartikel yang menunjukkan penurunan T_m dengan pengurangan d . Hasil secara fisiknya adalah adanya peningkatan energi permukaan, peningkatan amplitudo getaran atom, dan pertumbuhan permukaan tambahan energi getaran termal. Efek ini dapat diperkirakan dari dimensi nilai fisik terkait dengan menggunakan relasi Thompson sederhana:

$$T_m(d) = T_m \exp\left(-\frac{P_L V_a}{Q}\right) = T_m \left(1 - \frac{2\gamma V_a}{dQ}\right) \quad (4)$$

Dimana Q adalah panas fusi.

Misalnya, untuk bulk perak $T_m = 960^\circ\text{C}$, $\gamma = 0,9 \text{ J/m}^2$, $V_a = \frac{4\pi r_0^3}{3} = 13,5 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, $Q = 11,3 \text{ kJ/mol}$, sehingga untuk ukuran nano $d = 10 \text{ nm}$ dari (4) bisa diperoleh $T_m = 835^\circ\text{C}$ yaitu penurunan sebesar 87%.

4.2.3. Penurunan konduktivitas panas

Dalam teori kinetik gas, hubungan konduktivitas termal diketahui:

$$K = \frac{1}{3} C v l \quad (5)$$

Dimana v adalah kecepatan partikel, l adalah panjang jalur bebas, C adalah kapasitas panas dari volume satuan, c adalah kapasitas panas dari partikel tunggal, n adalah sejumlah partikel.

Seseorang dapat menerapkan model sederhana untuk gas termal fonon dalam logam mengenai panjang jalur bebas adalah jalur fonon bebas, $l = l_{\text{phonon}}$. Untuk bulk solid dengan ukuran besar $d < l_{\text{phonon}}$, efek ukurannya tidak muncul. Namun dengan pengurangan ukuran d dapat menjadi lebih kecil dari panjang jalur bebas $d < l_{\text{phonon}}$, menghasilkan potongan spektrum fonon dan penurunan K . Khususnya untuk partikel kuarsa berukuran 10 nm pada suhu nol $T = 0^\circ\text{C}$ efeknya tidak terlihat. Akan tetapi pada $T = 190^\circ\text{C}$, l_{phonon} meningkat dari 4 nm ke 54 nm. Oleh karena itu, K mengalami penurunan $\frac{K}{K_0} = \frac{cl}{c_0 l_0} = \frac{50 \text{ nm}}{54 \text{ nm}} = 0,2$ waktu, terlepas dari penurunan kapasitas panas dari 2 sampai $0,55 \text{ J/cm}^3\text{K}$.

Fenomena ini digunakan di industri pada material tahan panas, khususnya untuk fabrikasi lapisan ketahanan panas dari baling-baling turbin. Tegangan korosi refrakter yang terhambat zirkonium dioksida ZrO_2 digunakan sebagai bahan dasar karena konduktivitas panasnya sangat rendah, $K = 2 \text{ W/cmK}$. Dengan doping dan perlakuan panas pada suhu tinggi, transisi fase tertentu dari monoklinik ke struktur triklinik dipaksakan. Struktur dua fasa campuran dengan nanopartikel triklinik $d=20\text{-}30 \text{ nm}$ dalam ukuran dibuat dan distabilkan. Hasilnya, karena $d < l_{\text{phonon}}$, konduktivitas panas meningkat beberapa kali pada pasangan dengan meningkatnya kekuatan, ketahanan panas, daktilitas fraktur, dan adhesi pelapis untuk campuran Ni berbasis turbin dari blade turbin.

4.2.4. Peningkatan difusi

Dalam nanometal polikristalin bagian penting dari atom ditempatkan pada batas butir internal, interkristalin, interfase interphase. Banyak percobaan yang menunjukkan bahwa peningkatan difusi GB dibandingkan dengan difusi bulk. Dalam teori difusi atom koefisien difusi sama dengan:

$$D \approx k \Delta^2 z v_f e^{-\frac{Q}{kT}} = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}}$$

Dimana k adalah koefisien geometris, Δ adalah panjang lompatan di lokasi tetangga terdekat, (untuk kisi BCC $\Delta = \frac{a\sqrt{3}}{2}$), $v_f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ adalah frekuensi osilasi, z adalah sejumlah atom tetangga, Q adalah energi aktivasi.

Oleh karena itu peningkatan relatif koefisien difusi GB secara umum ditulis:

$$\frac{D_{GB}}{D_0} = \frac{K_{r3}\Delta_{r3}^2 Z_{r3} r_1 e^{-Q_{r3}/kT}}{K_0\Delta_0^2 Z_0 r_1 e^{-Q_0/kT}} \approx \frac{1}{3} e^{\frac{(Q_{r3}-Q_0)}{kT}}$$

Pada kasus bulk tembaga $D_0 = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{c}$, $Q = 104 \text{ kJ/mol}$, $D_0 = 1, 7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{c}$. Peningkatan volume bebas dari GB meningkatkan amplitudo loncat Δ dan menurunkan energi aktivasi Q .

Oleh karena itu, untuk tembaga berstruktur nano, difusi ditingkatkan dalam $\frac{D_{GB}}{D_0} \approx 10^2$ waktu.

4.2.5. Peningkatan kekuatan hasil plastis dan Kekerasan polikristus

Dalam fisika kekuatan hubungan Hall-Petch diketahui dengan baik, kekuatan kekerasan dan imbal hasil yang meningkat di bawah pengurangan ukuran butiran d polikristal:

$$\tau_n = \tau_0 + \frac{K_1}{\sqrt{d}} \quad (6)$$

Dimana τ_0 adalah kekuatan deformasi monokristal, τ_n adalah kekuatan polikristal, K_1 adalah koefisien daktilitas fraktur. Ketergantungan ditunjukkan pada gambar 10c dan berhasil digunakan dalam industri.

Namun pada kasus ekstrim $d \rightarrow 0$ hubungan ini tidak dapat dikerjakan. Ukuran kritis $d = d^*$ ada ketika τ mendekati nilai maksimal $\tau = \tau^*$ dan kemudian turun lagi. Hal ini terjadi karena hilangnya dislokasi, pembawa deformasi plastik, ukuran nanopartikel menjadi lebih kecil dari panjang dislokasi, $d < l_{\text{dislocation}}$, karena semua dislokasi datang ke permukaan.

4.3. Eksternal klasik (EC) efek ukuran pada interaksi cahaya dengan materi

Dalam elektrodinamika media kontinu, suatu masalah ditandai oleh dua nilai fundamental, yaitu permitivitas dielektrik ϵ dan permeabilitas magnetik μ .

Ingat bahwa hubungan umum teori (dalam satuan SI). Vektor polarisasi dielektrik adalah $\vec{P} = \alpha \vec{E}$, dimana α merupakan polarisasi materi, atau kerentanan dielektrik.

Vektor induksi listrik atau perpindahan dielektrik adalah

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \vec{E}(1 + 4\pi\alpha); \epsilon = 1 + 4\pi\alpha; \alpha = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \quad (7)$$

Vektor induksi magnetik adalah $\vec{B} = \mu \vec{H}$.

Dengan memperhitungkan vektor magnetisasi $\vec{M} = \chi \vec{H}$, di mana χ adalah kerentanan magnet, dapat memperoleh

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} = (1 + 4\pi\chi) \vec{H}; \mu = 1 + 4\pi\chi; \chi = \frac{\mu - 1}{4\pi} \quad (8)$$

Pada kasus umum $\epsilon > 1, \alpha > 0, \mu > 0$ dengan χ adalah arbitrary

Perbedaan antara permitivitas dielektrik, magnetik, dan kerentanan berasal dari perbedaan mendasar sumber medan magnet dan listrik. Dengan sumber medan listrik adalah muatan Coulomb, sedangkan medan magnet adalah perpindahan muatan, karena muatan magnetik yang dikenal sebagai "Dirac monopol" tidak ada di alam. Upaya besar yang dilakukan tidak berhasil untuk menemukan Dirac monopol di alam dan dalam sinar kosmik. Namun keberadaan monopoli Dirac tidak bertentangan dengan persamaan Maxwell sehingga dapat dirumuskan kembali dengan akunya, mengenai spin sebagai Dirac monopol.

Pada media anisotropika konstanta berubah menjadi tensor

$$D_i = D_{oi} + \varepsilon_{ik} E_k, \quad B_i = \mu_{ik} H_k$$

Dimana $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}$ dan $\mu_{ik} = \mu_{ki}$ adalah tensor simetris permeabilitas magnetik.

Mayoritas absolut zat bersifat nonmagnetik sehingga $\chi \ll \alpha$, dan $\mu = 1$. Karena magnetisasi semata-mata merupakan fenomena kuantum, efek relativistik kedua urutan kecepatan elektron dalam atom v / c .

Efek ukuran timbul dalam struktur nano yang berinteraksi dengan medan elektro-magnet eksternal bila ukuran karakteristiknya sebanding dengan panjang gelombang $d \sim \lambda$

Untuk nanopartikel sangat kecil timbul kasus medan kuasi-stasioner, atau kasus dengan panjang gelombang yang besar $d \ll \lambda$, atau kasus frekuensi kecil $\omega \ll \frac{c}{a}$, $\lambda = \frac{c}{\omega}$. Dalam hal ini persamaan Maxwell disederhanakan, medan magnet menginduksi arus Fucio dan menembus dalam konduktor pada kedalaman lapisan kulit,

$$\lambda_F \ll \delta \approx \frac{c}{\sqrt{\omega\sigma}} \quad (9)$$

Dimana λ_F adalah panjang jalur bebas elektron pada tingkat Fermi.

Untuk mempelajari efek ukuran, perbandingan adalah permintaan δ dengan d , dan δ dengan λ .

Jika $\lambda_F \ll d$ efek ukuran internal (I) muncul.

Jika $\delta \ll d$ efek ukuran eksternal (E) muncul, di mana parameter ε dan μ , atau α dan χ , diasumsikan konstan bergantung pada volume. Parameter tersebut bergantung pada bentuk dan orientasi partikel di medan eksternal.

Perhatikan misalnya polarisasi magnetik dari sebuah silinder konduktif isotropik dari radius a dalam bidang periodik seragam normal terhadap sumbu silinder. Solusi umum adalah

$$\chi = -\frac{1}{2\pi} \left[1 - \frac{2 J_1(ka)}{ak J_0(ka)} \right]$$

Dimana J_0, J_1 adalah fungsi Bessel,

Dalam kasus nanocylinder tipis, sebuah $a \ll \delta$, bentuk solusinya:

$$\chi = -\frac{1}{24a} \left(\frac{a}{\delta} \right)^4 = -\frac{\pi a^4 \sigma^2 \omega^2}{6c^4}, \quad \chi' = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{a}{\delta} \right)^2 = \frac{a^2 \sigma \omega}{4c^4}$$

Sedangkan dalam kasus silinder tebal $a \gg \delta$:

$$\chi' = -\frac{1}{2\pi} \left(1 - \frac{\delta}{a} \right) = -\frac{1}{2\pi} \left(1 - \frac{c}{a\sqrt{2\pi\sigma\omega}} \right), \quad \chi'' = -\frac{1}{2\pi} \left(\frac{\delta}{2\pi a} \right) = \frac{c}{2\pi a\sqrt{2\pi\sigma\omega}}$$

Di mana χ 'dan χ' 'adalah real dan bayangkan bagian dari suspensibiliti magnetik yang menggambarkan ketergantungan χ (d). Ini adalah salah satu contoh efek ukuran EC pada elektrodinamika.

Efek ukuran intrinsik sangat jarang dipelajari karena usia muda nanosains. Inilah tantangan zaman kita, tantangan nanofisika. Ada banyak topik penelitian dan tujuan untuk diselidiki bagi mahasiswa, mahasiswa pascasarjana, dan penelitian.

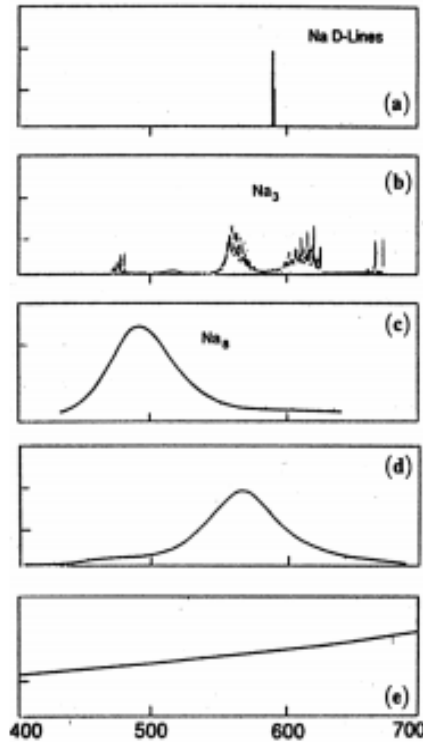
4.4. Efek ukuran kuantum intrinsik (IQ)

4.4.1. Transformasi spektrum serapan natrium dari atom ke padat

Berbagai proses yang disebabkan oleh cahaya terjadi selama interaksi materi dengan medan elektromagnetik, khususnya eksitasi elektron, ionisasi dan defragmentasi atom, disosiasi molekul, disintegrasi kelompok, pendaran padatan, dan sebagainya. 11, transformasi spektrum penyerapan natrium dalam transisi dari atom ke gugus dan selanjutnya ke padatan ditunjukkan.

Fisikawan harus mengerti bagaimana membaca spektrum sebagai rumus matematika. Spektrum penyerapan (fluoresensi) atom Na (gambar 10, a) berhubungan dengan transisi $^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$, ini adalah

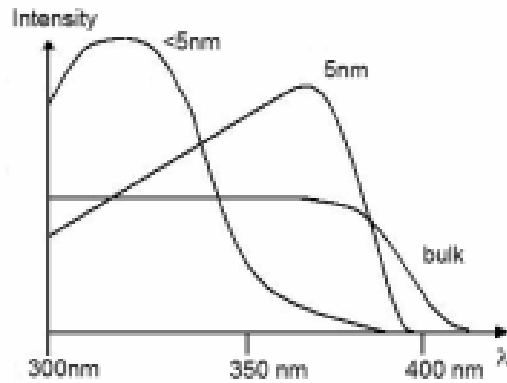
double pick 1 = {589.0 nm, 589,6 nm}. Spektrum cluster Na_3 (gambar 11, b) meluas ke dalam spektrum molekul diskrit yang mencerminkan eksitasi elektron dan osilasi atom. Spektrum kontinyu dari gugus Na_8 (gambar 11, c) mencerminkan proses disosiasi dan defragmentasi gugus pada atom. Spektrum nanopartikel (gambar 11d) mencerminkan penyerapan resonansi atom cluster. Spektrum film masif (gambar 11, seterusnya) mencerminkan transisi interband elektron dalam logam.



Gambar. 11. Spektrum serapan optik natrium (dalam satuan acak): a) untuk atom, b) untuk gugus Na_3 , c) untuk gugus Na_8 , d) untuk partikel nano ukuran $d < 10$ nm ($\sim 10^6$ atom) dalam kristal NaCl, e) Untuk film tipis $d =$ lebar 10 nm.

4.4.2. Pergeseran biru - peningkatan celah pita dan frekuensi luminescence

Gambar. 12 menunjukkan transformasi spektrum luminescence ZnO yang dikonversi menjadi berstruktur nano. Sebuah pergeseran biru spektrum luminescence di bawah pengurangan partikel (butir) ukuran terlihat.



Gambar. 12. Luminescence spektrum ZnO untuk ukuran partikel yang berbeda.

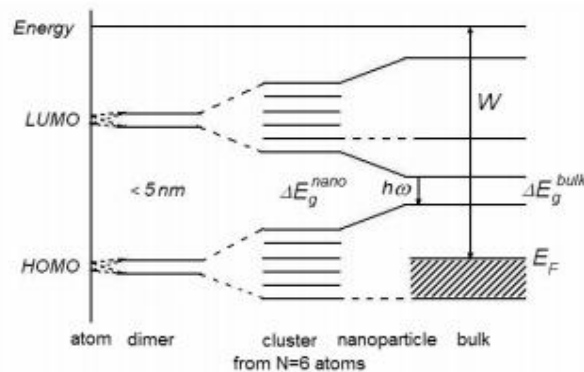
4.4.3. Perluasan pita energi

Apa yang menyebabkan pergeseran biru? Gleiter menjelaskannya sebagai berikut. Fenomena pergeseran biru adalah efek ukuran kuantum. Jika ukuran butir sebanding dengan gelombang de-Broigle elektron yang dihasilkan oleh fonon yang diserap, kurungan kuantum meningkatkan energi penyerapan dan frekuensi luminesensi. Namun, tidak jelas dengan cara apa.

Kami menjelaskan fenomena ini lebih sederhana dan jelas secara fisik. Semua ramah sederhana. Harga mulia rekan Peter Kapitsa di King Physical Society mengatakan: "... Filsuf Ukraina Gregory Skovoroda menulis: Kita harus bersyukur kepada Tuhan yang menciptakan sifat sedemikian rupa sehingga semua yang sederhana itu benar, tapi semua yang rumit itu salah".

Sifat optik dihubungkan dengan struktur elektronik, perubahan struktur zona menyebabkan perubahan spektrum penyerapan dan luminesensi.

Nanopartikel berukuran menengah antara atom dan padat. Spektrum elektroniknya mengikuti cara yang sama. Perhatikan perubahan struktur zona padat di bawah penurunan ukurannya menjadi nanopartikel dan atom (gambar 13).



Gambar. 13. Transformasi struktur zona padat di bawah pengurangan ukurannya dari skala makro ke nano sampai ke satu atom tunggal, menunjukkan peningkatan celah pita ΔE_g dan pergeseran biru $h\omega = \Delta E_g$ untuk nanopartikel dan material berstruktur nano. Dimana W adalah fungsi kerja, E_F adalah energi Fermi, HOMO adalah orbital molekular yang paling banyak diduduki, LUMO adalah orbital molekular kosong yang paling rendah.

Spektrum elektronik dari atom dikenal sebagai spektrum diskrit tingkat energi E_n . Sesuai dengan prinsip Pauli dua atau lebih elektron tidak bisa menempati tempat yang sama atau mengambil energi yang sama. Oleh karena itu, tingkat energi terpecah menjadi beberapa nilai kecil Δ_n ,

membentuk pita energik, yang lebarnya sebanding dengan sejumlah tingkat atau atom N, $\Delta E_g^0 = \sum \Delta_n = N \Delta_n$. Artinya celah pita meningkat secara bersamaan dengan menurunkan ukuran partikel, karenanya $\Delta E_g^{nano} > \Delta E_g^{bulk}$. Dari gambar 13 terlihat bahwa frekuensi luminesensi sebanding dengan ΔE_g disebabkan oleh $\hbar\omega = \Delta E_g$. Oleh karena itu untuk partikel nano, frekuensi luminescence meningkat $\omega^n = \omega^0$ secara fisik ini diartikan terjadi pergeseran biru.

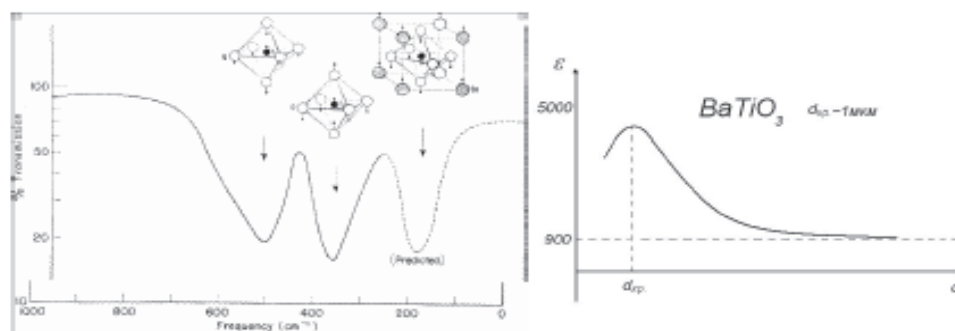
Perhatikan contoh silikon berpori (PSi). Pada tahun 1990 Lay Canham dari DERA, Inggris, telah menemukan photoluminescence di PSi di bawah eksitasi ultraviolet, dan kemudian di 1992 elektroluminescence di PSi telah ditemukan. Seperti dalam kasus ZnO pada peningkatan diameter pori, pergeseran biru ternyata terjadi pada PSi.

4.4.4. Tahap transisi di feromagnetik dan ferroelektrik

feromagnetik adalah magnet permanen, suatu momen magnetik yang disebabkan oleh penjumlahan momen magnetik dari atom atau domain magnet berukuran d^* . ferromagnetisme merupakan sebuah fenomena kuantum. Ukuran dari domain adalah jumlah nomor atom dari magnetik, sesuai pada interaksi kedua pertukaran lokal atau elektron bebas bergerak dan berinteraksi pada momen magnetik atom. Hysteresis loop antara magnetisasi dan medan magnet adalah sifat khas dari feromagnetik.

ferroelektrik adalah analog listrik, vektor polarisasi yang ditentukan oleh sejumlah vektor polarisasi atom tunggal dan domain listrik. ferroelektrik dapat didefinisikan sebagai fenomena fisik di mana momen dipol listrik spontan dapat berorientasi dari satu arah kristalografi ke arah lain oleh medan listrik yang diterapkan. Hysteresis loop antara polarisasi dan medan listrik adalah keganjilan kunci ferroelectrics. Ferroelektrik akan lebih bermanfaat apabila memiliki konstanta dielektrik yang tinggi dan sesuai sifat Curie-Weiss dimana transformasi material dari ferroelektrik ke keadaan paraelektrik yang bersuhu tinggi. Ferroelektrik seperti *piezoelektrik*, *piroelektrik*, dan *elektrooptik*. Ada lima fenomena yaitu *dielektrik hysteresis*, *permitivitas listrik*, *piezoelektrik*, *piroelektrisitas*, dan *tingkah lakue lektrio-optik*, semua itu berguna untuk aplikasi ferroelektrik. Permittivitas yang tinggi digunakan dalam kapasitor, piezoelektrik di transduser elektromekanis, piroelektrisitas di sistem pencitraan inframerah, elektro-optik dalam komunikasi fotonik, dan dielektrik hysteresis dalam kenangan nonvolatile.

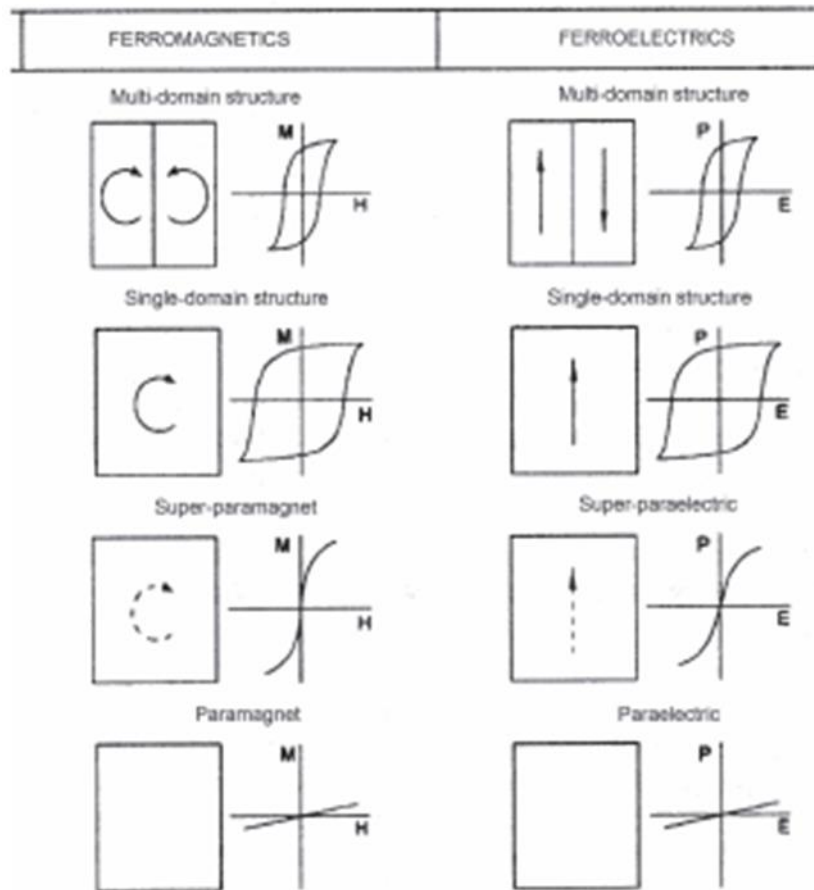
Barium titanat BaTiO₃ merupakan ferroelektrik penting yang paling praktis. Dalam gambar.14 struktur perovskit dan getaran mode bertanggung jawab dalam penyerapan cahaya yang akan ditampilkan. Getaran tidak terkompensasi dari oktahedron TiO₆ sehubungan dengan sublattice Ba mengarah ke distorsi tetragonal, hilangnya titik simetri terbalik, dan penampilan vektor polarisasi dalam hasil.



Gambar.14. spektrum transmisi dan getaran mode dalam struktur perovskit dari feroelektrik, bertanggung jawab untuk penyerapan cahaya.

Gambar.15. Ketergantungan permitivitas dielektrik keramik barium-titanat BaTiO₃ pada ukuran nanopartikel

fase transformasi di bawah transisi dari padat ke keadaan berstruktur nano diilustrasikan pada gambar.16.



Gambar.16. Perubahan energi magnetisasi dengan penurunan ukuran partikel dan terkait fase transisi dari feromagnetik ke keadaan paramagnetik.

Di bawah penurunan ukuran polikristal, ukuran domain tunggal adalah konstan atau hanya terjadi sedikit perubahan, sehingga jumlah domain menurun pada tahap pertama dari ukurannya, yang mengakibatkan penurunan total momen magnetik. Pada $d = d^*$ (~ 100 nm), total saat polikristal menurun hingga momen domain tunggal. Pendekatan hysteresis maksimum karena interaksi yang kuat dari spin dalam domain tunggal. Selanjutnya penurunan ukuran domain, ketika ukuran nanopartikel menjadi lebih kecil dari gelombang berputar panjang berputar $d < \lambda$, menyebabkan penurunan jumlah momen magnetik atom, energi korelasi mereka menurun dan pada beberapa nilai kritis ($d^* \sim 10$ nm) menjadi lebih kecil dari induksi momen magnetik atom tunggal. Dari ukuran ini, semua magnetik bersifat nanopartikel dengan $d < d^*$ sesuai pada momen magnetik ketika diinduksi atom tunggal, yang berarti fase transisi dalam keadaan paramagnetik, atau magnet saat elektron berputar, berarti fase transisi di daerah diamagnetik.

Seperti peningkatan permitivitas dielektrik, feroelektrik barium titanat BaTiO₃ di bawah transisi ke keadaan nanokristalin ditampilkan dalam gambar.15. Efek ini secara luas digunakan dalam industri keramik untuk peningkatan kapasitas listrik dari elektrokapasitor.

4.5. Ekstrinsik kuantum (EQ) efek ukuran di Bi bismuth semimetallik

Adapun material lain yaitu semilogam, ditandai dengan band gap yang sangat kecil, dengan energi panas $\sim 0,01$ eV, hal tersebut menyebabkan suhu bergantung pada properti bahan.

Bismut adalah semilogam dengan sifat yang unik karena memiliki sifat klasik dan efek ukuran kuantum. Hal tersebut berfungsi sebagai tipe dari model bahan dalam penyelidikan semilogam. Sifat elektronik Bi sangat berbeda dari logam. Permukaan Fermi Bi sangat rumit dan anisotropis, memiliki elektronik dan lubang yang diperpanjang. Oleh karena massa elektron yang sangat kecil dan panjang gelombang Fermi (panjang gelombang elektron de-Broighle pada tingkat Fermi) sangat besar

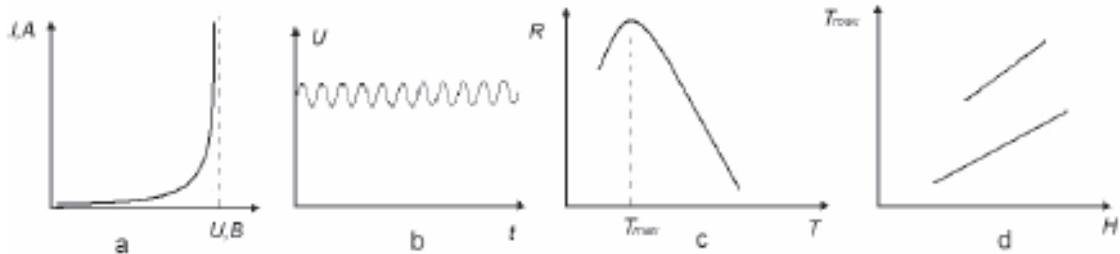
$$\lambda_F = h / m * V_F \sim 40 \text{ nm} \quad (10)$$

Penyelesaian ini merupakan nilai untuk logam

Panjang lintasan elektron bebas l_{el} pada Bi sangat besar, $l_{el} > 1$ mm pada $T = 4,2$ K, yaitu dua urutan besarnya lebih besar dari logam karena pada semilogam konsentrasi elektron kecil dan resultan hamburan elektron kecil.

Besar l_{el} menyebabkan efek ukuran klasik, sementara λ_F besar mengarah ke efek ukuran kuantum.

Bulk dari bismuth memiliki hubungan arus-tegangan yang nonlinear. Dalam beberapa tegangan kritis U_c , energi dari elektron mengatasi band gap, maka konsentrasi elektron dalam band konduktif meningkat tajam pada pasangan dengan arus. (Gbr. 17a)



Gambar. 17 a) kurva arus-tegangan untuk semilogam bismut; b) efek ukuran EQ di Bi –generasi fonon yang disebabkan oleh interaksi elektron, dipercepat pada medan listrik eksternal; c) efek ukuran EQ di Bi nanowire - penurunan resistensi R di $T=T_{max}$; d) EQ Efek ukuran di nanokristalin bismut Bi - pertumbuhan T_{max} dari hambatan magnet. efek ukuran *intrinsik klasik* (IC) menyebabkan terjadinya perubahan $U(I)$ ketika terjadi pengurangan pada ukuran partikel.

efek ukuran *kuantum intrinsik* (IQ) muncul ketika ukuran partikel kompatibel dengan panjang lintasan Fonon bebas

$$l_{ph} > d$$

Dalam kasus ini, fonon terpancar dari dinding nanopartikel terkemuka untuk memotong *spektrum fonon* dan drop dari konduktansi termal. Efek ukuran kuantum ekstrinsik (EQ) dalam Bi yaitu, *generasi fonon dalam medan listrik yang kuat*, (Gambar.17b), yang dijelaskan sebagai berikut. Kecepatan saat membawa berfungsi untuk meningkatkan tegangan medan listrik U , yaitu, $VF \sim U$. Di bawah beberapa nilai kritis tegangan U_c kecepatan mendekati maksimum dan kemudian mengatasi kecepatan suara fonon

$$V_F > V_s$$

Dalam hal ini interaksi elektron-fonon dinaikkan sehingga dihasilkan hamburan kuat elektron pada fonon. Energi surplus elektron menghabiskan generasi fonon dan menciptakan aliran fonon dalam arah drift elektron. Efek fonon ini dikenal sebagai efek Esaki yaitu pemicu efek Cherenkov untuk fonon.

Panjang gelombang dari getaran akustik alami ini ditentukan oleh panjang kristal, saat sesuai dengan teori resonator Fabry-Perrot, panjang ini adalah sama dengan nomor integer dari setengah gelombang, $n\lambda_{ph}/2=d$. Untuk nanopartikel ukuran 10 nm dalam frekuensi mode osilasi utama adalah $v=v_s/\lambda_{ph} = 3 \text{ km/detik} / 2 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 1,5 \text{ GHz}$. Penurunan ketebalan film atau kawat berdiameter satu dapat meningkatkan frekuensi ultrasonik dan gelombang hipersonik.

Hal lain mengenai efek ukuran kuantum yang memanifestasikan dirinya dalam *anomali ketergantungan suhu dari resistensi* kawat nano Bi (gambar. 17c). Untuk konvensional logam pada kenaikan hambatan elektron dengan kenaikan suhu, $\rho = \rho_0 + \alpha\Delta T$, di mana α adalah Koefisien positif dari hambatan suhu. Penyebabnya adalah penurunan kecepatan pada hamburan elektron di kisi ion.

Dalam bulk bismuth koefisien ini dikenal negatif karena suhu pertumbuhan dan band gap kecil. Maka kondisi timbul $\kappa T > \Delta_G$, mengakibatkan pertumbuhan dari kedua konsentrasi elektron dalam sebuah band konduktif dan elektron saat ini, serta dalam sedikit perlawanan yang mengarah ke arus-tegangan pada kurva nonlinear Bi dalam jumlah besar ditunjukkan pada gambar. 17a.

Dalam nanokristalin Bi, di kawat nano, nanolayers, de-Broighl panjang gelombang elektron dibatasi oleh ukuran kecil struktur nano

$$d \sim \lambda_F \sim 40 \text{ nm}$$

Dalam hasil kurungan kuantum muncul. Elektron menempati band yang sempit dan tidak menyebar pada fonon karena energi termal rendah lebih kecil dari interlevel energi, $kT < \Delta E_i$, pertumbuhan mobilitas elektron, pertumbuhan saat ini, sedikit perlawanan pada temperatur $T = T_{\max}$ (gambar. 17c). Ini adalah efek kuantum ekstrinsik (EQ) lain.

Efek ukuran *kuantum ekstrinsik (EQ)* timbul dalam medan magnet B karena elektron bergerak di orbit siklotron dari $R_c = m^*V_F / |e|B$ di radius. Dalam bulk padat, di mana $d > R_c$, menyebabkan bertambahnya penurunan hamburan elektron-fonon dan magnetoresistansi. Dalam struktur nano (kawat nano, nanofilms), di mana $R_c > d$, elektron yang tersebar di dinding mengakibatkan peningkatan dari magnetoresistansi. Hal ini menyebabkan peningkatan T_{\max} (gambar. 17d).

5. TEKNIK UNTUK SINTESIS DAN KONSOLIDASI NSM

Ada dua pendekatan umum untuk sintesis Nanomaterials dan fabrikasi struktur nano : yang pertama adalah pendekatan bottom-up, yang merupakan miniaturisasi dari komponen, seperti yang diartikulasikan oleh Feynman dalam perkuliahannya, yang terkenal pada tahun 1959 menyatakan bahwa “ada banyak ruang di bagian bawah”; dan yang kedua pendekatan top-down dari perakitan-diri komponen molekul, di mana masing-masing komponen berstruktur nano menjadi bagian dari struktur kompleks. Gesekan atau penggilingan adalah metode khas top-down dalam membuat nanopartikel, sedangkan dispersi koloid adalah contoh yang baik dari pendekatan bottom-up untuk sintesis nanopartikel. Bottom-up, atau self-assembly, pendekatan untuk nanofabrication menggunakan sifat kimia atau fisik yang beroperasi pada skala nano untuk membuat unit dasar ke dalam struktur yang lebih besar. Pendekatan bottom-up untuk komponen yang lebih kecil membuatnya menjadi lebih kompleks, sementara pendekatan top-down berusaha untuk menciptakan perangkat nano dengan menggunakan lebih yang besar, yang secara eksternal dikendalikan untuk mengarahkan pembuatan mereka. Litografi dapat dianggap sebagai pendekatan hybrid, karena pertumbuhan film tipis bottom-up, sedangkan etsa adalah top-down, sedangkan nanolithography dan nanomanipulasi umumnya pendekatan bottom-up.

Tujuan bab ini adalah untuk memperkenalkan metode produksi partikel yang lebih halus, yang membentuk blok bangunan dari bahan berstruktur nano. Sebagian besar, nanopartikel yang tertanam ke matriks ditujukan untuk mendapatkan sifat yang diinginkan dari material, atau nanopartikel sendiri diolah menjadi sebuah film atau lapisan. Nanopartikel dapat disintesis dalam berbagai cara, baik dalam reaksi kimia maupun proses fisik. Sebagian besar metode umum pembuatan nanopartikel yang digunakan pada bidang komersial atau industri dapat dibagi menjadi empat kelompok utama:

- Proses fase gas yang termasuk deposisi uap, pirolisis api, suhu tinggi penguapan dan sintesis plasma.
- metode fase cair dimana reaksi kimia dalam pelarut menyebabkan formasi koloid, aerosol.
- Teknik Sol-gel.
- proses mekanis fase padat termasuk grinding, penggilingan dan paduan.

Bahkan untuk metode yang berbeda bahan yang sama sering digunakan untuk mengoptimalkan sifat spesifik dari nanopartikel seperti ukuran, distribusi ukuran, simetri, kemurnian dan orang lain.

5.1. Uap - sintesis fasa

Deposisi fasa uap dapat digunakan untuk membuat film tipis, multilayers, nanotube, nanofilamen atau partikel berukuran nanometer. Teknik-teknik umum dapat diklasifikasikan secara luas baik sebagai deposisi fisik uap (PVD) atau deposisi uap kimia (CVD). PVD melibatkan konversi bahan padat ke fase gas dengan proses fisik dari bahan yang didinginkan dan kembali diendapkan pada substrat yang mungkin dengan beberapa modifikasi, seperti reaksi dengan gas. Contoh dari proses konversi PVD termasuk evaporasi termal (seperti resistif atau berkas elektron pemanasan atau bahkan api sintesis), ablasi laser atau berdenyut Laser deposisi (di mana nanodetik pulsa pendek dari laser difokuskan ke permukaan target bulk), memicu erosi dan sputtering (Penghapusan bahan oleh penembakan dengan menggunakan atom atau ion).

Sebagian besar metode sintesis nanopartikel dalam fase gas didasarkan pada homogen nukleasi dari uap jenuh dan pertumbuhan partikel berikutnya oleh kondensasi, koagulasi dan menangkapannya.

Secara umum, bentuk uap dalam reaktor aerosol berada pada temperatur tinggi. Prekursor bahan dalam bentuk padat, cair atau gas dimasukkan ke dalam reaktor yang kemudian dipanaskan dan dicampur dengan gas pembawa. Uap jenuh diproduksi oleh pendinginan atau dengan reaksi dekomposisi kimia atau oleh beberapa kombinasi. Metode paling sederhana untuk mencapai saturasi padat, menguap menjadi gas. Termasuk gas reaktif seperti oksigen, oksida atau senyawa lainnya yang dapat diproduksi dengan penguapan bahan.

Proses nukleasi dimulai dengan pembentukan inti yang sangat kecil dari fase molekul. Inti ini kemudian muncul dengan mekanisme pertumbuhan permukaan (Kondensasi heterogen, reaksi permukaan) dan oleh pengadukan dan koagulasi. Pengadukan lanjut dapat mengakibatkan pembentukan gumpalan terikat atau rantai seperti bentuk dendritik.

Pemanasan atau proses penguapan yang paling umum adalah: api pirolisis, tungku reaktor aliran, laser yang diinduksi pirolisis, penguapan laser, plasma termal, microwave plasma, sputtering, ablasi laser.

5.1.1. Deposisi Gas-Uap

Chemical Vapor Deposition (CVD) metode yang dikenal dalam semikonduktor industri. Dalam proses CVD, uap terbentuk dalam ruang reaksi dengan pirolisis, reduksi, oksidasi atau nitridasi, dan kemudian diendapkan pada permukaan. Area pertumbuhan dikendalikan oleh proses pola seperti fotolithografi atau photomasking (deposisi pola yang terukir pada lapisan permukaan wafer). Aplikasi yang paling penting dari metode CVD adalah sintesis dari karbon nanotube dimana CVD dianggap menawarkan salah satu rute yang paling efektif dalam skala produksi industri. Banyak nanopartikel lainnya yang disintesis oleh CVD juga.

5.1.2. sintesis berbasis - Plasma

Penyemprotan plasma ke substrat untuk membentuk lapisan pelindung banyak digunakan pada bidang industri. Penggunaan plasma (yaitu gas terionisasi) selama deposisi, uap memungkinkan terjadinya proses kimia yang berbeda dan proses fisik untuk memperoleh kemurnian tinggi pada bahan. Ada beberapa jenis reaktor deposisi plasma untuk plasma-assisted PVD dan CVD.

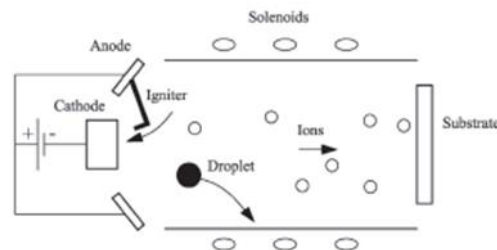
Dalam reaktor plasma dapat dicapai suhu 10.000°C , hal tersebut menyebabkan penguapan atau dimulainya reaksi kimia. Jenis utama dari plasma yang digunakan adalah Direct Arus searah (DC) jet plasma, DC seni plasma dan plasma induksi Radio-Frequency (RF).

glow discharge DC melibatkan ionisasi atom gas oleh elektron yang dipancarkan dari filamen yang dipanaskan. Ion-ion gas dalam plasma kemudian dipercepat untuk menghasilkan arah ion beam. Jika gas tersebut adalah prekursor gas reaktif, ion ini digunakan untuk deposit langsung ke substrat. Jika digunakan gas inert, sinar ion akan menghentikan sebuah material yang dimaksud dalam menghasilkan atom netral ke sebuah substrat lain.

Modifikasi lainnya adalah sputtering magnetron. Dalam metode sputtering material menguap dari permukaan padat oleh penembakan dengan ion gas inert dari sumber seperti pistol ion atau sputter katoda plasma. Plasma dibuat dengan penerapan potensi DC antara dua plat paralel. Sebuah medan magnet statis diletakkan di dekat target sputtering dan membatasi plasma ke sekitar target. Ion dari bahan dengan kerapatan yang tinggi, terutama dalam bentuk atom netral yang bergerak dari target ke substrat. Salah satu manfaat terbesar dari magnetron adalah tingkat deposisi yang tinggi (sekitar $1\ \mu\text{m}/\text{min}$) yang membuat metode industri yang baik. Selain itu, beberapa target bisa diputar sehingga menghasilkan berlapis-lapis lapisan pada substrat.

Saat ini, deposisi vakum busur merupakan proses stabilisasi untuk memproduksi film tipis dan nanopartikel. Teknik ini melibatkan inisiasi busur dengan menghubungkan katoda yang terbuat dari bahan yang dimaksud. Sebuah alat penyalu disambungkan ke anoda untuk

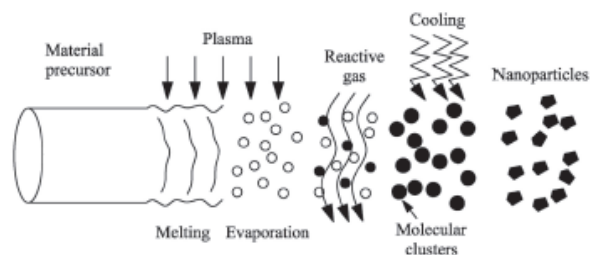
menghasilkan tegangan rendah, dan arus tinggi. Semburan ion dan tetesan bahan dari bagian kecil di katoda. Selanjutnya, ion dipercepat menuju substrat sementara setiap tetesan besar disaring sebelum proses deposisi (Gambar 18).



Gambar. 18. skematik dari diagram vakum dengan teknik deposisi.

Salah satu langkah yang luar biasa dalam pengolahan plasma untuk sintesis nanopartikel adalah proses maju dari kondensasi uap. Prinsip metode ini diilustrasikan pada Gambar 19. bahan prekursor dimasukkan ke dalam ruang kerja dengan busur penstabil. ruangan diisi oleh gas reaktif yang terionisasi; maka kluster molekul yang terbentuk dan didinginkan akan menghasilkan nanopartikel.

Dalam proses plasma dibantu PVD pada fase uap berasal dari bahan yang solid. Sebaliknya, peningkatan plasma CVD mempekerjakan prekursor fase gas yang dipisahkan untuk membentuk fragmen molekul yang mengembun untuk membentuk film tipis atau nanopartikel. Disosiasi suhu tersebut diperlukan untuk CVD cenderung jauh lebih rendah dari proses konvensional CVD karena energi tinggi dari plasma, dan pentingnya deposisi untuk substrat sensitif seperti semikonduktor dan polimer.



Gambar. 19. Prinsip dari proses kondensasi uap.

5.1.3. Epitaksi balok molekul

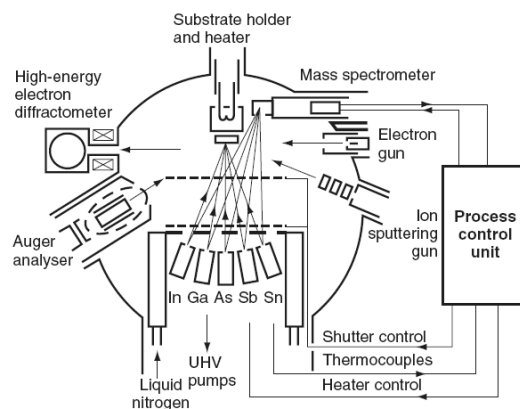
Sebuah epitaksi balok molekul (MBE) mesin pada dasarnya adalah tinggi-presisi ultra, ultra bersih evaporator dikombinasikan dengan satu set in-situ alat, seperti difraksi Auger Elektron Spektroskopi (AES) dan/atau refleksi energi tinggi elektron (RHEED) untuk karakterisasi, lapisan diendapkan selama pertumbuhan. Reaktor terdiri dari sebuah ultrahigh ruang vakum (biasanya lebih baik daripada 5×10^{-14} atm) diameter sekitar 1,5 m (Gambar 20). Aspek yang paling penting dari MBE adalah deposisi lambat rate (1-300 nm per menit), yang memungkinkan film untuk tumbuh epitaxially saat substrat dipanaskan di bawah kondisi UHV.

Sumber dapat berupa padat atau gas dan mesin MBE biasanya akan memiliki array beberapa sumber, yang dapat ditutup untuk memungkinkan berlapis heterostructures bolak yang

akan diproduksi. Semikonduktor sumur kuantum, superlattis dan kabel kuantum dan multilayer logam atau magnet untuk struktur katup spin disimpan menggunakan teknik ini .

Dalam sumber solid MBE, elemen ultra-murni seperti galium dan arsen dipanaskan di kuasi-Knudsen sel efusi terpisah sampai mereka mulai menguap perlahan-lahan. Elemen tersebut menguap kemudian mengembun pada, dan elemen tersebut dapat bereaksi satu sama lain. Contoh galium dan arsen membentuk kristal tunggal gallium arsenide. Itu istilah “beam” hanya berarti bahwa atom tidak berinteraksi satu sama lain atau gas ruang vakum lainnya, karena panjang lintasan bebas rata-rata beam. Substrat diputar untuk memastikan pertumbuhan di permukaan. Oleh sel yang beroperasi di depan jendela mekanik untuk mengontrol semikonduktor atau logam yang diendapkan. Misalnya, membuka jendela sel Ga dan As dan menghasilkan GaAs. Menutup sel Ga dan membuka sel Al dengan arah pertumbuhan ke dasar. Jendela dapat diaktifkan dengan cepat dibandingkan dengan materi yang diendapkan, lapisan sangat tipis menunjukkan pertumbuhan yang sangat tajam di permukaan. Sel-sel efusi lainnya mengandung unsur yang dibutuhkan untuk doping, untuk memantau pertumbuhan dengan dapat dilakukan dengan mengamati pola difraksi elektron yang dihasilkan oleh permukaan.

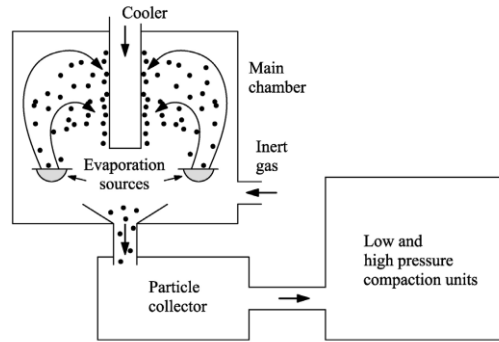
MBE juga dapat dilakukan dengan menggunakan sumber-sumber gas, dan ini sering disebut kimia epitaksi beam (CBE). Ketika sumber adalah senyawa logam-organik, proses ini dikenal sebagai logamorganik MBE (MOMBE).



Gambar. 20.diagram skematik dari molekul epitaksi balok sistem deposisi film tipis (Diadaptasi dari Nanoscale Sains dan Teknologi, Eds. RW Kelsall, IW Hamley, M. Geoghegan, John Wiley & Sons Ltd, 2005).

5.1.4. kondensasi gas inert

Gas kondensasi, sebagai suatu teknik untuk memproduksi nanopartikel, mengacu pada pembentukan nanopartikel dalam fase gas, yaitu, kondensasi atom dan molekul dalam fase uap. *Gas inert kondensasi (IGC)* merupakan salah satu proses yang paling dikenal dan prosedur yang baik untuk produksi nanopowders. Serbuk ini secara luas digunakan untuk perekat konduktif elektrik dan polimer, yang dapat diaplikasikan untuk teknik pemasangan permukaan dalam elektronik. Gambar 21 memberikan skematik gambaran dari prosedur IGC. Berikut caranya, logam diuapkan dari sumber logam lalu dipanaskan ke dalam sebuah ruangan yang sebelumnya telah dievakuasi tentang 10^{-7} torr dan ditimbun dengan gas inert ke tekanan rendah. Uap logam mendingin melalui pencampuran dengan atom gas inert menjadi nukleasi jenuh dan kemudian menjadi homogen; ukuran partikel biasanya dalam kisaran 1-100 nm dan dapat dikontrol dengan memvariasikan tekanan gas inert. Pada akhirnya, partikel dikumpulkan dan dipadatkan untuk menghasilkan nanomaterial padat.

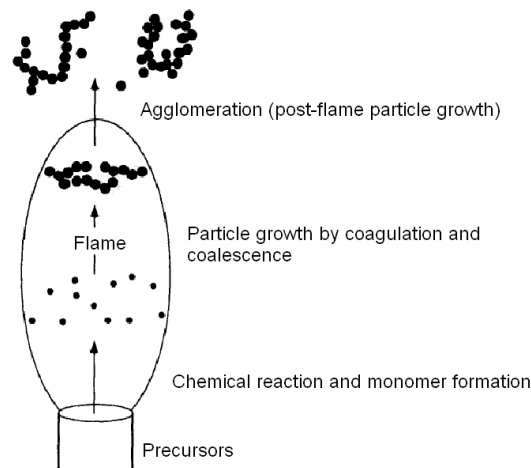


Gambar. 21.diagram skematik dari alat kondensasi gas inert

5.1.5. api pirolisis

api pirolisis secara luas digunakan dalam produksi karbon hitam, silika berasap (SiO_2), ultrafine TiO_2 dan bahan lainnya. Dalam proses ini api panas yang digunakan untuk memulai reaksi kimia. Kerugian dari metode ini adalah hal tersebut biasanya menghasilkan partikel diaglomerasi.

Tungku reaktor aliran (gambar. 22) adalah sistem yang paling sederhana yang digunakan untuk memproduksi uap jenuh untuk substansi yang memiliki tekanan uap yang besar pada suhu sedang. Pada sistem ini sebuah wadah yang berisi bahan sumber ditempatkan dalam aliran yang dipanaskan oleh gas inert. Bahan dengan tekanan uap yang rendah dapat dimasukkan dengan prekursor yang sesuai.



Gambar. 22.Skema diagram dari pirolisis api

Dalam teknik laser pirolisis IR laser digunakan untuk proses pemanasan untuk mempercepat aliran gas. Molekul-molekul sumber dipanaskan dengan selektif oleh penyerapan energi laser sedangkan gas pembawa tidak. Pemanasan menyebabkan dekomposisi dari prekursor dan super saturasi dibuat untuk menghasilkan pembentukan nanopartikel.

5.2. sintesis fasa cair

Mempercepat nanopartikel dari larutan senyawa kimia dapat diklasifikasikan menjadi lima kategori utama: (1) metode koloid; (2) sol - pengolahan gel; (3) air – minyak Metode mikroemulsi; (4) sintesis hidrotermal; dan (5) metode poliol. Beberapa teknik ini nanopartikel memproduksi dibahas di bawah ini.

5.2.1. metode koloid

metode koloid adalah proses presipitasi kimia sederhana yang bersifat lebih stabil dimana ion yang berbeda dicampur di bawah pengendalian suhu dan tekanan untuk membentuk endapan larut. Prinsip-prinsip dasar koloid pada nanopartikel logam dikenal sejak jaman dahulu. Misalnya koloid emas yang digunakan untuk membuat kaca patri merah dan ungu yang berkualitas tinggi dari abad pertengahan hingga saat ini. Namun lebih tepatnya penyelidikan ilmiah metode koloid dimulai pada tahun 1857 ketika Faraday telah menerbitkan hasil eksperimennya dengan emas. Dia menyiapkan koloid emas oleh pengurangan HAuCl_4 dengan fosfor. Hari ini, proses koloid banyak digunakan untuk menghasilkan nanomaterials seperti seperti logam, oksida logam, organik, dan obat-obatan.

Sebuah sub-set penting dari metode koloid metode sonochemistry, dimana kavitas akustik digunakan untuk mengontrol proses. Dengan menerapkan radiasi ultrasonik untuk solusi prekursor reaksi kimia dimulai. Ultrasound mengarahkan penciptaan, pertumbuhan dan gelembung kecil yang bertindak seperti pusat-pusat nukleasi. Pertumbuhan nukleus atau inti berakhir setelah gelembung pecah.

Nanopartikel yang dihasilkan dengan metode kimia basah dapat tetap dalam suspensi cair untuk penggunaan lebih lanjut atau dapat dikumpulkan dengan cara menyaring atau dengan *spray drying* untuk menghasilkan bubuk yang kering.

5.2.2. Solusi Presipitasi

Metode ini bergantung pada presipitasi partikel berukuran nanometer dalam pelarut cairan kontinyu. Garam logam anorganik, seperti klorida, nitrida dan sebagainya, dilarutkan dalam air. Kation logam ada dalam bentuk spesies hidrat logam, misalnya $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ atau $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$. Hidrat ini ditambahkan dengan larutan dasar, seperti NaOH atau NaOH. Spesies terhidrolisis mengembun dan kemudian dicuci, disaring, dikeringkan dan dikalsinasi secara berurutan untuk mendapatkan produk akhir.

Metode yang dideskripsikan relatif sederhana dan banyak digunakan untuk produksi nanoplosan oksida tunggal dan multi komponen dengan menggunakan reaksi dan kondisi reaksi yang optimal. Apalagi pengolahan koloid selanjutnya dapat mencakup curah hujan koloid tambahan pada permukaan partikel untuk menghasilkan struktur inti-shell nanopartikel, pengendapan pada substrat untuk menghasilkan kuantum dots, self-assembly pada substrat seperti dipesan 2D dan Bahkan array 3D, dan akhirnya embedding di media lain untuk membentuk nanokomposit. Satu masalah yang melekat pada banyak metode koloid adalah penuaan larutan koloid, misalnya partikel dapat meningkatkan ukurannya sebagai fungsi waktu.

5.2.3. Elektrodeposisi

Prinsip elektrodeposisi adalah menginduksi reaksi kimia dalam larutan elektrolit berair dengan bantuan voltase terapan, mis. inilah proses penggunaan arus listrik untuk melapisi benda konduktif elektrik dengan lapisan logam yang relatif tipis. Metode ini relevan dengan pengendapan bahan berstruktur nano termasuk logam oksida dan chalcogenides.

Proses elektrodepositing bisa berupa anodik atau katodik. Dalam proses anodic, anoda logam secara elektrokimia teroksidasi dengan adanya ion lainnya di larutan, yang kemudian bereaksi bersama dan disimpan pada anoda. Sementara di dalam katodik proses, komponen diendapkan ke katoda dari prekursor larutan.

Elektrodeposisi relatif murah dan bisa dilakukan pada suhu rendah yang akan meminimalkan interdifusi bahan dalam kasus preparasi lapisan tipis berlapis-lapis. Ketebalan film dapat dikendalikan dengan memantau jumlah muatan, sedangkan laju deposisi dapat diikuti oleh variasi arus bersama waktu. Komposisi dan cacat kimia dapat dikontrol dengan besaran potensi

terapan, yang dapat digunakan untuk menyimpan fase non-ekuilibrium. Pulsing atau bersepeda arus terisi atau potensial dalam larutan yang mengandung campuran precursor memungkinkan produksi material berlapis banyak. Potensi selama denyut nadi akan tentukan spesies yang diendapkan sementara ketebalan lapisan individu ditentukan dengan tuduhan berlalu Sebagai alternatif, substrat dapat ditransfer secara berkala dari satu sel elektrolit yang lain. Film final bisa berkisar ketebalan dari beberapa nanometer sampai puluhan mikron dan dapat disimpan ke area spesimen yang besar bentuk yang kompleks, membuat prosesnya sangat sesuai untuk keperluan industri.

Elektrodeposisi juga dapat dilakukan dalam membran nanoporous yang berfungsi untuk bertindak sebagai template untuk pertumbuhan; Sebagai contoh, alumina anodized memiliki nanopori silinder dimensi seragam dan elektrodeposisi di dalam membran ini bisa memproduksi nanocylinders deposisi pada substrat planar juga dapat membatasi pertumbuhan nanokristal dan menghasilkan array yang dipesan; Jika pertumbuhannya bersifat epitaxial maka setiap strain karena ketidakcocokan kisi antara nanokristal dan substratnya bisa menjadi pembatas pertumbuhan. Selanjutnya, itu memungkinkan untuk memodifikasi permukaan substrat (mis., Oleh STM atau AFM) untuk menghasilkan susunan cacat yang dapat bertindak sebagai lokasi nukleasi untuk elektrodeposisi nanocrystals.

Elektrodeposisi memiliki tiga atribut utama yang membuatnya sangat sesuai untuk nano-, bio- dan microtechnologies: (1) - Dapat digunakan untuk menumbuhkan material fungsional melalui masker 3D yang rumit; (2) - Dapat dilakukan di dekat suhu kamar dari air elektrolit; (3) - Hal ini dapat diperkecil menjadi pengendapan beberapa atom atau sampai besar ukuran.

5.3. Teknik sol-gel

5.3.1. Pengantar

Teknologi sol-gel adalah teknologi kimia koloid yang baik, yang menawarkan kemungkinan untuk menghasilkan berbagai bahan dengan novel, sifat yang telah ditentukan secara sederhana proses dan pada biaya proses yang relatif rendah. Sol adalah nama larutan koloid yang dibuat partikel padat beberapa ratus nm dengan diameter, tersuspensi dalam fase cair. Gel bisa dianggap sebagai makromolekul padat yang direndam dalam pelarut. Jadi, secara umum, proses sol-gel terdiri dari transformasi kimia cairan (sol) menjadi gel negara bagian dan selanjutnya setelah perlakuan dan transisi menjadi bahan oksida padat.

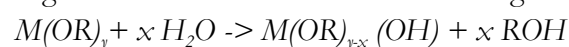
Proses sol-gel telah digunakan untuk pelapis kaca sejak tahun 1939 dan sekarang ini adalah teknologi umum untuk pembuatan serbuk ultra halus, keramik monolitik dan gelas, serat keramik, membran anorganik, aerogel dan jenis bahan lainnya.

Teknik sol-gel adalah salah satu solusi pengolahan paling populer untuk nanopartikel (Kebanyakan oksida) produksi. Metode ini melibatkan serangkaian reaksi kimia yang ireversibel mengubah larutan homogen prekursor reaktan molekul (sol) menjadi polimer tiga dimensi (gel) membentuk padatan elastis yang mengisi yang sama volume sebagai solusinya.

5.3.2. Proses sol-gel

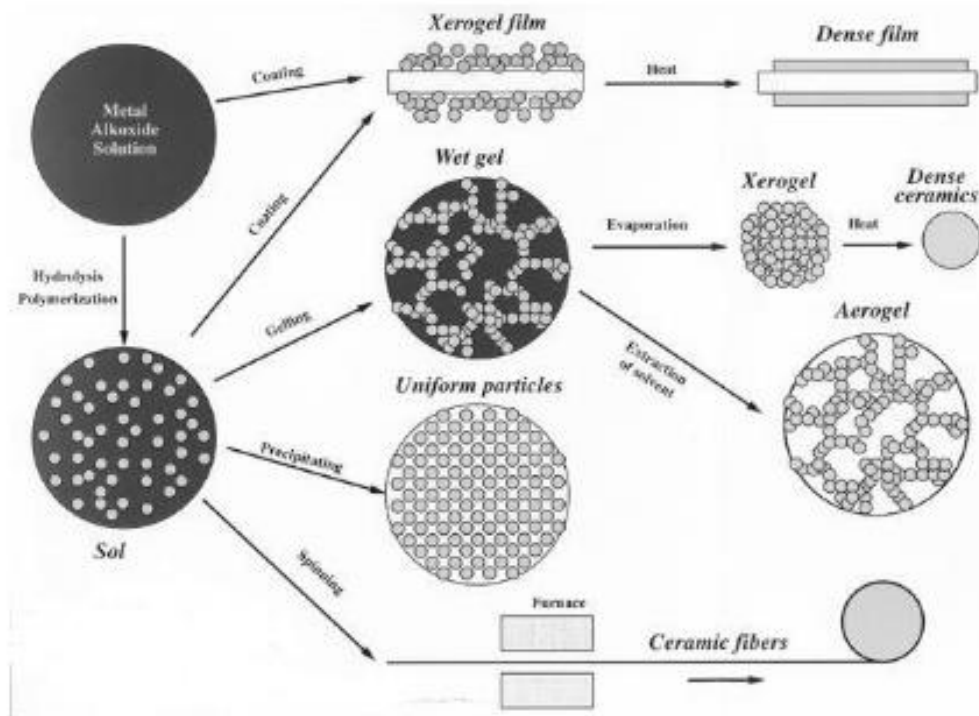
Gambar 23 memberi wawasan tentang prosesnya.

Hidrolisis alkoksida logam melibatkan reaksi nukleofilik dengan air:



Kondensasi terjadi ketika salah satu spesies hidrolis bereaksi satu sama lain dan melepaskan molekul air, atau spesies yang dihidrolisis bereaksi dengan spesies yang tidak mengalami oksidasi dan pelepasan sebuah molekul alkohol.

Pengolahan melibatkan pembentukan gel diikuti pengeringan untuk menghilangkan pelarut. Gel dapat dilemparkan dan dibentuk untuk membentuk bentuk awal mikropor dan dikeringkan untuk menghasilkan bahan massal monolitik (mis., xrogel atau airogel) yang dapat digunakan untuk membentuk filter dan membrane. Juga bisa dilapisi spin atau dicelupkan untuk menghasilkan tipis (biasanya 50-500 nm) pada substrat. Film-film ini digunakan untuk perangkat film tipis elektronik keausan, perlindungan kimia atau oksidasi, serta sifat optiknya (mis., Antireflection). Bergantian, serat bisa ditarik dari Gel; misal, serat silika untuk transmisi ringan. Porositas nano interkoneksi di gel kering dapat diisi melalui penggabungan bahan kedua menggunakan teknik seperti infiltrasi cair atau reaksi kimia untuk mendapatkan nanokomposit.



Gambar. 23. Teknologi Sol-gel dan produk akhirnya.

Diphase gel menggunakan inang gel awal untuk presipitasi fase kedua dengan sol-gel rute. Dalam varian lain, bahan organik dapat digabungkan sebagai monomer dalam inang gel anorganik; monomer kemudian dipolimerisasi untuk membentuk hibrida bahan. Jika bahan padat daripada nanoporous diinginkan, pengeringan diikuti oleh sintering pada suhu yang lebih tinggi. Luas permukaan yang tinggi menyebabkan densifikasi cepat, yang dapat disertai pertumbuhan butir yang signifikan jika suhu terlalu tinggi.

Manfaat utama pengolahan sol-gel adalah kemurnian tinggi dan struktur nano seragam yang dapat dicapai pada suhu rendah.

Tahap pertama dari proses sol-gel adalah persiapan larutan prekursor. Prekursor memainkan peran kunci dalam teknologi sol-gel yang secara langsung mempengaruhi porositas, indeks bias, kekerasan dan karakteristik kinerja lainnya dari material yang dihasilkan. Prekursor bisa menjadi anorganik, namun lebih sering prekursor organik logam digunakan. Prekursor organik logam biasa untuk proses sol-gel adalah alkoksida logam ($M(OR)_2$), dimana R merupakan gugus alkil (C_xH_{2x+1}). Dalam proses sol-gel khas, prekursor mengalami serangkaian reaksi hidrolisis dan polimerisasi untuk membentuk suspensi koloid (sol). Untuk misalnya, dalam kasus logam alkoksida, dilarutkan dalam alkohol dan kemudian airnya ditambahkan dalam kondisi

asam, netral atau dasar. Penambahan air menyebabkan hidrolisis di mana ligan alkoksida diganti dengan cairan hidroksil:



Reaktivitas kimia dari alkoksida logam berhubungan dengan R - semakin besar R, maka memperlambat hidrolisis logam alkoksida. Alkoksida logam sangat sensitif terhadap uap air (Kecuali alkoksida silikon) dan memerlukan penanganan khusus. Ada juga prekursor yang lebih stabil berkembang seperti mis. Logam karboksilat, dialkylamida logam, amorphous dan larutan kristal sol klorida, dan hibrida organik/anorganik. Mereka tidak sensitif terhadap uap air, mudah digunakan, dan menghasilkan lapisan yang baik.

Tahap selanjutnya dari proses sol-gel setelah preparasi larutan prekursor adalah kondensasi reaksi di mana partikel mengembun masuk fase gel. Untuk logam alkoksida, masuk kondensasi reaksi ligan hidroksil menghasilkan polimer tersusun dari M-O-M obligasi.

Pada tahap terakhir dari proses sol-gel, gel berpori yang dihasilkan biasanya secara kimiawi dimurnikan dan dirawat dengan suhu tinggi, atau oleh radiasi UV atau IR, untuk membentuk bahan oksida dengan kemurnian tinggi. Gel dapat dimodifikasi dengan sejumlah dopan untuk diproduksi sifat unik di kaca resultan yang tidak terjangkau dengan cara lain.

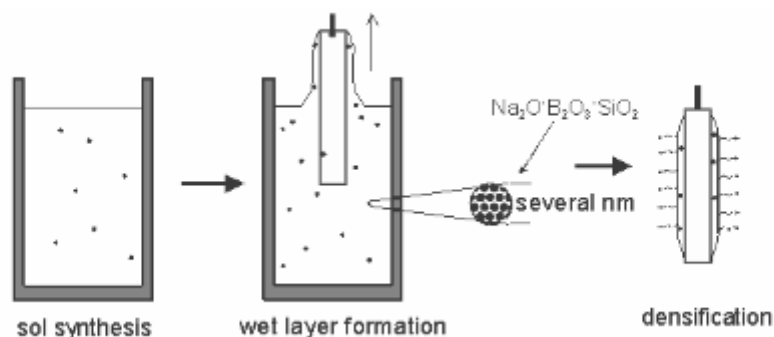
Bahan yang dihasilkan dengan metode sol-gel bisa bersifat anorganik atau alami baik secara anorganik maupun organik.

Teknologi sol-gel menawarkan banyak keuntungan, termasuk stoikiometri yang sangat baik kontrol solusi prekursor, kemudahan modifikasi komposisi, dapat disesuaikan mikrostruktur, kemudahan mengenalkan berbagai kelompok fungsional atau enkapsulasi penginderaan elemen, suhu anil yang relatif rendah, kemungkinan pengendapan pelapisan substrat area besar, dan peralatan sederhana dan murah.

5.3.3. Proses pelapis sol-gel

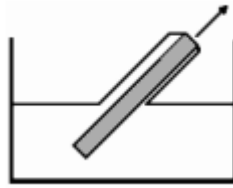
Aplikasi sol-gel yang paling umum adalah fabrikasi berbagai pelapis dan film, dan masuk akal untuk mempertimbangkan teknologi pelapisan basah wet coating yang umum.

Dip Coating diilustrasikan pada gambar. 24. Dalam proses pelapisan dip coating substratnya direndam ke dalam sol dan kemudian ditarik dengan kecepatan yang didefinisikan dengan baik di bawah control suhu dan kondisi atmosfer. Sol yang tertinggal pada substrat membentuk sebuah film dengan ketebalan terutama ditentukan oleh kecepatan penarikan, kandungan padat dan viskositasnya cairannya Tahap selanjutnya adalah gelasi (densifikasi) lapisan dengan penguapan pelarut dan akhirnya anil untuk mendapatkan lapisan oksida.



Gambar. 24. Contoh pembentukan lapisan borosilikat natrium pada kaca dengan lapisan dip (H. Schmidt, M. Mennig, Teknologi Pelapisan Basah untuk Kaca, Tutorial, November 2000)

Baru-baru ini, proses pelapis berlapis-bergantung sudut telah dikembangkan (gambar 25). Di kasus ini, ketebalan lapisan tergantung juga pada sudut antara substrat dan permukaan cairan, ketebalan lapisan yang berbeda bisa didapat di bagian atas dan bawah sisi substrat.



Gambar .25. Skema lapisan dip bergantung sudut

Pelapisan Spin diilustrasikan pada gambar. 26. Lapisan spin digunakan untuk membuat lapisan tipis substrat atau benda yang relatif datar. Bahan yang akan dibuat menjadi lapisan dilarutkan atau terdispersi menjadi pelarut, dan kemudian diendapkan ke permukaan dan diputar untuk meninggalkan lapisan seragam untuk tahap pemrosesan selanjutnya dan penggunaan akhir.

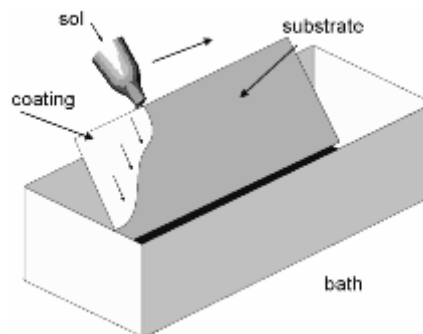
Tahap umum dalam lapisan spin meliputi pengendapan cairan pelapis ke substrat, pengusiran cairan agresif dari permukaan substrat oleh gerakan rotasi, penipisan cairan bertahap, dan lapisan yang menipis dengan penguapan pelarut.



Gambar. 26. Tahapan proses pelapisan spin: pengendapan sol, spin up, spin off dan gelas dengan penguapan pelarut.

Ketebalan lapisan berbanding terbalik dengan akar kuadrat dari kecepatan putaran dan juga tergantung pada sifat larutan pelapis seperti viskositas dan komposisi.

Proses pelapisan alir diilustrasikan pada gambar. 27. Dalam proses pelapisan aliran cairan sistem pelapis dituangkan di atas substrat yang akan dilapisi seperti ditunjukkan secara skematik pada gambar di bawah.

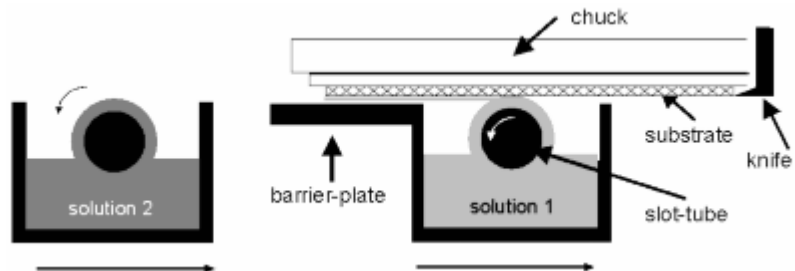


Gambar. 27. Skema proses pelapisan aliran

Ketebalan lapisan tergantung pada sudut kemiringan substrat, lapisan viskositas cair dan tingkat penguapan pelarut. Keuntungan dari flow-coating prosesnya adalah substrat non-planar besar bisa dilapisi dengan mudah. Sebagai variasi dari proses ini, pemintalan substrat setelah pelapisan

dapat membantu untuk memperolehnya Lapisan yang lebih homogen. Jika tidak ada proses pemintalan yang digunakan, ketebalan lapisan meningkat dari atas ke bawah substrat.

Lapisan kapiler diilustrasikan pada gambar. 29. Proses pelapisan aliran kapiler atau laminar menggabungkan kualitas optik tinggi dari proses pelapisan dip dengan keuntungan semua itu cairan pelapis bisa dimanfaatkan. Dalam proses ini unit pembuangan tubular dipindahkan di bawah permukaan substrat tanpa kontak fisik. Sebuah meniskus spontan diciptakan antara bagian atas tabung slot (atau silinder berpori) dan permukaan substrat, dan mencapai kondisi deposisi laminar, lapisan diendapkan dengan keseragaman tinggi. Lapisan multilayer dapat dibuat dengan menggunakan dua garis dispensasi satu demi satu.



gambar. 29. Skema proses pelapisan kapiler (B. T. Chen, Teknik Polimer dan Ilmu 23 (1983) 399-403)

Roll coating. Roll coating adalah proses dimana film cairan tipis terbentuk pada web yang terus bergerak atau substrat dengan menggunakan satu atau lebih gulungan yang berputar. Ini penting bahwa untuk menghindari struktur di permukaan peran cutted harus digunakan, dan ketebalan lapisan dan viskositas cairan harus disesuaikan dengan sangat teliti. Menggunakan *roles cutted*, jumlah cairan yang diangkut ke permukaan kaca ditentukan oleh rongga itu keluar dari perannya. Setelah deposisi, bagian-bagiannya harus membeku dan mengeras berbentuk film yang homogen. Untuk alasan ini, pembasahan kaca terhadap cairan harus sempurna dan kecepatan pengeringan harus disesuaikan dengan pembentukan kecepatan film. Karena itu, suhu dan atmosfer harus dikontrol dengan sempurna.

Spray coating techniques. Spray coating digunakan mis. untuk pelapisan bentuk kaca berbentuk tidak teratur seperti bagian kaca bertekanan, lampu atau kaca wadah (cold and coating). Menggunakan peralatan penyemprotan datar otomatis khusus memungkinkan untuk mempersiapkan kaca seperti pelapis (pelapis berwarna dan pelapis elektrochromic WO_3) dengan ketebalan di kisaran antara 100 nm dan 220 nm. Preparasi pelapis optik dengan cara spray coating menawarkan beberapa keunggulan dibandingkan teknik pelapis celup, karena beberapa kali lebih cepat, limbah sol coating jauh lebih kecil, lapisan sol dengan pot agak pendek dapat digunakan dan langkah pelapisan cocok untuk membuat proses in-line.

Ada juga proses seperti proses pyrosol, dimana tetesan sangat halus diproduksi dan disemprotkan ke permukaan. Bahan pelapis tidak menyentuh permukaan berbentuk tetesan cairan tapi kurang lebih berbentuk partikel kecil kering di jarak nanometer. Karena tingginya reaktivitas partikel-partikel ini saat mencapai permukaan yang panas, film kaca kontinyu dan sangat homogen dapat terbentuk.

Pasca perawatan. Dalam teknik wet coating, struktur molekul dikembangkan oleh sintesis kimiawi dapat digunakan untuk mengembangkan sifat baru baik saat melestarikan ini struktur di permukaan, atau untuk mengembangkan struktur molekul baru yang diinginkan dengan perlakuan suhu tinggi dan selanjutnya bahan kimia reaksi pada permukaan. Jadi, ada dua dasar

rute: rute pertama terdiri dari perlakuan suhu tinggi setelah tahap pelapisan untuk mendapatkan bahan "seperti kaca" atau "seperti keramik" di permukaan kaca dan yang kedua jenis teknik ini akan mencakup tipe perawatan UV atau inframerah dengan suhu rendah, dimana struktur kimia fungsional dikembangkan dalam bahan pelapis cair, lebih banyak atau kurang dipertahankan selama perawatan pasca ini.

5.3.4. Aplikasi sol-gel

Aplikasi untuk produk sol gel diturunkan sangat banyak. Teknologi sol-gel adalah digunakan dalam berbagai aplikasi termasuk optik, elektronik, energi, ruang, sensor dan teknologi pemisahan.

Lapisan sol-gel banyak digunakan untuk aplikasi beragam seperti pelindung dan pelapis optik, pelapis anti-refleksi, lapisan pasivasi dan planarisasi, sensor, film konstanta dielektrik tinggi atau rendah, membran anorganik, elektro-optik dan nonlinier film optik, elektrochromics, semikonduktor lapisan anti-statis, superkonduktor film, penguatan lapisan dan feroelektrik.

Masuk ke cetakan, dan dengan pengeringan dan perlakuan panas lebih lanjut, keramik atau gelas padat partikel dengan sifat baru dapat diperoleh dalam bentuk yang tidak dapat diciptakan oleh metode lain.

Dengan viskositas sol yang disesuaikan dengan rentang yang tepat, serat dan jarum yang berbeda dapat ditarik yang bisa digunakan mis. Untuk serat optik sensor atau isolasi termal.

Bubuk keramik ultra halus dan seragam dapat dibentuk dengan presipitasi. Ini serbuk komposisi tunggal dan multikomponen dapat dibuat dalam submicron ukuran partikel untuk aplikasi dental dan biomedis. Serbuk komposit telah dipatenkan untuk digunakan sebagai agrokimia dan herbisida. Juga bubuk abrasive, digunakan dalam berbagai operasi finishing, dibuat dengan menggunakan proses tipe sol-gel.

Aplikasi penting lain dari pemrosesan sol-gel adalah melakukan sintesis zeolit. Unsur-unsur lain (logam, oksida logam) dapat dengan mudah dimasukkan ke dalam produk akhir dan sol silicalite yang terbentuk dengan metode ini sangat stabil.

Jika cairan dalam gel basah dilepaskan di bawah kondisi superkritis, sangat berpori dan material dengan densitas sangat rendah yang disebut aergel diperoleh. Mengeringkan gel dengan cara dari perlakuan suhu rendah (25-100 C), adalah mungkin untuk mendapatkan matriks padat berpori disebut xerogel.

Produk lain yang dibuat dengan proses ini meliputi berbagai membran keramik mikrofiltrasi, ultrafiltrasi, nanofiltrasi, pervaporasi dan reverse osmosis.

5.4. Sintesis fase solid - state

Salah satu proses nanofabrikasi penting industri utama adalah energi tinggi penggilingan bola, juga dikenal sebagai atrisi mekanis atau paduan mekanis.

Berbeda dengan tiga kelompok sebelumnya, dimana partikel diproduksi di bawah proses, metode mekanis berdasarkan proses down down (pengurangan ukuran) seperti gesekan dan disintegrasi partikel yang lebih besar. Bila ukuran partikel terletak pada nanometer rentang, istilah ultrafine grinding atau nanosizing sering digunakan untuk proses tersebut.

Metode attrisi mekanik memberikan tingkat produksi yang sangat tinggi (sampai nada per jam) dan banyak digunakan untuk produksi industri bubuk tanah liat, batubara dan logam.

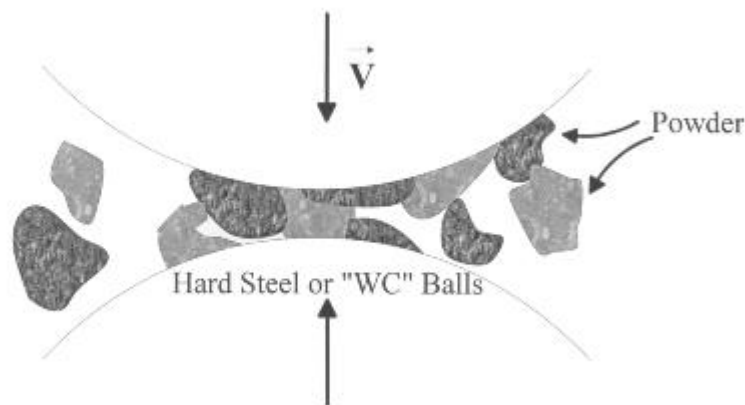
Proses produksi sering melibatkan penggilingan basah di ruang penggilingan dengan putaran piring berlubang. Penggilingan basah menghasilkan suspensi yang perlu distabilkan penyesuaian pH untuk mencegah rekombinasi partikel karena peningkatan interaksi partikel - partikel.

5.4.1. Mechanical milling, attrition dan alloying

Pada tahun 1970an, metode Attrisi mekanis (MA) serbuk partikel diikuti oleh sintering suhu tinggi dikembangkan sebagai proses industri untuk berhasil menghasilkan paduan dan campuran fasa baru. Misalnya, proses metalurgi serbuk ini memungkinkan pembuatan paduan dan komposit yang tidak dapat disintesis via rute pengecoran konvensional.

Pada tahun 1980an, metode penggilingan berenergi tinggi mendapat banyak perhatian sebagai sesuatu yang tidak seimbang solid-state proses menghasilkan bahan dengan skala nano mikrostruktur.

Tujuan khas penggilingan meliputi pengurangan ukuran partikel, paduan solid-state, pencampuran atau pencampuran, dan perubahan bentuk partikel. Berbagai pabrik bola telah dikembangkan untuk tujuan yang berbeda, di antaranya ada tumbler-, attrition-, shaker-, penggilingan, dan pabrik planet, dll. Namun, prinsip dasar gesekan mekanis serupa untuk semua proses dan dapat diilustrasikan seperti yang ditunjukkan pada gambar. 30. Bahan dalam bentuk serbuk dilumatkan secara mekanis dalam memutar drum dengan keras bola baja atau tungsten carbide, biasanya di bawah kondisi atmosfer yang terkendali mencegah reaksi yang tidak diinginkan seperti oksidasi. Deformasi berulang ini bisa terjadi pengurangan besar dalam ukuran butir melalui pembentukan dan pengorganisasian batas butir dalam partikel bubuk.



Gambar. 30. Gambaran skematis dari proses atrisi mekanis.

Tenaga penggilingan berenergi tinggi bisa didapat dengan menggunakan frekuensi tinggi dan kecil amplitudo getaran. Pabrik bola sangat energik, dan reaksi bisa terjadi satu urutan besarnya lebih cepat dibandingkan dengan jenis pabrik lainnya. Sejak kinetic energi bola adalah fungsi massa dan kecepatannya, bahan padat (baja atau besi tungsten carbide) lebih disukai dari bola keramik.

Sebuah ball mill planet konvensional terdiri dari drum horisontal yang berputar setengah terisi dengan bola baja kecil. Saat drum memutar bola turun pada bubuk yang ada tanah; Laju penggilingan meningkat dengan kecepatan rotasi. Saat kecepatan juga tinggi, bagaimanapun, gaya sentrifugal yang bekerja pada bola terbang melebihi kekuatan gravitasi, dan bola disematkan di dinding drum. Akibatnya, aksi penggilingan berhenti Attritor terdiri dari drum vertikal dengan serangkaian impeller di dalamnya. Set secara progresif pada sudut kanan satu sama lain, impeler memberi energi pada muatan bola, menyebabkan pengurangan ukuran bubuk karena benturan antara bola, antara bola dan dinding wadah, dan antara bola, poros agitator, dan impeler. Beberapa ukuran reduksi nampaknya terjadi oleh tabrakan antarpantina dan dengan meluncur bola. Sebuah motor yang kuat memutar impeler, yang pada gilirannya mengagitasi bola di drum.

Karena deformasi plastik berat terus menerus, penyempurnaan terus menerus struktur internal partikel serbuk menjadi skala nanometer terjadi saat berenergi tinggi gesekan mekanik. Kenaikan suhu selama proses ini sederhana dan sederhana umumnya diperkirakan berada di antara 100 dan 200 ° C. Waktu tabrakan kira-kira sesuai dengan sekitar 2 μs. Tingkat penyempurnaan struktur tergantung pada masukan energi mekanis dan pengerasan bahan.

Proses penyulingan gandum dimulai dari pelokalan pita geser itu menunjukkan adanya peningkatan kepadatan dislokasi. Hubungan Hall-Petch memberi nilai Tegangan hasil, σ , diperlukan untuk mengubah bentuk bahan polikristalin dengan dislokasi gerakan:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2},$$

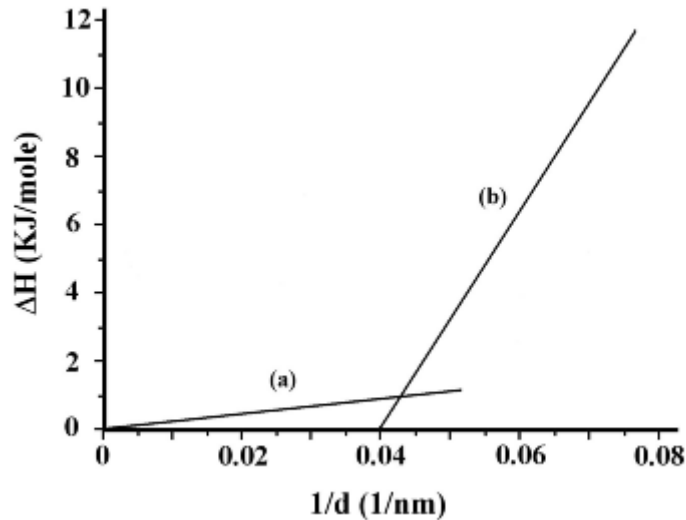
Dimana d adalah ukuran butiran rata-rata; σ_0 dan k adalah konstanta material. σ_0 dapat diperlakukan sebagai tekanan gesekan di bawah mana dislokasi tidak bergerak jika tidak ada batas butir di bahan.

Pada tingkat stres tertentu, dislokasi membuat batas sudut kecil itu memisahkan sub-butir ukuran nano dan mikro meter yang baru dikembangkan. Melanjutkan penggilingan mengarah pada formasi batas sudut yang tinggi dan pemisahan nano-grain.

Ekstrapolasi terhadap dimensi nanokristalin menunjukkan bahwa tekanan sangat tinggi Diperlukan untuk mempertahankan deformasi plastis. Nilai eksperimental untuk k dan σ_0 biasanya sekitar 0,5 M Nm^{-3/2} dan 50 MPa. Untuk ukuran butir 10 nm, tegangan hasil minimum adalah dari orde 5 GPa yang sesuai dengan 15% teoritis tegangan geser, yang menentukan batas pengurangan ukuran butir yang dicapai dengan plastic deformasi saat penggilingan bola. Oleh karena itu, pengurangan ukuran butir menjadi beberapa nanometer dibatasi oleh tekanan yang diterapkan saat penggilingan bola asalkan tidak dramatis pelunakan elastis dari kisi kristal terjadi.

Penyimpanan energi lebih lanjut dengan deformasi mekanik hanya dimungkinkan oleh mekanisme alternatif. Sliding boundary sliding telah diamati pada banyak kasus pada tingkat tinggi suhu yang mengarah ke perilaku superplastik Sebagai alternatif, batas butir geser bisa juga dicapai pada ukuran butiran yang sangat kecil dan suhu rendah dengan aliran diffusional atom sepanjang antarmuka intercrystalline yang memungkinkan sintesis ulet keramik. Ini menyediakan mekanisme untuk pengorganisasian diri dan rotasi biji-bijian, sehingga meningkatkan energi batas butir sebanding dengan kandungannya sudut misorientasi dan kelebihan volume.

Hubungan properti mikrostruktur energetik ini terwakili secara skematis gambar 31. Di sini entalpi yang tersimpan, ΔH , pada serbuk Fe yang ditransmisikan ditunjukkan sebagai fungsi rata-rata ukuran butir timbal balik, $1/d$, karena skala $1/d$ juga dengan kerapatan volume butiran Batas dalam bahan nanokristalin. Dua rezim yang berbeda bisa jelas dibedakan: (a) - entalpi yang tersimpan hanya menunjukkan ketergantungan butir-butir lemah tipikal untuk proses deformasi terkontrol dislokasi untuk penurunan ukuran butir kecil pada tahap awal gesekan mekanis; dan (b) - penyimpanan energi menjadi lebih efisien bila ukuran domain rata-rata dikurangi di bawah ini $d^* = 30-40$ nm. Yang kritis ukuran butir, d^* , sesuai dengan ukuran nanograins yang terbentuk di dalam geser band. Karena itu, untuk domain dengan ukuran $d < d^*$ deformasi dikendalikan oleh sifat rendah dan, kemudian, batas butir sudut tinggi yang sedang berkembang di tahap (b).



Gambar. 31. Hibrid tetap yang tersimpan sebagai fungsi dari ukuran butir timbal balik $1/d$ Fe berbeda tingkat atrisi mekanis.

Penggilingan dapat digunakan untuk menginduksi reaksi kimia melalui interaksi bubuk bola.

Mechanical alloying adalah penggilingan bola berenergi tinggi proses dimana elemental campuran serbuk secara terus menerus dilas dan retak untuk mencapai paduan di atom tingkat. Komponen yang berbeda dapat secara mekanis paduan bersama-sama oleh dingin pengelasan untuk menghasilkan paduan berstruktur nano. Nanometer dispersi satu fasa di lain bisa juga tercapai mikrostruktur dan fase yang dihasilkan dengan cara ini bisa sering termodinamika metastabil misalnya, baru-baru ini sintesis dari ferit senyawa dengan struktur spinel (seperti Fe_3O_4 , CoFeO_4) dengan penggilingan bola berair larutan logam klorida dan NaOH telah dipublikasikan.

Faktor-faktor yang ada mempengaruhi proses paduan / penggilingan mekanik meliputi waktu penggilingan, rasio biaya, lingkungan penggilingan, dan mekanisme internal yang spesifik setiap pabrik Cryomilling mengurangi kontaminasi oksigen dari atmosfer dan meminimalkan panas yang dihasilkan selama penggilingan; Oleh karena itu, fraktur lebih disukai pengelasan, terutama pada penggilingan bahan ulet. Misalnya, ukuran butir nikel telah disaring dengan cukup saat penggilingan dilakukan dalam nitrogen cair dan bukan metanol.

Terlepas dari kemajuannya, proses atrisi mekanik untuk sintesis nanopartikel beberapa kekurangan yang membatasi penerapan teknik ini. Salah satu dari yang terbaik masalah penggilingan adalah tingkat pengotor atau kontaminasi permukaan yang tinggi. Lain masalahnya adalah kurangnya kontrol terhadap distribusi ukuran partikel, dan ketidakmampuan menyesuaikan tepatnya bentuk dan ukuran partikel dalam kisaran nanometer.

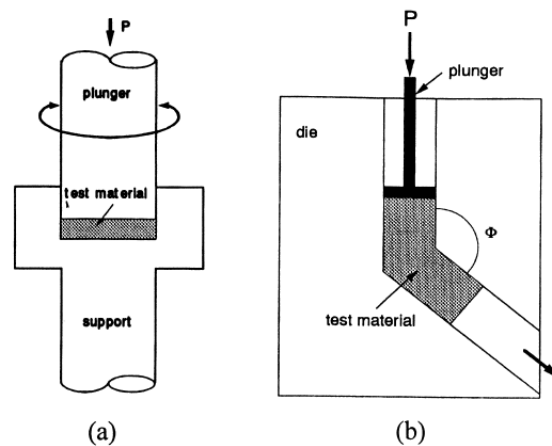
5.4.2. Deformasi plastis yang parah

Umumnya ada bentuk deformasi mekanik pada kondisi geser dan tingkat regangan tinggi dapat menyebabkan pembentukan struktur nano, karena energi dipompa ke dalam struktur kristal menghasilkan kisi-kisi cacat. Deformasi plastis yang parah itu terjadi selama mesin, rolling dingin,

menggambar, deformasi siklik atau memakai geser juga telah dilaporkan membentuk bahan berstruktur nano.

Pengolahan severe plastic deformation (SPD), dimana material dikenai penebaran strain yang sangat besar tanpa adanya perubahan bersamaan dalam sampel dimensi penampang, yang merupakan salah satu pendekatan top-down yang paling berhasil. Bahan yang dihasilkan oleh teknik SPD memiliki ukuran butiran dalam kisaran 50 - 1000 nm. Namun, mereka memiliki struktur sub-partikel, yang seringkali jauh lebih kecil dari 100 nm. Sekarang ini ada beberapa pengolahan SPD yang tersedia diantaranya : *equal-channel angular pressing (ECAP)*, *torsi tekanan tinggi*, *ikatan roll akumulatif*, *perengkahan berulang* dan *pengolahan pengadukan*.

Torsi yang bergerak di bawah tekanan tinggi dan penggeseran sudut yang sama adalah metode yang paling terkenal untuk memberikan SPD dan pembentukan struktur nano. Pada gambar 32 secara skematis menunjukkan prinsip teknik SPD.



Gambar. 32. Skema metode SPD: (a) - torsi yang tegang; (B) – proses equal-channel angular (ECA).

Metode torsi yang tegang apabila di bawah tekanan tinggi dapat digunakan untuk pembuatan sampel jenis disk (gambar 32a). Logam batang diletakkan di antara landasan dan dilipat dalam torsi di bawah tekanan yang diterapkan (P) dari beberapa GPa. Pegangan yang lebih rendah berputar dan gaya gesekan permukaan mengubah bentuk logam batang dengan proses geser. Karena bentuk geometris spesifik dari sampel, volume utama material yang tegang dalam kondisi kompresi kuasi-hidrostatik di bawah tekanan yang diberikan dan tekanan lapisan luar sampel. Akibatnya, terlepas dari nilai regangan yang besar, sampel yang gagal tidak dihilangkan.

Torsi tegang yang parah dapat digunakan tidak hanya untuk penyempurnaan struktur mikro tetapi juga untuk konsolidasi serbuk. Selama torsi tegang pada suhu kamar, tekanan tinggi dapat memberikan kepadatan yang mungkin mendekati 100% pada sampel disk yang diproses.

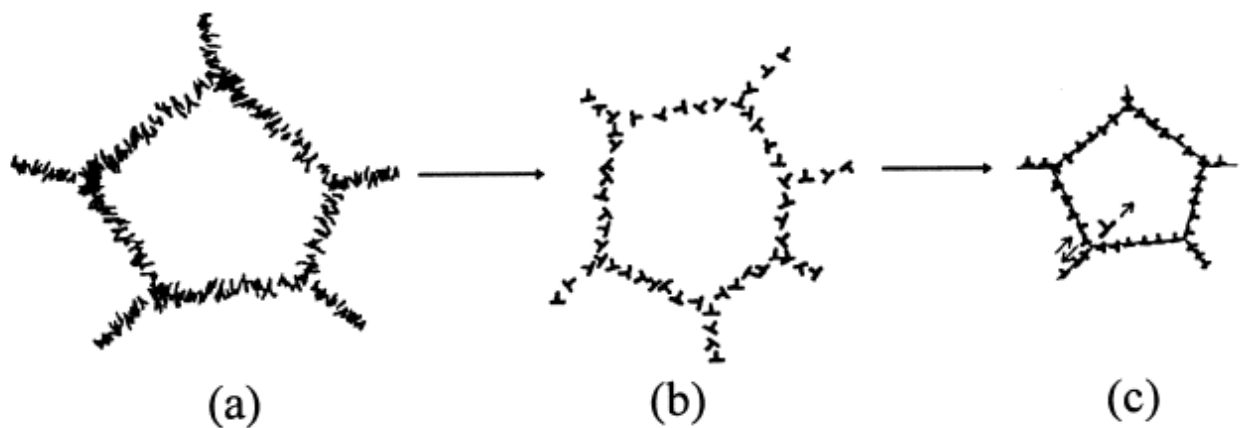
Selama pengolahan ECA billet material banyak ditekan melalui cara seperti (gambar 32b). Sudut perpotongan antara dua saluran biasanya 90° , namun dalam kasus material yang sulit dileburkan, sudutnya bisa berubah. Selain itu, untuk pengolahan bahan yang hampir tidak terdeformasi, pengepres ECA dapat dilakukan pada suhu tinggi. Selama arah ECA dan jumlah billet yang melewati saluran merupakan parameter yang sangat penting untuk pengembangan mikrostruktur.

Sampai sekarang, tidak ada pandangan umum tentang mekanisme penyulingan partikel-partikel. Salah satu mekanisme yang diusulkan adalah konsentrasi dislokasi pada dinding sel dan

sel di dalam yang tidak ada dalam material dengan energi patahan bertumpuk tinggi (misalnya, Cu dan Ni). Peningkatan tegangan lebih lanjut menyebabkan penurunan ukuran sel dan peningkatan misorientasi sel akibat gerakan dislokasi. Hal itu dapat menyebabkan intensifikasi mode rotasi deformasi di dalam keseluruhan sampel.

Pada bahan yang mengalami penumpukan energi yang relatif rendah, seperti misalnya paduan Ni-Cr, penyempurnaan struktur mikro disebabkan oleh pembentukan band geser.

Berdasarkan data eksperimen, struktur model terbaru bahan defek berikut selama SPD diusulkan, gambar 33. Gagasan utamanya adalah transformasi struktur seluler (gambar 33.a) yang terperinci. Tahap ini diuraikan oleh penurunan kerapatan dislokasi pada batas partikel (sel) yang disebabkan oleh pemusnahan sebagian dislokasi dari tanda yang berbeda ketika kerapatan dislokasi mencapai beberapa nilai kritis (gambar 33.b). Akibatnya, ada kelebihan dislokasi dengan tanda yang sama (gambar 33.c). Dislokasi yang tersisa selanjutnya meningkatkan misorientasi dalam kasus dislokasi dengan vektor Burgers yang diarahkan tegak lurus terhadap batas; Pada saat yang sama medan tegangan jarak jauh dihubungkan dengan dislokasi yang juga dapat menyebabkan partikel di sepanjang batas, yaitu mengungkapkan mode deformasi rotasi yang ditunjukkan sebelumnya untuk tegang plastik besar.



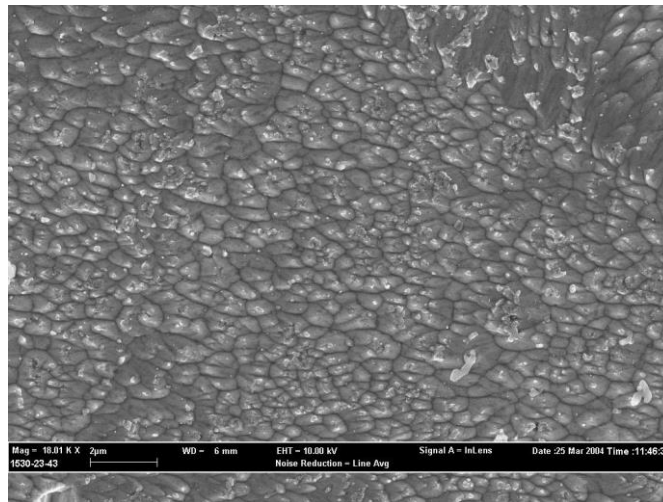
Gambar. 33. Skema model evolusi struktur dislokasi pada tahap yang berbeda selama SPD (diadaptasi dari RZ Valiev, RK Islamgaliev, I. Alexandrov. *Bahan struktur nano dari SPD*, Kemajuan dalam Mat Sci., 2000, ay 45, 103 -189)

Sebagian besar batas partikel dalam bahan nanokristalin (nc) berada pada keadaan non-ekuilibrium. Batas butir non-ekuilibrium di NSM ditandai oleh kelebihan energi dan tegangan elastisitas jarak jauh karena adanya kerapatan defisiensi ekstrinsik yang tinggi pada strukturnya. Tekanan ini menghasilkan distorsi dan dilatasi kisi kristal yang signifikan di dekat batas butir yang diungkap secara eksperimental dengan metode TEM dan Xray. Pada gilirannya, perpindahan atom di daerah perbatasan yang dekat mengubah dinamika getaran kisi dan sebagai hasilnya, mengubah sifat mendasar seperti modulus elastis, suhu Debye dan Curie dan lainnya, Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan beberapa sifat untuk bahan nc dan bahan coarse-grained (cg).

Properties	Materials	Value	
		nc	cg
Curie temperature, K	Ni	595	631
Saturation magnetization, Am ² /kg	Ni	38.1	56.2
Debye temperature, K	Fe	240	467
Diffusion coefficient, m ² /s	Cu in Ni	1 x 10 ⁻¹⁴	1 x 10 ⁻²⁰
Ultimate solubility at 293 K, %	C in α-Fe	1.2	0.06
Young's modulus, GPa	Cu	115	128

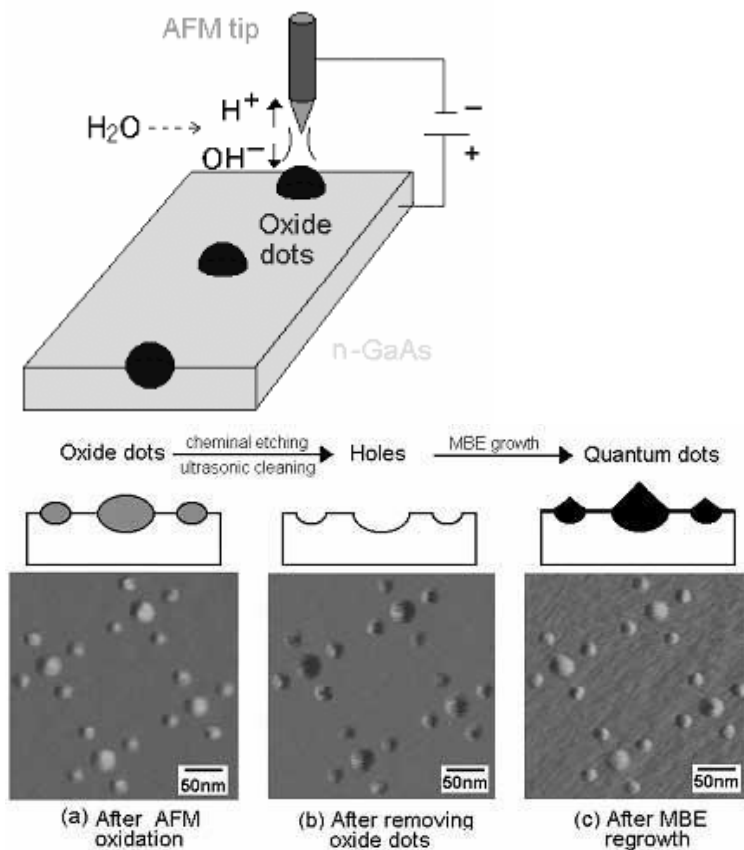
Sekarang ini struktur nano digunakan untuk sejumlah logam murni, baja dan senyawa intermetalik, serta untuk komposit matriks logam dan semikonduktor. Mikrostruktur nano-tembaga yang dihasilkan dengan bantuan SPD ditunjukkan pada gambar 34.



Gambar. 34. Mikrostruktur SPD menghasilkan tembaga nc

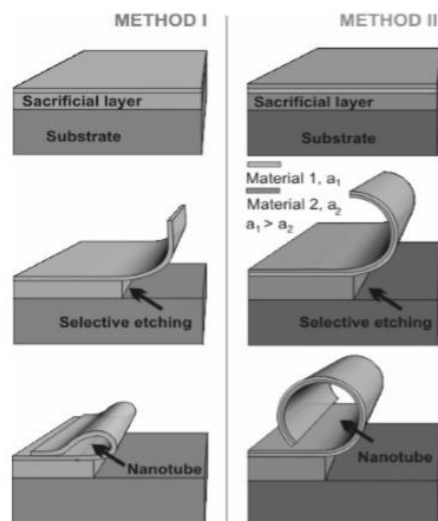
5.5. Metode lainnya

Berikut adalah beberapa metode yang lebih penting di antara metode yang ada, diantaranya. Laboratorium Fujitsu Ltd mengembangkan metode baru untuk fabrikasi ukuran dan titik oksida pengontrol yang dikendalikan pada substrat semikonduktor yang ditunjukkan pada gambar. 35. Dalam metode ini, ujung AFM dipindahkan di dekat permukaan semikonduktor dan voltase diterapkan. Akibatnya, molekul air di atmosfer terurai menjadi ion Hidrogen (H⁺) dan Hidroksida (OH), dan ion OH mengoksidasi substrat di bawah ujungnya. Diameter titik oksida dapat dikontrol dengan menyesuaikan durasi dari aplikasi tegangan. Pada langkah berikutnya, titik oksida dilepaskan dengan pembersihan ultrasonik dalam air, dengan membentuk lubang pada substrat. Akhirnya, substrat ditempatkan ke dalam ruang Molecular Beam Epitaxy (MBE), dan titik kuantum dibuat dengan menggunakan proses yang mirip dengan perkembangan pembuatan sendiri.



Gambar. 35. Febrikasi Quantum dot dan susunan titik kuantum

Metode lain yang menarik adalah pembuatan tabung semikonduktor dengan teknik penggulangan (gambar 36). Pelepasan lapisan semikonduktor tipis dari permukaan substrat menghasilkan pembentukan kelas baru nano dan mikro objek yang berdiri bebas. Sisi kanan menunjukkan bilayer tegang tipis yang digulung ke dalam tabung setelah lapisan penyangga korban diseleksi secara selektif. Teknik ini memungkinkan posisi yang akurat dari struktur baru nano semikonduktor dan oleh karena itu merupakan metode ampuh untuk menggabungkan pendekatan top-down dan bottom-up dalam nanoteknologi.



Gambar. 36. Teknik bergulir.

Banyak upaya yang difokuskan dalam pengembangan metode baru dan perbaikan metode yang sudah ada, untuk membuat fabrikasi nanopartikel lebih dan lebih sederhana, lebih murah dan mudah dikendalikan.

5.6. Konsolidasi nanopowders

Untuk memanfaatkan sifat unik dari bahan nanokristalin massal, serbuk nanometer harus dipadatkan menjadi beberapa bagian dari sifat, geometri, dan ukuran tertentu. proses konsolidasi nanopowder adalah untuk mencapai densifikasi dengan konstruksi mikrostruktur minimal atau transformasi mikrostruktur yang tidak diinginkan. Selain itu, semua spesimen yang padat harus memiliki ukuran yang cukup untuk pengujian akhir yang dapat diandalkan atau produk akhir yang berguna. Upaya untuk memproduksi dan memadatkan nanopowders dimulai pada awal 1968. Upaya ini terkait dengan sintering MgO untuk mencapai perilaku superplastik. Pada tahun 80-an, ketika produksi nanopowder dimulai pada skala yang lebih besar, lebih diarahkan pada pengolahan nanopowder. Namun, densifikasi umumnya menghasilkan partikel kasar, atau ukuran spesimen kecil yang tidak dapat diterima dan ikatan yang tidak mencukupi. Tindakan pencegahan khusus harus dilakukan untuk mengurangi gesekan dan pemanasan antarpartikel; Serta aktivitas partikel untuk meminimalkan bahaya ledakan. Awal tahun 90an lebih menekankan pada pentingnya pengembangan metode pengolahan yang dapat direproduksi untuk pembuatan partikel nano ke bagian yang cukup besar yang mempertahankan fitur nanometer. Inilah yang telah membawa kemajuan signifikan dalam penelitian dan teori nano-sintering yang dapat menghasilkan produksi besar bagian padat dengan ukuran butir nanometer.

Proses densifikasi serbuk konvensional diketahui dengan baik, baik secara teoritis maupun praktis. Namun, densifikasi nanopowders menimbulkan sesuatu tambahan yang signifikan. Perumusan serbuk, reaktivitas tinggi yang menyebabkan kontaminasi, penggumpalan partikel, dan kehilangan sebagian besar nano-fitur, dan ketidakmampuan untuk membuat bagian besar dan padat merupakan salah satu masalah utama. Masalah yang didapatkan akan mempengaruhi semua kualitas produk akhir secara keseluruhan.

5.6.1. Sintering nanopartikel

Secara termodinamika, nanopowder memiliki sifat sangat tidak stabil. Proses sintering ini didorong oleh kecenderungan untuk mengurangi luas permukaan yang terlalu besar per satuan volume. Misalnya, 1 kg partikel bola tembaga 5 nm dalam radius memiliki luas permukaan sekitar 75000 m², sedangkan jumlah partikel radius 50 mikron yang sama akan memiliki luas permukaan 15 m². Energi ekstra permukaan dengan radius kelengkungan, R, dapat dihitung sebagai tegangan (σ) dalam persamaan Laplace:

$$\sigma = \frac{\gamma}{R}$$

Dimana γ adalah energi permukaan. Dalam Nanomaterials, keadaan sintering ini bisa mencapai nilai yang sangat tinggi. Misalnya, tegangan sintering mungkin sebesar 300 MPa dalam partikel 10 nm dibandingkan hanya 3 MPa untuk partikel 1 μ m, jika γ memiliki nilai tipikal 1,5 J / m².

Biasanya, energi permukaan diasumsikan isotropik. Untuk nanokristal dengan luas permukaan yang signifikan, masalah anisotropi menjadi jauh lebih kritis. Pertama, sinter dimulai pada suhu yang lebih rendah. Dalam kasus ini, efek anisotropi energi permukaan lebih terasa.

Langkah pertama konsolidasi bubuk adalah pemadatan nanopowders. Untuk menghasilkan apa yang disebut badan hijau, proses yang berjalan pada suhu yang relatif rendah atau sedang. Sebagian besar kesalahan sintering mungkin terkait dengan struktur mikro badan hijau tersebut. Inhomogeneities dalam densitas, pengepakan, dan ukuran partikel dalam kompak hijau akan membatasi kerapatan sintered terakhir. Contoh seperti itu adalah retak pada keramik pada sintering. Umumnya serbuk nanokristal lebih masuk akal apabila terdapat kesalahan pada compacts hijau dibandingkan serbuk konvensional.

Karena hubungan Hall - Petch antara hasil tegangan dan ukuran partikel, pemadatan partikel nano dengan pendinginan memerlukan tekanan dalam rentang gigapascal. Itu berarti rute pemadatan non konvensional yang baru diperlukan.

Pada skala nano, gesekan mekanis menjadi substansial karena banyak celah antar bagian. Kekuatan ini adalah hasil dari fenomena mekanis, elektrostatik, van der Waals, dan permukaan adsorpsi yang jauh lebih signifikan ketika ukuran partikel menurun hingga nanometer. Gesekan membatasi pergerakan partikel dan susunan ulang yang menyebabkan pembentukan badan warna yang rendah.

Susunan ulang partikel dapat difasilitasi dengan penggunaan pelumas atau air, sering dikombinasikan dengan agitasi ultrasonik atau sentrifugasi untuk mendapatkan kemasan bubuk yang dapat diterima sebelum menekan atau sintering. Baru-baru ini, pemadatan osmotik telah diterapkan pada pemadatan bubuk keramik berdasarkan aksi potensial kimia osmotik. Kepadatan hijau yang sama atau lebih besar dibandingkan dengan aplikasi tekanan fisik telah dicapai tanpa merusakkan mekanis yang mungkin dihasilkan oleh kekuatan eksternal.

Proses sintering dimulai saat bubuk dipanaskan sampai suhu tinggi, biasanya sekitar $2T_{melt} / 3$. Pada tahap ini, difusi menjadi signifikan. Proses densifikasi terdiri dari ikatan partikel padat atau pembentukan leher diikuti dengan penutupan secara terus menerus dari porositas yang sebagian besar terbuka sampai pada dasarnya merupakan badan. Beberapa mekanisme dilibatkan sepanjang proses sintering, yaitu penguapan kondensasi, difusi permukaan, batas difusi partikel, difusi curah, aliran kental, dan deformasi plastis. Setiap proses transportasi menunjukkan ketergantungan tertentu pada ukuran partikel dan kerapatan. Sensitivitas tertinggi pada ukuran partikel adalah difusi permukaan dan batas partikel. Meskipun mekanisme simultan, model sintering umumnya mengaitkan alat massal yang dominan ke tahap sintering tertentu. Misalnya, difusi permukaan dianggap sebagai mekanisme prinsip selama tahap awal saat acara utama adalah pembentukan leher. Untuk nanopartikel dengan luas permukaan yang berlebihan, permukaan yang sangat melengkung, dan jarak difusi yang berkurang, difusi permukaan diperkirakan akan sangat cepat pada tahap sintering awal. Hubungan umum antara parameter sintering dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{d\rho}{dt} \sim \frac{1}{dn} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Dimana n adalah konstanta, Q adalah densitasnya, Q adalah energi aktivasi untuk sintering dan d adalah diameter rata-rata partikel serbuk. N biasanya sekitar 3 dan Q dianggap sama dengan energi aktivasi untuk difusi batas butir.

Idealnya, untuk memulai sintering dengan menghasilkan benda hijau dengan jumlah kontak titik awal yang lebih besar, pori-pori yang lebih kecil dalam kompak padat tinggi, dan distribusi pori-pori yang sama. Itu akan memungkinkan memperpendek waktu sintering dan menggunakan suhu sintering yang lebih rendah. Sintering dari kedua logam dan keramik dimulai pada suhu $0,2 - 0,4T_{melt}$ sementara sintering serbuk konvensional dimulai pada $0,5-0,8 T_{melt}$,

Tabel 4. Pemadatan semua partikel nano pada suhu yang lebih rendah dari pada serbuk konvensional, Tabel 5.

Tabel 4. Permukaan sintering untuk serbuk berbeda.

Material	Particle Size (nm)	T, K	T/T _m
TiO ₂	40	950	0.46
TiO ₂	13	823	0.4
ZrO ₂	70	1370	~0.5
ZrO ₂	8–9	870–920	~0.3
Fe	2000	~900	0.5
Fe	30	393	0.21

Tabel 5. Kendali densifikasi serbuk berbeda.

Material	Particle size, nm	Temperature, K	Percentage of densification
TiC	140–170	1900	91
TiC	5000	3070	91
ZrO ₂	nano sized	1745	100
ZrO ₂	conventional	> 1975	100
TiO ₂	12–14	1300	100
TiO ₂	1300	>1630	100
TiN	nano sized	1823	100
TiN	conventional	1823	63

Suhu yang lebih rendah untuk meminimalkan perkembangan partikel agar menghambat ikatan intergranular yang baik, sehingga mengurangi kekuatan mekanik dan keuletan tinggi yang diharapkan. Suhu sintering yang rendah juga dapat mengganggu pengurangan oksida termokimia pada permukaan partikel yang diperlukan untuk ikatan sinter selanjutnya. Upaya terbaru sangat bermanfaat dalam mengatasi beberapa masalah ini (misalnya, Aglomerasi dan kontrol ukuran partikel). Hal ini telah mencapai perbaikan yang bagus dalam metode sintesis nanopowder dan pemahaman tentang proses densifikasi seperti efek dalam nanosintering.

Masalah yang paling umum adalah penghapusan besar yang berasal dari compact hijau. Penghapusan ini memerlukan suhu tinggi pada sintering berikutnya, sehingga mendorong perkembangan partikel-partikel yang tidak diinginkan dan kehilangan ukuran nano yang diinginkan.

Sama seperti persamaan yang diberikan di atas untuk parameter sintering, fraksi pori dapat diperkirakan dengan:

$$\frac{1}{\rho(t)(1-\rho(t))} - \frac{d\rho}{dt} \sim \frac{1}{r\rho(t)} - \frac{1}{dn} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Dimana $\rho(t)$ dan $r\rho(t)$ adalah kerapatan seketika dan radius masing-masing.

Persamaan ini memperlihatkan bahwa tingkat densifikasi tertinggi terjadi pada ukuran terbaik. Hubungan ini memiliki dua permasalahan. Pertama, ukuran kulit, selain ukuran partikel, harus dikontrol selama sintering. Kinetika sintering cepat dihasilkan dari ukuran kulit halus. Kedua, tingkat densifikasi diperoleh dari ukuran kulit seketika, tidak hanya ukuran awal. Oleh karena itu, untuk menjaga tingkat sintering cepat harus tetap kecil meski pada tahap akhir sintering. Ukuran kulit yang kecil selama proses sintering sangat penting dalam mengendalikan ukuran partikel. tujuannya agar populasi kecil dan seragam yang diinginkan dalam compact hijau.

kebanyakan, distribusi seperti itu diasosiasikan dengan kerapatan hijau yang tinggi pada serbuk yang tidak diaglomerasi.

Keberhasilan konsolidasi nanopowder sangat erat kaitannya dengan kontrol persaingan antara, densifikasi dan pendasaran. Kekuatan pendorong untuk densifikasi sebagian besar disebabkan oleh kelebihan energi permukaan. Seiring sintering berlangsung dan batas partikel dibuat, kekuatan pendorong, Δp , untuk transportasi massal dapat dinyatakan sebagai efek Gibbs-Thomson:

$$\Delta p = \frac{2\gamma b}{d} + \frac{2\gamma}{r}$$

Dimana γb adalah batas energi partikel, d adalah ukuran rata-rata partikel, γ adalah energi bebas permukaan, dan r adalah jari-jari kelengkungan permukaan kulit. Istilah pertama adalah kecenderungan partikel, sedangkan yang kedua adalah alat penggerak sintering. Bila permukaan kulit kecil, sintering mendominasi atau permukaan akan mengendalikan pertumbuhan partikel. Bila ikatan partikel besar dan partikel kecil, energi penggerak menjadi penting. Syarat konsolidasi nanopowder adalah mengendalikan penggumpalan ini yang pasti berkompetisi dengan sintering.

Sebagai proses pengontrolan permukaan, sintering sangat tergantung pada kondisi permukaan partikel, misal Kontaminasi partikel yang dihasilkan oleh teknik MA lebih terkontaminasi daripada yang dibuat oleh IGC. Oksida, nitrida, dan senyawa lain yang diambil dari media penggilingan sering ditemukan di bagian terkompresi yang terbuat dari nanopowders yang digantikan dengan gesekan. Namun, senyawa ini dapat mencegah penggumpalan partikel apabila datang sebagai dispersi halus. Misalnya, bila permukaan yang melekat SiO_2 ada pada partikel Si_3N_4 , sintering ditingkatkan, namun kekuatan dan ketangguhan creep terganggu selama layanan bagian Si_3N_4 . Untuk produksi logam nano, oksigen yang terkontaminasi dapat menyebabkan masalah karena oksida logam cenderung membentuk lapisan tipis di permukaan dan menghambat sintering. Untuk mengatasi beberapa masalah dalam sintering bahan nano, sejumlah metode konsolidasi non konvensional telah diterapkan pada densitas nanopowder.

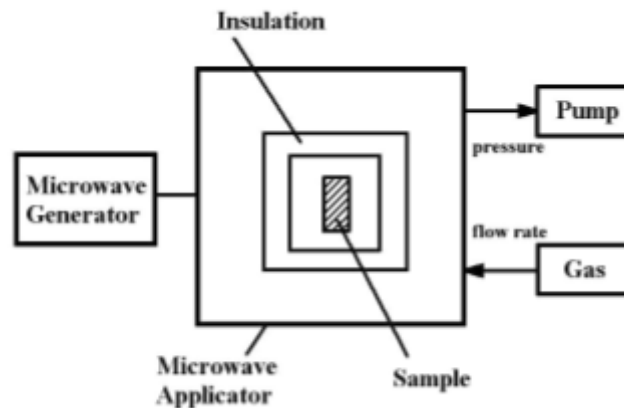
5.6.2. Pengolahan non konvensional

Untuk mengatasi masalah perkembangan partikel, teknik sintering dan densifikasi yang tidak konvensional telah diberikan. Ini termasuk penggunaan inhibitor perkembangan partikel-partikel, densifikasi tekanan tinggi, densifikasi seng, pemadatan pulsa magnetik, pemanasan gelombang mikro dan metode bantuan fial. Namun, untuk beberapa keberhasilan dicapai dengan metode ini, hasilnya tidak sesuai dengan tujuan yang diinginkan untuk mendapatkan teknik yang cepat dan dapat menghasilkan sejumlah sampel dengan kepadatan tinggi (misalnya, kerapatan relatif 98%) dengan ukuran partikel di bawah 20 nm. Metode yang diinginkan juga harus bisa menggunakan serbuk yang diaglomerasi, yang merupakan produk khas dari metode kimia basah yang dikembangkan dalam beberapa tahun terakhir untuk sintesis nanopowders murni dan terdoping. Oleh karena itu, tujuan utama penggunaan metode non konvensional adalah untuk meningkatkan densifikasi, sehingga mengurangi suhu sintering atau waktu dengan manfaat akhir dari pelestarian ukuran partikel.

5.6.2.1. Microwave sintering

Pemanasan microwave menawarkan banyak keuntungan dibandingkan pemanasan konvensional. Microwave sintering memiliki waktu proses yang cepat, dua sampai lima puluh kali lebih cepat dari pada pemanasan konvensional. Ada juga percepatan sintering dan difusi dalam material karena medan listrik tinggi; Sehingga densifikasi dapat terjadi pada suhu yang lebih

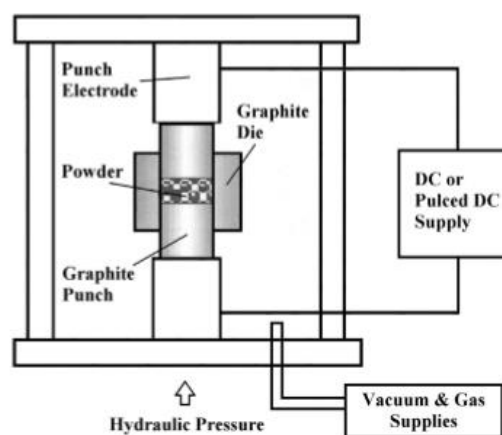
rendah. Peralatan sintering microwave yang khas beroperasi pada frekuensi 2,45 GHz dengan output daya berkisar 1-6 kW. Ruang sintering terdiri dari ruangan isolasi keramik (sistem batch) atau tabung alumina yang diisolasi dengan isolasi keramik dari luar, gambar 37. Fungsi utama insulasi adalah untuk menjaga kerja dari panas yang dihasilkan pada benda. Suhu dipantau dengan pirometer optik, sensor IR atau termokopel berselubung yang ditempatkan di dekat permukaan sampel. Sistem ini dilengkapi dengan teknik yang tepat untuk memberikan suasana sintering yang diinginkan, seperti H₂, N₂, Ar, dll, dan mampu mencapai suhu hingga 1600 ° C.



Gambar. 37. Skema diagram teknik pemanasan gelombang mikro.

5.6.2.2. Sintering dengan bantuan lapangan (FAS)

Salah satu metode konsolidasi serbuk yang paling menarik dan menjanjikan adalah field – assisted sintering (FAS). Sintering lapangan listrik adalah teknologi baru untuk pembuatan logam, keramik dan kompositnya mulai dari serbuk. Field assisted sintering (FAS) sering disebut spark plasma sintering (SPS) atau pulsed electric current sintering (PECS). Semua metode ini pada dasarnya identik dalam penerapan debit berdenyut dan sintering resistansi berikutnya atau simultan. Teknik ini mirip dengan tekanan panas tradisional, namun dalam kasus ini sampel dipanaskan oleh arus listrik DC yang berenergi tinggi yang mengalir langsung melalui sampel (jika dilakukan secara elektrik) dan melalui die, biasanya dibuat dari grafit. Hal ini memungkinkan laju pemanasan lebih cepat (sampai 1000°C/menit) dibandingkan dengan sistem hotpress tradisional. Selain menyediakan pemanas Joule, arus listrik intensitas tinggi juga telah terbukti menghasilkan modifikasi signifikan dalam reaktivitas di beberapa sistem solid-state. Kinetika, sintering yang diaktifkan adalah hasil dari menurunkan energi aktivasi untuk densifikasi. Skema teknik FAS ditunjukkan pada gambar 38.



Gambar. 38. Skema diagram teknik FAS.

Peralatan terdiri dari alat mekanis yang mampu melakukan aplikasi tekanan uniaksial dan komponen listrik untuk mengaplikasikan arus DC berdenyut. Serbuk secara langsung dimasukkan ke dalam unit pukulan dan mati tanpa aditif apapun. Mesin dilengkapi dengan ruang untuk lingkungan vakum atau terkendali. Tekanan yang digunakan dalam metode FAS umumnya dibatasi oleh kekuatan tekan bahan yang digunakan untuk dies, untuk grafit kerapatan tinggi khas adalah sekitar 140 MPa. Dengan tekanan seperti itu, dikombinasikan dengan siklus termal yang sesuai, keramik padat dengan ukuran butiran antara 50 dan 100 nm dapat diperoleh. Tekanannya mungkin konstan sepanjang siklus sintering atau berubah dalam tahap densifikasi yang berbeda. Proses konsolidasi terdiri dari dua tahap: (1) aktivasi awal melalui penerapan tegangan berdenyut, dan (2) pemanasan dan densifikasi selanjutnya dengan menggunakan arus DC. Siklus sintering sangat pendek biasanya kurang dari 10 menit untuk pemadatan penuh dari bahan konduktif dan non-konduktif. FAS selama 3 menit pada 998°C Fe₃C Fe-85% yang disintesis secara mekanis mencapai kerapatan 99% dengan ukuran partikel 45 nm. Hal ini dibandingkan dengan high isostatically pressing (HIP) dari serbuk yang sama pada 1298°C selama 60 menit, dengan nilai kerapatan yang sama namun ukuran partikel akhir 87 nm. α - Al₂O₃ murni dikonsolidasikan sampai kepadatan 99% dalam waktu kurang dari 10 menit pada 1846°C. Sintering konvensional dari serbuk tersebut mencapai kerapatan serupa pada 2046°C dalam 3 jam.

Diduga bahwa aplikasi arus listrik menciptakan kondisi yang menguntungkan untuk menghilangkan sisa dan pengaktifan permukaan partikel serbuk. Aktivasi ini menjelaskan kepadatan tinggi yang diperoleh pada keramik tanpa aditif dan kontak partikel langsung pada skala atom. Arus berdenyut mendorong pelepasan muatan listrik pada permukaan partikel serbuk, sehingga mengaktifkannya untuk ikatan berikutnya. Biasanya, bahan disinter FAS dicirikan oleh kepadatan tinggi dan ukuran partikel halus. Misalnya, pada TiN nanopowders, yang mengaduk selama FAS menghasilkan ukuran butir akhir yang paling sedikit 1 urutan besarnya kurang dari pada sintering konvensional dari serbuk yang sama. Penonjolan terbatas yang diamati pada sintering FAS dikaitkan dengan waktu yang sangat singkat pada suhu tinggi dan juga mencerminkan pendinginan minimal selama tahap awal dan menengah dari sintering. Umumnya, densifikasi yang signifikan dengan sedikit kasar diperhatikan pada spesimen selama fase pemanasan. Sebagai contoh, peningkatan perilaku sinter diamati pada bubuk WC-Co selama pemanasan sebelum mencair untuk sintering fase cair konvensional. Penggunaan FAS pada keadaan sebelum leleh menyebabkan kerapatan 98% sementara hanya 70% yang dapat dicapai dengan sintering konvensional dari serbuk yang sama. Sintering bersuhu rendah yang disempurnakan ini dikaitkan dengan aktivasi permukaan dan laju pemanasan lebih cepat pada FAS dibandingkan dengan sintering konvensional.

Semua hasil FAS menunjukkan bahwa percepatan dengan penggumpalan partikel minimum hingga mencapai ikatan partikel metalurgi yang baik. Yang terakhir ini sebagian dapat dijelaskan oleh kemampuan untuk mengeluarkan oksida dan sisa dari permukaan partikel. Secara umum, oksida yang tersisa pada partikel bubuk diketahui menyebabkan kesulitan konsolidasi dan sifat mekanik rendah (misalnya keuletan dan ketangguhan retak) pada bagian sinter. Sifat-sifat ini sangat bergantung pada ikatan metalurgi untuk memanfaatkan sepenuhnya kekuatan intrinsik material. Sintering pada suhu tinggi di ruang hampa atau mengurangi atmosfer biasanya memberikan ikatan antarpartikel yang baik karena dekomposisi oksida. Dalam serbuk dengan oksida yang lebih stabil, kontak butir langsung dapat dicapai baik dengan penghilangan oksida permukaan secara mekanis atau dengan aktivasi fisik permukaan partikel sebelum pemadatan akhir. Di bidang penyisihan oksida sintering dan ikatan antarpartikel yang baik selanjutnya dapat

dikaitkan dengan fenomena mulai dari pemanasan resistan sampai kerusakan termal dan listrik film insulasi dan pelepasan atau pengikat. Seperti pada proses sintering apapun, densifikasi diaktifkan dimulai dengan tubuh yang sangat berpori. Aplikasi tekanan awal berjalan dengan formasi atas dengan formasi rantai. Formasi rantai adalah amplifikasi geometrik karena tekanan pada kontak titik antar partikel, tetapi rantai tumbuh pada tekanan lokal di rantai dikurangi secara substansial. Pada tahap ini pulsa arus diterapkan dan Jalur saat ini terdapat di bubuk keramik logam atau konduktif. Tujuannya adalah untuk Mencapai jalur arus searah daripada saluran lokal yang bisa memusatkan semuanya melewati arus.

Fitur lain yang menonjol dari konsolidasi FAS adalah peningkatan fase kedua Transformasi dalam keramik fase tunggal (mis., Anatase menjadi rutil dalam TiO_2) atau dalam reaksi komponen tunggal untuk membentuk senyawa (misalnya, formulasi komponen Al_2TiO_2 dari komponen Al_2O_3 dan TiO_2).

5.6.2.3 Konsolidasi Getaran Gelombang

Konsolidasi dinamik atau shockwave berlanjut dengan berlalunya amplitudo besar tegangan tekanan yang dihasilkan oleh benturan pelat atau ledakan tanpa pemanasan eksternal. Konsolidasi dinamis biasanya menggunakan bahan peledak atau dampak kecepatan tinggi untuk menghasilkan gelombang kejut. Selama perjalanan gelombang depan, tingkat tekanan yang melebihi 1 GPa diterapkan pada compact hijau yang dibatasi pada wadah. Tekanan gelombang memaksakan deformasi plastik pada wadah, yang menghasilkan konsolidasi serbuk ultra cepat menjadi bahan curah. Tekanan tinggi diberikan untuk durasi yang sangat singkat, dalam urutan mikrodetik, menghasilkan densifikasi pada tingkat regangan yang sangat tinggi (10^7 - 10^8 s^{-1}). Proses yang cepat menginduksi pemanasan permukaan partikel, dibandingkan dengan pemanasan massal untuk proses konvensional, dan memungkinkan pencairan antarmuka sambil mempertahankan suhu yang relatif rendah di dalam partikel dan memberikan densifikasi dengan hasil plastik untuk logam dan keramik. Pemanasan yang disalurkan melalui interfrensi partikel memungkinkan ikatan antarpartikel yang baik. Dalam bubuk ukuran nano, panas dapat berpindah ke seluruh partikel, sehingga memberi keuntungan melebihi bahan kasar dimana pemanasannya hanya sedikit dangkal. Hasil terbaik dicapai saat suhu tinggi tercapai sebelum getaran gelombang lewat. Jika partikel dipanaskan, mereka mungkin mengalami perubahan bentuk daripada fraktur saat tekanan terjadi. Paparan suhu tinggi yang sangat singkat ini memberikan cara terbaik untuk mempertahankan ukuran butiran halus atau kondisi non-ekuilibrium seperti struktur amorf, atau larutan padat jenuh. Kelemahan utama adalah koordinasi yang sulit dari kejadian stres dan aplikasi panas singkat yang dapat menyebabkan retak spesimen. Konsolidasi Shockwave telah diterapkan pada konsolidasi keramik dan nanopartikel logam. Misalnya, spesimen padat dengan ukuran butir 20 nm diperoleh pada larutan padat Fe-N yang digiling. Pada sistem Ti-Si, konsolidasi guncangan menghasilkan butiran 30-40 nm kristal TiSi_2 dan Ti_5Si_3 fase kristal. Hanya butiran kasar yang terbatas terjadi setelah anil berikutnya pada suhu 800°C selama satu jam. Kerapatan penuh juga dilaporkan dalam spesimen TiAl dengan paduan mekanis dengan ukuran butir akhir 15 nm. Hasil ini dibandingkan dengan HIPping yang disediakan penuh Konsolidasi pada 13480 C, 207 MPa, 2 jam, tapi ukuran butir sekitar 100 nm.

6. SIFAT-SIFAT 3D0 NANOSTRUCTURED MATERIALS (NSM)

Nanomaterial dapat berupa logam, keramik, bahan polimer, atau bahan komposit. Karakteristik pendefinisian mereka adalah ukuran fitur yang sangat kecil di kisaran 1-100 nanometer (nm). Nanomaterial tidak hanya merupakan langkah lain dalam miniaturisasi, tapi arena yang berbeda sama sekali; pada zona nano terletak di tengah antara skala atom dan Fenomena kuantum, dan skala bahan curah. Pada tingkat nanomaterial, beberapa sifat material dipengaruhi oleh hukum fisika atom, daripada berperilaku seperti bahan curah tradisional.

Variasi Nanomaterials sangat bagus, dan berbagai sifat dan kemungkinan aplikasinya nampak sangat besar, dari perangkat elektronik luar biasa kecil, termasuk baterai miniatur, perangkat biomedis, dan seperti film kemasan, superabsorbants, komponen armor, dan bagian mobil. Pada umumnya mesin mengklaim memiliki kendaraan pertama yang menggunakan bahan untuk aplikasi otomotif eksterior, dalam menjalankan papan pada van ukuran menengahnya.

Apa yang membuat Nanomaterials ini begitu berbeda dan begitu menggelitik? Mereka sangat ukuran fitur kecil memiliki skala yang sama dengan ukuran kritis untuk fenomena fisik - misalnya, radius ujung retak pada material bisa berada pada kisaran 1-100 nm. Cara retak tumbuh dalam skala besar, bahan curah kemungkinan akan berbeda perambatan retak dalam nanomaterial dimana ukuran retak dan partikel sebanding.

Proses fundamental elektronik, magnetik, optik, kimia, dan biologi juga berbeda pada tingkat ini. Dimana protein berukuran 10-1000 nm, dan dinding sel setebal 1-100 nm, perilaku mereka dalam menghadapi nanomaterial mungkin sangat berbeda dari yang terlihat dalam kaitannya dengan bahan berskala lebih besar. Nanocapsules dan nanodevices dapat menghadirkan kemungkinan baru untuk pemberian obat, terapi gen, dan diagnostik medis. Dengan mengendalikan struktur Nanomaterials pada skala nano, sifat struktur nano dapat disesuaikan dengan cara yang sangat mudah ditebak untuk memenuhi kebutuhan berbagai aplikasi. Contoh struktur nano yang direkayasa meliputi nanopartikel metalik dan non-logam, nanotube, titik kuantum dan kisi super, film tipis, komposit nano dan perangkat nanoelektronik dan optoelektronik yang memanfaatkan sifat unggulan dari Nanomaterials untuk memenuhi aplikasi.

Dalam bab ini, sifat Nanomaterials akan segera digariskan bersama kemungkinan penerapan Nanomaterials.

6.1. Peralatan mekanis

Sebagai parameter mikrostruktur primer, ukuran butir memberi pengaruh signifikan terhadap perilaku mekanis bahan. Drive untuk menyempurnakan ukuran butir berasal dari permintaan untuk meningkatkan kekuatan dalam banyak aplikasi. Ada pengamatan umum bahwa kekuatan hasil logam sebanding dengan akar kuadrat terbalik dari ukuran butir (Hubungan Hall-Petch):

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2},$$

Dimana d adalah ukuran butiran rata-rata; σ_0 and k adalah konstanta. k dapat didefinisikan sebagai kemiringan plot Hall-Petch, Gbr. 17.

Sejumlah mekanisme telah diusulkan untuk menjelaskan fenomena ini: tumpukan data dari dislokasi terhadap batas butir (GB), GBs yang berfungsi sebagai sumber dislokasi dan

tenggelam, dan adanya dislokasi yang secara geometris diperlukan di sekitar GBs memperhitungkan kompatibilitas deformasi dari polikristal kristal, dll.

Tentu saja, ukuran butir, atau diameter rata-rata, mempengaruhi mekanis sifat material. Penting untuk dicatat dalam konteks ini bahwa mekanisme deformasi dan sifat dari NC material (NSM) tidak hanya bergantung pada ukuran butiran rata-rata, namun juga sangat dipengaruhi oleh ukuran butir dan struktur batas butir (mis., Batas butir sudut rendah versus tinggi sudut).

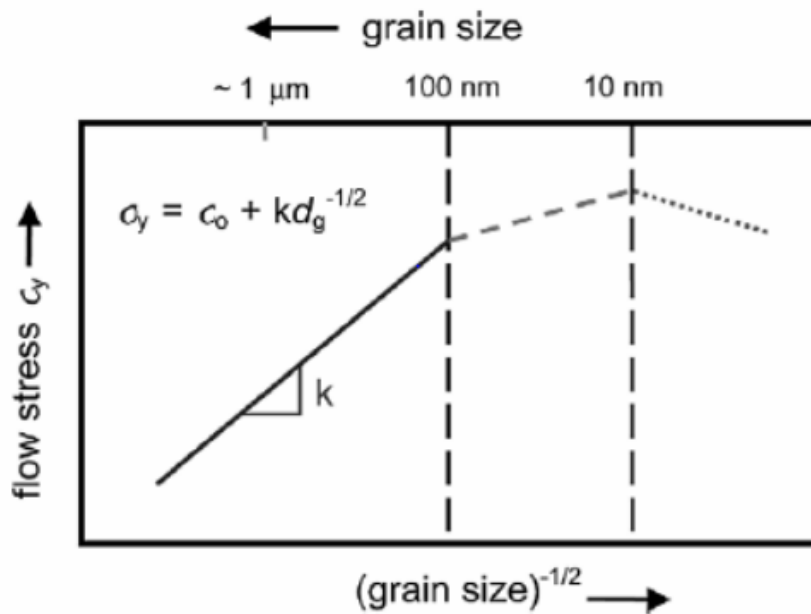
Beberapa karakteristik menarik dari logam n dan paduan dengan potensi penting untuk aplikasi teknik meliputi hasil dan kekuatan ultra tinggi, penurunan pemanjangan dan ketangguhan, ketahanan aus yang superior, dan janji peningkatan superplastic formabilitas pada suhu yang lebih rendah dan tingkat faster strain dibandingkan dengan mikro mereka rekan terstruktur. Kebutuhan akan goresan awal, mar dan / atau abrasi sangat baik didirikan di berbagai pasar, termasuk cat kuku, rantai, kaca plastik, penutup headlamp dan komponen otomotif lainnya, jendela transportasi dan lensa optik, dimana lapisan anti gores bekas digunakan. Karena nanosize, banyak dari mereka sifat mekanik bahan dimodifikasi antara lain kekerasan dan elastis modulus, ketangguhan retak, ketahanan gores, kekuatan leleh, dan kekerasan. Energi disipasi, kopling mekanis dalam susunan komponen, dan mekanik nonlinearities dipengaruhi oleh struktur komponen pada skala nanometer. Ini termasuk juga interpretasi perilaku mekanis yang tidak biasa (mis., Kekuatan mendekati batas teoritis) dan eksplorasi cara baru untuk mengintegrasikan beragam kelas bahan mekanis fungsional pada ukuran nano.

6.1.1. Kekerasan dan kekuatan

Pada pendekatannya biasanya memiliki orientasi kristalografi dan batas butir yang berbeda. Pada bahan kasar, batas butir berfungsi sebagai penghalang gerakan dislokasi karena perlunya perubahan arah gerak di daerah batas butir dan tumpukan dislokasi pada batas butir dibayangkan sebagai proses mekanistik utama yang mendasari peningkatan ketahanan terhadap plastik. Mengalir dari penyempurnaan butir. Sebagai mikrostruktur disempurnakan dari rezim berbutir mikro dan ultra halus ke rezim nc, proses ini selalu rusak dan tekanan aliran versus hubungan ukuran butir berangkat dengan jelas dari yang terlihat pada ukuran butir yang lebih tinggi, gambar. 39. Dengan penyempurnaan butir lebih lanjut, tegangan luluh meningkat dalam banyak kasus pada nilai rata-rata ukuran butir pada urutan 10 nm atau lebih. Penurunan lebih lanjut pada ukuran butir bisa menyebabkan melemahnya logam. Bukti eksperimental menunjukkan bahwa di bawah ukuran butir ~ 10 nm, kekuatan berkurang dengan penyempurnaan butir lebih lanjut (yang disebut "hubungan Hall-etch-type" invers).

Meski ada kumpulan bukti eksperimental yang menunjukkan hal yang tidak biasa pada reaksi deformasi pada material nc, mekanisme dasarnya tidak baik belum mengerti Sifat mekanik logam terpusat kubik rapat penuh (Cu, Ni dan Pd) dengan ukuran butiran kurang dari 100 nm telah diturunkan secara khusus dari uji ketegangan / kompresi uniaksial dan nanoindentation mikro atau nano. Biasanya, logam nanokristalin ini menunjukkan kekuatan luluh yang jauh lebih tinggi, dan mengurangi perpanjangan tarik relatif terhadap rekan mikrokristalin mereka. Selanjutnya, kekerasan dan kekuatan luluh telah ditemukan meningkat dengan menurunkan ukuran butiran dalam rezim ini (<100 nm) sampai setidaknya 15 nm. Alasan untuk ukuran tidak ada.

Perilaku ini masih diperdebatkan karena sumber dislokasi dalam biji padi-padian tidak diharapkan beroperasi pada ukuran butiran ini. Selain itu, tidak ada bukti terdokumentasi tentang tumpukan dislokasi pada spesimen cacat, dan aktivitas dislokasi terutama diyakini berasal dan berakhir pada batas butir.



gambar. 39. Skema representasi dari variasi tegangan luluh sebagai fungsi butir Ukuran (diadaptasi dari K. Kumar, et al., Acta Materia, 2003, v.51)

Di antara banyak sifat mekanik yang sangat baik dari Nanomaterials, kekerasan yang tinggi dari sistem nanokomposit adalah salah satu yang paling menarik. Berbagai nanocomposites superhard dapat dibuat dari nitrida, borida dan karbida oleh plasma-induced.

Deposisi uap kimia dan fisik. Dengan sistem biner yang disintesis dengan tepat, kekerasan nanokomposit melebihi secara signifikan yang diberikan oleh aturan campuran dalam jumlah besar. Misalnya, kekerasan komposit nano-MnN / α -Si₃N₄ (M = Ti, W, V, ...) dengan kandungan optimum Si₃N₄matrix amorf yang dekat dengan ambang perkolasi mencapai 50 GPa meskipun nitrida individu tidak Melebihi 21 GPa. Kekuatan gambar elastik diperdebatkan untuk meminta tekanan yang sangat tinggi untuk memaksa dislokasi untuk memotong kristalit berukuran nitrida. Tegangan tinggi ini mungkin, bagaimanapun, tidak menyebabkan fraktur karena setiap retak yang terbentuk di salah satu kristalit disarankan dihentikan oleh Si₃N₄matrix amorf amorf di sekitar kristal yang retak. Nanocomposites superhard ini akan memiliki potensi yang menjanjikan pada lapisan pelindung keras.

Kekerasan super juga mungkin berasal dari nanopartikel murni. Sebagai contoh, nanospher silikon silikon yang hampir bulat dan bebas cacat dengan diameter 20 sampai 50 nm kekerasan hingga 50 GPa atau empat kali lebih besar dari pada silikon massal. Sejak penemuan mereka, nanotube karbon telah menyederhanakan minat penelitian intensif karena sifat mekanik yang sangat baik. Kekuatan serat karbon meningkat dengan graphitization sepanjang sumbu fibber. Karbon nanotube, yang terbentuk dari lapisan graphene silinder tanpa silinder, mewakili serat karbon ideal dan mungkin memiliki sifat mekanik terbaik pada spesies serat karbon, menunjukkan modulus Young tinggi dan kekuatan tarik tinggi. Simulasi teoritis telah memperkirakan modulus nanotube karbon yang tinggi. Dihitung modul Young Y dari nanotube karbon dinding tunggal ditemukan berada di kisaran 0,5-5,5 TPa, yang jauh lebih tinggi dari pada baja highstrength (GPU Y ~ 200).

Pengukuran eksperimental modulus Young dari nanotube karbon multiwalled dengan bantuan getaran termal yang dipelajari dengan menggunakan mikroskop elektron transmisi (TEM), memberi nilai modulus Young $1,8 \pm 0,9$ TPa.

Atomic force microscope (AFM) juga telah digunakan untuk mengukur modulus nanotube karbon. Hal ini diwujudkan dengan menekuk nanotube karbon berlabuh dengan ujung AFM sekaligus merekam gaya oleh tabung sebagai fungsi dari perpindahan dari posisi ekuilibriumnya. Modulus Young yang dihasilkan adalah $1,28 \pm 0,5$ TPa. Nilai modul Young yang diukur dari berbagai cara ada di dalam kisaran dalam prediksi teoritis, membuktikan adanya modulus elastisitas tinggi nanotube karbon.

Kekuatan tarik nanotube karbon juga telah dipertimbangkan. Sebuah nanotube karbon dinding multi individu dipasang di antara dua tip AFM, satu pada kantilever kaku dan yang lainnya pada kantilever lembut. Dengan merekam keseluruhan pemuatan tarik

Percobaan, baik defleksi kantilever lembut dari mana gaya yang diterapkan pada tabung nano dan perubahan panjang nanotube secara simultan diperoleh. Nanotube karbon pecah di lapisan terluar ("pedang-di-selubung" kegagalan), dan kekuatan tarik lapisan ini berkisar antara 11 sampai 63 GPa dan strain yang diukur pada kegagalan bisa setinggi 12%. Sebagai perbandingan, kekuatan tarik baja berkekuatan tinggi adalah 1-2 GPa.

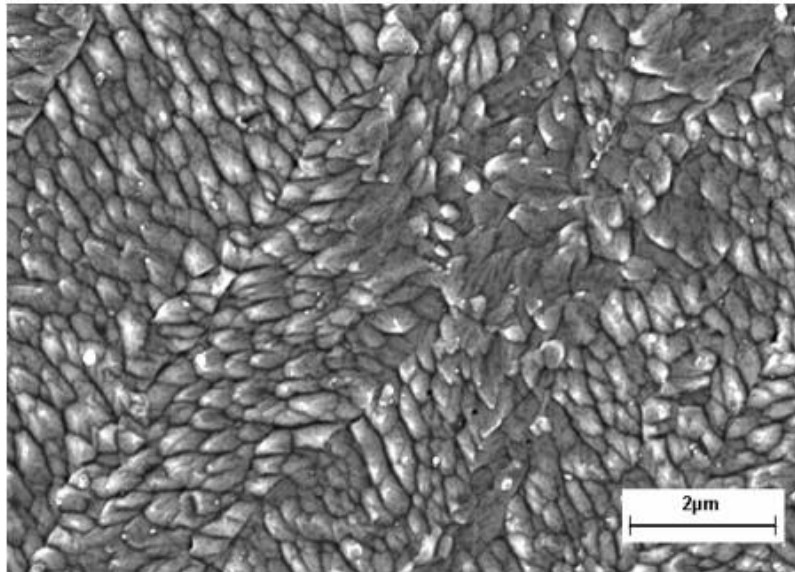
Peningkatan sifat mekanik bahan polimer oleh nanofillers adalah salah satu aplikasi yang sangat aktif dari Nanomaterials. Micrometer ukuran pengisi yang digunakan dalam tradisional komposit polimer menunjukkan perbaikan pada sifat mekaniknya seperti

Modulus, kekuatan luluh dan suhu transisi gelas. Namun, penyempurnaan ini mengorbankan keuletan dan ketangguhan material. Sebanding, nanocomposites polimer dari pengisi ukuran nano dalam sifat mekanik yang unik pada fraksi berat pengisi yang sangat rendah. Perbaikan dramatis pada tegangan luluh (30%) dan modulus Young (170%) pada polipropilen yang diisi dengan ultrafine SiO₂, dibandingkan dengan polypropylene mikrometer, telah dilaporkan. Elastomer poliuretan karet yang diisi dengan 40wt% partikel silika 12 nm menunjukkan peningkatan 6 kali pada pemanjangan-saat-istirahat dan 3 kali kenaikan modulus seperti pada dibandingkan dengan polimer penguat pengisi berukuran mikrometer.

6.1.2. Daktilitas

Bahan nc sering menunjukkan keuletan tarik rendah yang pada dasarnya membatasi praktisnya menggunakan. Perpanjangan tarik pada fraktur logam nc relatif rendah dibandingkan dengan mc konvensional mereka. Ada tiga faktor yang membatasi keuletan: adanya artefak struktural yang timbul dari pengolahan, seperti porositas dan retak; Nukleasi retak atau ketidakstabilan propagasi; Ketegangan ketidakstabilan plastik. Cacat jelas mengurangi kekuatan fraktur karena berfungsi sebagai tempat retinologi sehingga menghasilkan nukleasi dan pertumbuhan retak yang mudah, sehingga meningkatkan perilaku rapuh pada ketegangan dan menyebabkan kegagalan sebelum menghasilkan kesempatan terjadi. Ketidakstabilan plastis dari kekurangan mekanisme pengerasan yang efektif dan / atau kekurangan internal; Ketidakstabilan ini memanifestasikan dirinya sebagai pita geser atau melalui "awal" necking.

Selama deformasi, penyimpanan dislokasi dan pemusnahan pada batas butir adalah dua mekanisme bersaing utama yang mempengaruhi tingkat tegangan aliran. Tidak adanya daktilitas tarik makroskopis yang substansial pada logam fcc nanokristalin bersamaan dengan pengamatan pecahnya pipih pada permukaan fraktur mengarah pada hipotesis bahwa deformasi dilokalisasi. Deformasi terlokalisasi jelas termanifestasi melalui Penampilan pita geser pada permukaan spesimen yang mengalami perubahan bentuk seperti pada gambar. 40.



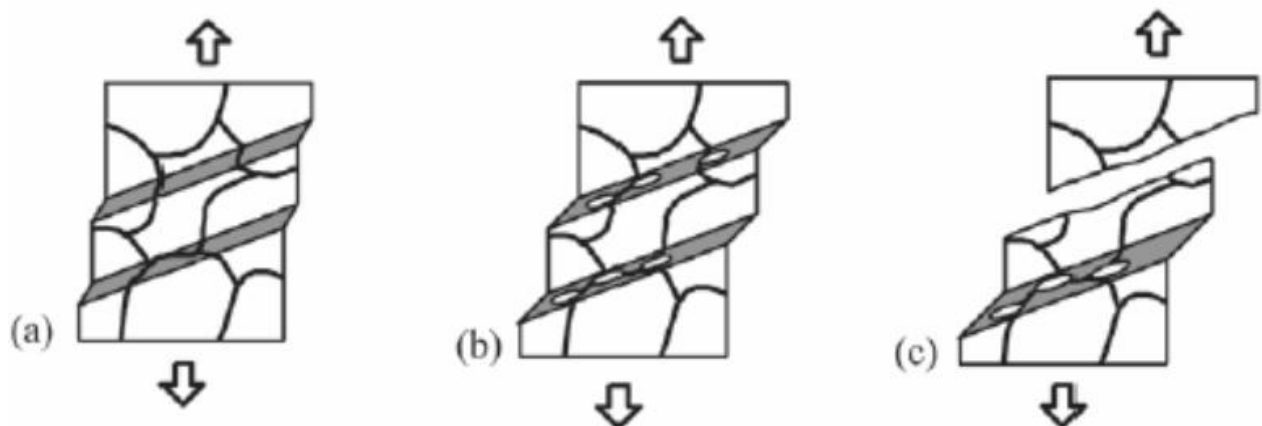
Gambar. 40. Pemotongan ikatan pada tembaga berbutir halus ultra diproduksi dengan metode SPD.

Pelokalan plastis plastis dalam material tanpa adanya penguatan mengarah pada Dedaunan makroskopik, gbr 41, diikuti oleh konsentrasi stres di daerah rantai.

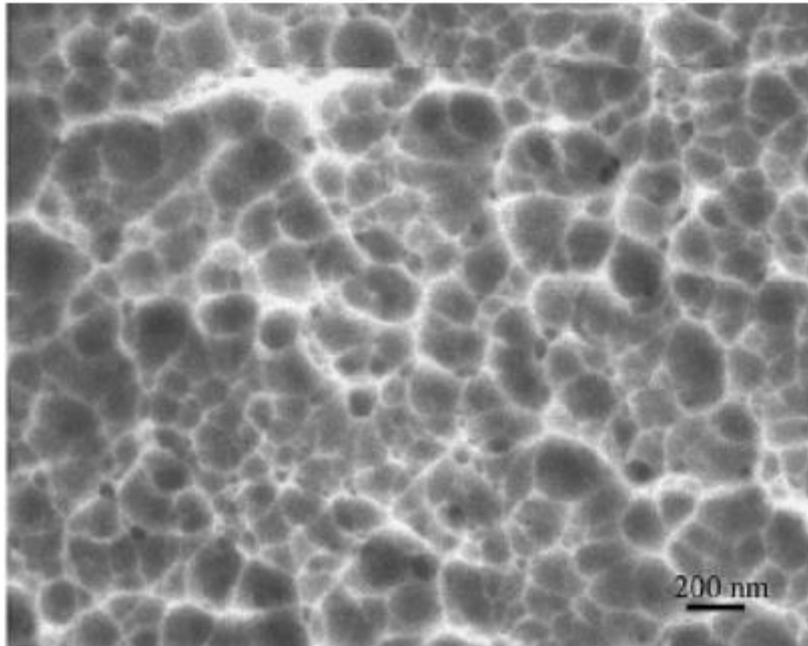
Pentingnya kehadiran nano-scale void dalam struktur sebelum deformasi sekarang sudah dipahami dengan baik. Sebagai contoh, magnetron yang teragap Ni, yang mengandung beberapa porositas batas butir, gagal dengan cara yang rapuh melalui koalesensi celah intergranular yang cepat, sedangkan pada film yang diendapkan laser yang tidak mengandung porositas, retakan diperbanyak secara perlahan dan disertai dengan penurunan film secara terus menerus.

Permukaan retak akibat uji tarik sering menunjukkan pecahnya bagian dalam nc logam, ara 42. Selanjutnya, telah ditunjukkan bahwa ukuran dimple secara signifikan lebih besar dari ukuran butiran rata-rata; Selain itu, sepasang permukaan rekahan menggambarkan adanya peregangan ligamen signifikan antara lesung bagian dalam yang menunjukkan plastisitas lokal yang cukup besar.

Bila ukuran butir dikurangi sampai ~ 10 nm atau kurang, permukaan fraktur yang dihasilkan masih menunjukkan pecahnya bagian dalam. Hanya bedanya adalah diameter yang dimple lebih halus ukurannya (tapi masih jauh lebih besar dari ukuran butiran).



Gambar. 41. Deformasi dan fraktur material ultra-tinggi-halus: (a) Lokalisasi aliran plastik; (B) nanotrack nukleasi; (C) kegagalan akhir

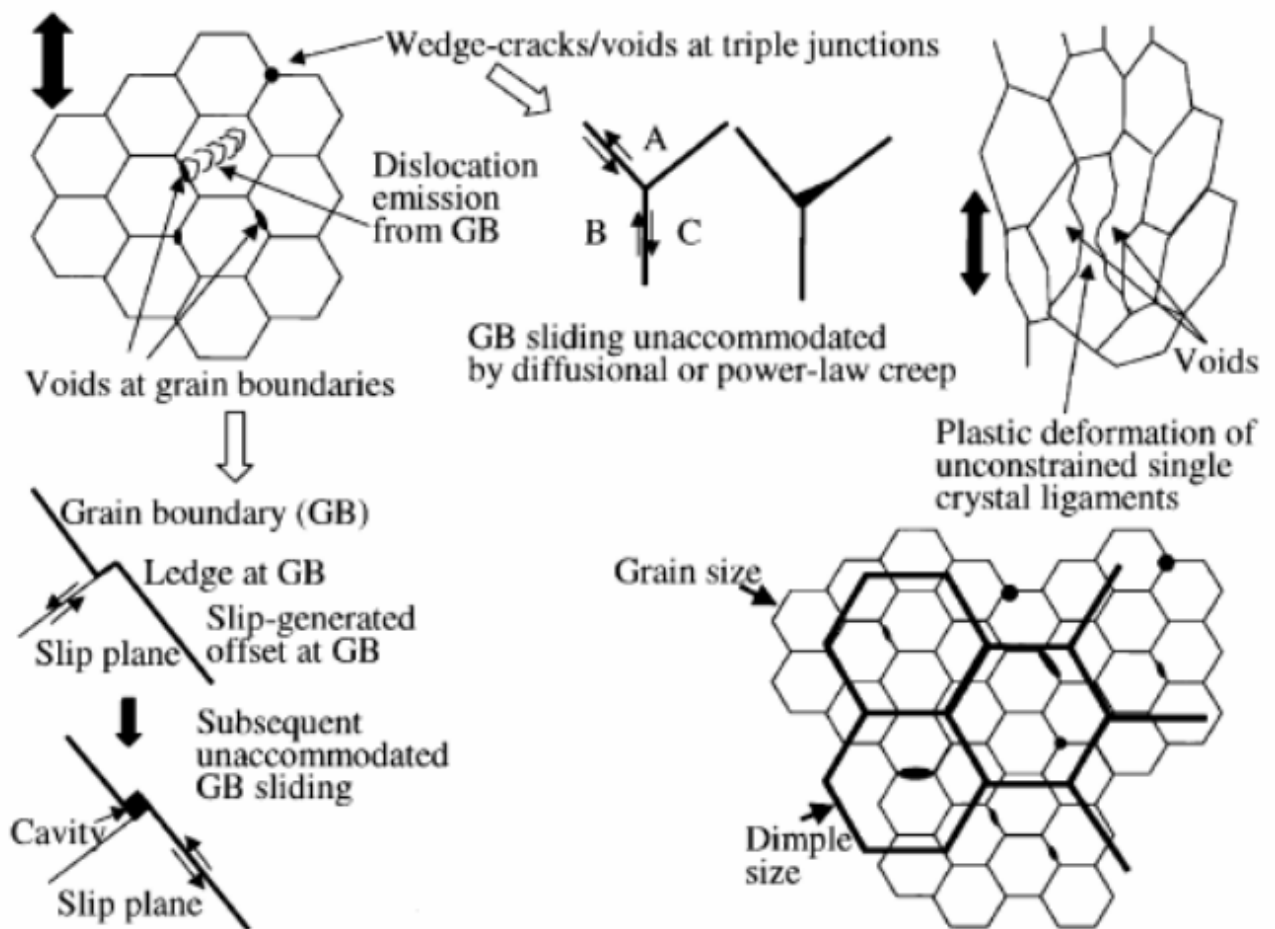


Gambar. 42. Faktor permukaan spesimen tarik Ni 30 jenis butiran dengan elektroda 30.

Berdasarkan pengamatan pecahnya permukaan, aktivitas dislokasi pada ujung retak, dan pembentukan rongga pada batas butir dan triple junction di daerah di depan retakan maju, model untuk evolusi kerusakan dan fraktur diusulkan dan digambarkan secara skematis pada gambar. 43. Pada tahap awal deformasi, dislokasi adalah yang dipancarkan dari batas butir di bawah pengaruh tekanan yang diterapkan, saat slip intragranular digabungkan dengan batas butir yang tidak terakumulasi meluncur untuk memudahkan pembentukan hampa pada batas butir. Void seperti itu tidak harus terbentuk pada setiap batas. Tiga sambungan rongga dan celah baji juga bisa dihasilkan dari batas butir geser jika terjadi perpindahan pada batas tidak diakomodasi oleh creep diffusional atau power law. Perbatasan butir dan rongga persimpangan tiga ini kemudian bertindak sebagai tempat nukleasi lesung yang secara signifikan lebih besar daripada butiran individu dan tepi lesung pipih pada permukaan rekahan tidak harus sesuai dengan batas butir. Jadi, pada tingkat lokal, NSM menunjukkan plastisitas yang cukup besar dan dapat mewakili deformasi lokal dalam pita geser.

Proses deformasi dan fraktur berhubungan erat dengan kopleng dislokasi-dimediasi plastisitas dan pembentukan dan pertumbuhan rongga. Dasarnya perbedaan antara kedua pendekatan tersebut adalah bahwa simulasi atomistik mengungkapkan perambatan retak intergranular, dimana GB yang dipilih oleh jalur retak adalah ditentukan oleh proses deformasi plastik, sedangkan modelnya diilustrasikan pada gambar. 43 mengusulkan pembentukan ligamen lokal dengan permukaan bebas saat rongga berevolusi, peregangan di konser dan akhirnya menyebabkan fraktur transgranular. Apapun mekanisme fraktur, jelas bahwa fraktur akan sangat dipengaruhi oleh fitur mikrostruktur seperti adanya noid-scale void atau bahkan gelembung dan adanya kembar yang sedang tumbuh. Sudah diketahui dengan pasti bahwa gelembung yang diisi dengan hidrogen (gelembung hidrogen) sering ada pada logam berproduksi elektrodposisi dan ini bisa berfungsi sebagai tempat nukleasi untuk lesung pipit. Selain itu, di NSM kehadiran nanovoids dari 10-20 kekosongan adalah fitur yang umum, dan rongga dianggap untuk memenuhi batas butir dan persimpangan tiga. Namun, lokasi mereka belum diverifikasi secara

eksperimental. Kehadiran kembar telah disarankan sebagai mekanisme kontrol antar muka pada logam kasar dan mungkin mewakili fitur mikrostruktur yang relevan yang mempengaruhi fraktur, karena banyak logam NS mengandung kembar yang tumbuh.

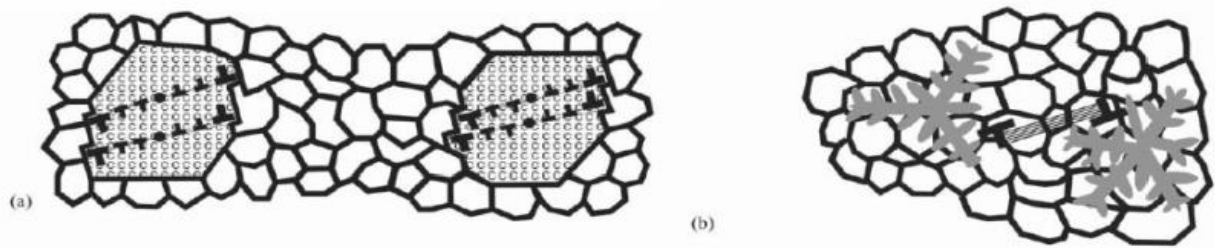


Gambar. 43. A ilustrasi skematis yang menggambarkan bagaimana deformasi berkembang dalam nanokristalin

Logam. Gerakan dislokasi, formasi void / pertumbuhan pada batas butir dan triple persimpangan, pembentukan ligamen parsial yang tidak dibatasi yang berubah bentuk secara plastis, dan interaksi berbagai fitur ini untuk menghasilkan morfologi fraktur akhirnya semuanya disintesis pada gambar ini (dari Kumar et al., Acta Materialia, 2003, v.51, 5743 - 5774).

Untuk meningkatkan keuletan nanomaterial, empat konsep dasar diajukan. Pertama pilihannya adalah untuk menekan pelebaran plastik lokalisasi melalui pembuatan struktur bimodal singlephase yang terdiri dari nanograins dan biji-bijian besar, ara. 44a. Strategi kedua adalah menekan lokalisasi aliran plastik melalui fabrikasi struktur komposit yang terdiri dari fasa kedua fase inklusi yang disisipkan ke dalam matriks nc, ara. 44b. Pelokalan aliran plastik terhambat secara efektif karena efek penguatan yang diberikan oleh butiran dan inklusi besar.

Pilihan berikutnya adalah mengganti bahan pada suhu rendah. Dalam hal ini, pemulihan atau pemusnahan dislokasi, proses pada titik batas butir ditekan dan tidak mengkompensasi penyimpanan dislokasi di batas-batasnya. Akibatnya, spesimen nc menunjukkan keuletan yang baik karena penguatan yang mencegah pelebaran plastik lokalisasi.



GAMBAR. 44. Bahan NC dengan daktilitas tinggi: (a) struktur fase tunggal bimodal yang terdiri dari nanograins dan butiran besar; Dan (b) komposit nano yang terdiri dari butiran nano dan inklusi mirip dendrit fase kedua (dari I.A Ovid'ko, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2005, v.10, 89-104).

Pilihan keempat adalah menggunakan sensitivitas tingkat regangan positif dari tegangan aliran. Itu sensitivitas berarti bahwa peningkatan lokal tingkat regangan plastik di daerah leher mengarah untuk kenaikan lokal dalam aliran stres.

6.1.3. Aplikasi Sifat Mekanik NSM

Sifat mekanik yang ditingkatkan dari Nanomaterials memiliki banyak aplikasi potensial baik dalam skala nano seperti nanoresonator mekanis, sensor massa, probe mikroskop tip dan pinset nano untuk manipulasi objek skala nano, dan dalam skala makro aplikasi seperti penguatan struktur bahan polimer, ringan tinggi bahan kekuatan, pelapis konduktif yang fleksibel, pelapis ketahanan aus, lebih keras dan alat pemotong yang lebih keras dll.

Alat pemotong terbuat dari Nanomaterials, seperti tungsten carbide, tantalum carbide, dan titanium karbida, jauh lebih keras, jauh lebih tahan aus, tahan erosi, dan bertahan lebih lama dari rekan konvensional mereka (berbutir besar). Juga untuk miniaturisasi sirkuit mikroelektronik, industri membutuhkan bor mikro (bor dengan diameter kurang daripada ketebalan rambut manusia rata-rata atau 100 μm) dengan ketahanan tepi yang meningkat dan ketahanan aus yang jauh lebih baik. Karena karbida nanokristalin jauh lebih kuat, lebih keras, dan tahan aus, mereka saat ini sedang digunakan dalam latihan mikro ini.

Dalam mobil, Nanomaterials dibayangkan untuk digunakan di busi. Juga, mobil membuang sejumlah besar energi dengan kehilangan energi panas yang dihasilkan oleh mesin. Jadi, silinder mesin dibayangkan dilapisi dengan nanokristalin keramik, seperti zirkonia dan alumina, yang menahan panas jauh lebih efisien menghasilkan pembakaran bahan bakar yang lengkap dan efisien.

Salah satu sifat utama yang dibutuhkan komponen pesawat adalah kekuatan kelelahan, yang berkurang dengan usia komponen. Kekuatan leleh meningkat dengan pengurangan ukuran butiran bahan. Nanomaterials memberikan hal yang signifikan pengurangan ukuran butir di atas bahan konvensional sehingga umur kelelahan meningkat dengan rata-rata 200-300%. Dalam pesawat ruang angkasa, kekuatan suhu tinggi bahan sangat penting karena komponennya (seperti mesin roket, pendorong, dan nosel vectoring) beroperasi pada suhu yang jauh lebih tinggi daripada pesawat terbang dan kecepatan yang lebih tinggi.

Nanomaterials adalah kandidat sempurna untuk aplikasi pesawat ruang angkasa, juga. Keramik sangat keras, rapuh, dan sulit diolah bahkan pada suhu tinggi. Namun, dengan pengurangan ukuran butiran, propertinya berubah drastis. Nanocrystalline Keramik dapat ditekan dan disinter ke berbagai bentuk pada suhu yang jauh lebih rendah. Zirkonia, misalnya,

adalah keramik keras yang rapuh, bahkan telah menjadi superplastic, i. E., Dapat berubah bentuk menjadi sangat panjang (sampai 300% dari panjang aslinya).

Namun, keramik ini harus memiliki butiran nanocrystalline menjadi superplastic. keramik berdasarkan silikon nitrida (Si_3N_4) dan silikon karbida (SiC), telah digunakan dalam aplikasi otomotif sebagai pegas dengan kekuatan tinggi, bantalan bola, dan pengangkat katup, dan karena mereka memiliki kemampuan formability dan machinability yang bagus sifat fisik, kimia, dan mekanik. Mereka juga digunakan sebagai komponen dalam tungku suhu tinggi.

Aerogels adalah nanocrystalline berpori dan ekstrem Bahan ringan dan bisa tahan 100 kali beratnya. Mereka saat ini sedang digunakan untuk isolasi di perkantoran, rumah, dan lain-lain. Mereka juga digunakan sebagai bahan untuk jendela "cerdas", yang menggelapkan saat matahari terlalu terang dan mereka juga dapat mencerahkan dirinya sendiri.

6.2. Sifat termal dari NSM

Banyak sifat bahan nano yang dipelajari dengan baik, termasuk sifat optik, magnetik dan mekanik optik. Namun, sifat termal Nanomaterials hanya menunjukkan kemajuan yang lebih lambat. Hal ini sebagian disebabkan oleh kesulitan pengukuran eksperimental dan pengendalian transportasi termal dalam skala skala nano. Atomic force microscope (AFM) telah diperkenalkan untuk mengukur transportasi termal dari struktur nano dengan resolusi spasial skala nanometer yang tinggi, memberikan cara yang menjanjikan untuk menyelidiki sifat termal. Selain itu, simulasi teoritis dan analisis transportasi termal dalam struktur nano masih dalam tahap awal. Pendekatan yang tersedia termasuk solusi numerik hukum Fourier, penghitungan perhitungan berdasarkan persamaan transportasi Boltzmann dan simulasi dinamika molekuler (MD). Yang lebih penting, karena dimensi turun menjadi skala nano, definisi suhu menjadi dipertanyakan. Dalam sistem material non-logam, energi termal terutama dibawa oleh fonon, yang memiliki variasi frekuensi dan jalur bebas rata-rata (mfp). Gelombang pembawa panas sering memiliki vektor gelombang besar dan mfp dalam urutan kisaran nanometer pada suhu kamar, sehingga dimensi struktur nano sebanding dengan mfp dan panjang gelombang foton. Namun definisi umum suhu didasarkan pada energi rata-rata sistem material dalam ekuilibrium. Untuk sistem makroskopis, dimensi ini cukup besar untuk menentukan suhu lokal di setiap wilayah di dalam material dan suhu lokal ini akan bervariasi dari satu wilayah ke wilayah lainnya, sehingga seseorang dapat mempelajari sifat transportasi termal dari bahan berdasarkan distribusi suhu tertentu di bahan. Tapi untuk sistem nc, ukurannya mungkin terlalu kecil untuk menentukan suhu lokal. Selain itu, juga bermasalah untuk menggunakan konsep suhu yang didefinisikan dalam kondisi ekuilibrium untuk proses non-ekuilibrium transportasi termal dalam Nanomaterials yang menyamakan kesulitan untuk analisis teoritis transportasi termal dalam skala nano. Terlepas dari semua kesulitan dalam karakterisasi eksperimental dan teoritis sifat termal dari Nanomaterials, kemajuan terbaru dalam eksperimen telah menunjukkan bahwa Nanomaterials tertentu memiliki sifat termal yang luar biasa dibandingkan dengan rekan makroskopis mereka. Sebagai contoh, kawat nano silikon memiliki konduktivitas termal yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan silikon curah. Karena struktur tubular nanotube karbon, mereka memiliki konduktivitas termal yang ekstrem tinggi dalam arah aksial dan anisotropi tinggi dalam transportasi panas di atas spesimen. Antarmuka juga merupakan faktor yang sangat penting untuk menentukan sifat termal dari Nanomaterials. Umumnya, antarmuka internal menghalangi arus panas akibat penumpukan photonon dan phonon. Pada batas antarmuka atau butir antara bahan yang serupa, gangguan antarmuka membaurkan fonon, sementara karena perbedaan sifat elastis dan kepadatan keadaan getaran mempengaruhi transfer energi getaran melintasi antarmuka antara bahan yang berbeda.

Akibatnya, struktur nc dengan kerapatan antarmuka tinggi mengurangi konduktivitas termal material. Faktor-faktor yang saling terkait ini bergabung untuk menentukan sifat termal khusus dari Nanomaterials.

Misalnya, nanotube karbon adalah struktur nano karbon yang berkaitan dengan berlian dan grafit, yang terkenal dengan konduktivitas termalnya yang tinggi. sp^3 yang kaku Ikatan dalam struktur berlian menghasilkan kecepatan fonon yang tinggi dan akibatnya konduktivitas termal yang tinggi. Dalam nanotube karbon, atom karbon disatukan oleh ikatan sp^2 yang lebih kuat, sehingga struktur nanotube, yang terdiri dari silinder graphitic yang mulus, diharapkan memiliki konduktivitas termal yang luar biasa. Kekakuan dari nanotube ini, dikombinasikan dengan virtual tidak adanya cacat atom atau kopling ke mode foton yang lembut dari medium embedding, harus membuat nanotube yang terisolasi menjadi kandidat yang sangat baik untuk konduktor termal yang efisien. Di samping itu, kawat nano satu dimensi mungkin menawarkan konduktivitas termal ultra rendah, sangat berbeda Dari yang nanotube karbon. Dalam kawat nano, fonon berperilaku berbeda dari yang ada di dalamnya Bahan curah yang sesuai karena kurungan kuantum dalam satu dimensi Struktur. Permukaan kawat nano dapat memperkenalkan mode fonon permukaan, menghasilkan Banyak polarisasi fonon berbeda selain dua melintang dan satu longitudinal Cabang akustik ditemukan di semikonduktor massal. Perubahan itu dalam dispersi Hubungan dapat memodifikasi kecepatan kelompok dan kepadatan negara masing-masing cabang. Itu Masa hidup fonon juga berubah karena interaksi phonon-fonon yang kuat dan Batas hamburan dalam struktur nano. Dengan demikian fonon mengangkut dan Sifat termal dari kawat nano akan berbeda secara signifikan dari pada bulk Bahan.

Pengangkutan fonon kawat nano semikonduktor telah dipelajari Eksperimental dan teoritis. Pengukuran konduktivitas termal silikon Kawat nano menggunakan perangkat suspensi mikrofabrikasi pada rentang suhu 20- 320 K menunjukkan bahwa meskipun kawat nano memiliki tatanan kristal yang terdefinisi dengan baik seperti dalam jumlah besar Bahan, konduktivitas termal yang diamati lebih dari dua kali lipat lebih kecil dari pada silikon massal, yang juga menunjukkan ketergantungan yang kuat pada ukuran kawat nano untuk nanowire silikon dengan diameter 22 nm, konduktivitas termal dikurangi menjadi 10 W / m jangkauan. Perubahan konduktivitas termal yang cukup besar dibandingkan dengan bahan curahnya berasal dari hamburan batas fonon dan kemungkinan perubahan dispersi fonon karena kurungan dalam struktur nano.

Selain kawat nano satu dimensi, multi-layer dan superlattices yang lain jenis struktur nc yang menawarkan konduktivitas termal rendah. Multi-layer dan superlattices adalah film tipis yang terdiri dari lapisan bolak-balik dari dua atau lebih bahan berbeda yang ditumpuk satu sama lain. Dalam struktur multi lapisan, film bisa berupa amorf atau polikristalin sementara di superlattices film adalah kristal tunggal. Ada banyak efek dalam struktur multi-layer atau superlattices yang mempengaruhi sifat transpor fonon. ketika lapisan bahan bergantian ditumpuk bersama, banyak mode kolektif transport fonon mungkin muncul selain mode fonon di setiap lapisan tunggal. Ini efek penumpukan akan lebih terlihat bila koherensi skala panjang fonon berada jauh lebih besar dari lapisan tunggal. Ini juga merupakan perilaku gabungan yang dihasilkan gangguan gelombang fonon tercermin dari beberapa interface. Bila rata-rata gratis jalur fonon mencakup banyak antarmuka, hubungan dispersi fonon dimodifikasi dan zona lipat terjadi, bahkan mengakibatkan beberapa celah pita fonon. Apalagi, karena modifikasi dispersi fonon, kecepatan kelompok fonon akan berkurang secara signifikan dan tingkat hamburan juga akan meningkat. Antarmuka juga merupakan faktor penting dalam menentukan sifat transportasi

fonon karena kepadatan tinggi antarmuka dalam struktur multi-layer atau superlattices. Misalnya, jika dua bahan di superlattice memiliki ketidakcocokan besar dalam hubungan dispersi fonon, fonon dalam rentang frekuensi tertentu tidak dapat menyebar ke lapisan tetangga kecuali ada mode konversi di antarmuka. Antarmuka antara dua berbeda bahan dengan konstanta kisi yang berbeda dapat mengandung dislokasi dan cacat, yang bisa juga menyebarkan fonon dan mengurangi konduktivitas termal. Kekasaran fisik dan paduan mungkin juga ada pada antarmuka tergantung pada pengolahan dan mempengaruhi fonon mengangkut. Efek keseluruhan dari faktor-faktor ini pada transportasi fonon adalah umum Penurunan konduktivitas termal.

Misalnya, deposisi lapisan atom dan endapan magnetron menggerutu digunakan untuk mensintesis lapisan tipis multi-lapisan W / Al₂O₃. Dengan lapisan individu hanya segelintir saja nanometer tebal, kerapatan antarmuka tinggi menghasilkan hambatan yang kuat terhadap panas transfer, memberikan konduktivitas termal ultra rendah 0,6 W / mK.

Multi-layer dan superlattice nano memiliki banyak aplikasi potensial. Untuk misalnya, film tipis multilayer dapat digunakan sebagai penghalang termal pada suhu tinggi lingkungan, seperti di mesin untuk meningkatkan efisiensi mereka; Epitaxial superlattices dari film semikonduktor dengan konduktivitas termal rendah dapat digunakan dalam daya termoelektrik generasi karena kemampuan untuk mengendalikan kedua struktur band elektronik dan transportasi phonon secara simultan.

Penggunaan nanofluid untuk meningkatkan transportasi termal merupakan hal yang menjanjikan penerapan sifat termal dari Nanomaterials. Nanofluida umumnya disebut ke bahan komposit padat-cair, yang terdiri dari Nanomaterials ukuran di kisaran 1-100nm ditanggihkan dalam cairan. Nanofluid terus meningkatkan perhatian pada keduanya penelitian dan aplikasi praktis karena sifat termal yang sangat ditingkatkan dibandingkan dengan cairan dasarnya. Banyak jenis Nanomaterials dapat digunakan dalam nanofluids termasuk nanopartikel oksida, nitrida, logam, karbida logam, dan nanofibers semacam itu sebagai dinding tunggal dan multi dinding nanotube karbon, yang dapat tersebar ke berbagai cairan dasar tergantung pada kemungkinan aplikasi, seperti air, etilen glikol, dan minyak. fitur yang paling penting dari nanofluids adalah peningkatan yang signifikan dari thermal konduktivitas dibandingkan dengan cairan tanpa Nanomaterials, yang telah dibuktikan oleh banyak karya eksperimental

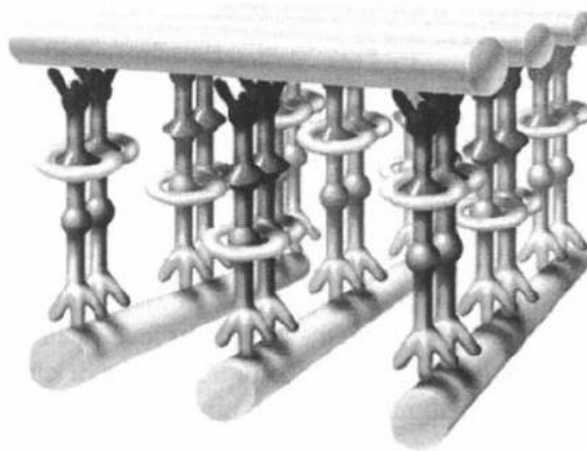
6.3. Sifat Listrik NSM

Efek dari ukuran pada konduktivitas listrik dari struktur nano dan Nanomaterials adalah kompleks, karena mereka didasarkan pada mekanisme yang berbeda. Mekanisme ini bisa jadi umumnya dikelompokkan menjadi empat kategori: surface scattering termasuk grain boundary hamburan, konduksi terkuantisasi termasuk konduksi balistik, pengisian Coulomb dan tunneling, dan pelebaran dan diskrit celah pita, dan perubahan mikrostruktur. Selain itu, peningkatan kesempurnaan, seperti pengurangan kotoran, cacat struktural dan dislokasi, akan mempengaruhi konduktivitas listrik dari struktur nano dan Nanomaterials.

Nanomaterials dapat menyimpan energi jauh lebih banyak daripada yang konvensional karena daerah batas butir yang besar. Mereka adalah bahan di mana pita penyerapan optik bisa diperkenalkan, atau band yang ada bisa diubah dengan jalannya arus yang lewat bahan ini, atau dengan penerapan medan listrik.

Upaya dan kemajuan yang luar biasa telah dilakukan dalam elektronika molekuler dan Nanoelectronics Dalam elektronika molekuler, molekul tunggal diharapkan mampu mengendalikan transportasi elektron, yang menawarkan janji untuk mengeksplorasi berbagai macam fungsi

molekuler untuk perangkat elektronik, dan molekul sekarang dapat dibuat menjadi sebuah sirkuit kerja seperti yang ditunjukkan secara skematik pada gambar. 45. Bila molekulnya secara biologis perangkat bioelectronic yang aktif bisa dikembangkan. Dalam elektronika molekuler, kontrol atas tingkat energi elektronik pada permukaan semikonduktor dan logam konvensional adalah dicapai dengan merakit di permukaan padat, monolayer terorganisir dengan baik dan parsial molekul bukan yang ideal yang biasanya digunakan. Begitu permukaannya menjadi antarmuka, lapisan ini menggunakan elektrostatis daripada kontrol elektrodinamika atas perangkat yang dihasilkan, berdasarkan efek molopol dan dipol elektrik dari molekul. dengan demikian perangkat transportasi elektronik, yang menggabungkan molekul organik, bisa dibangun tanpa aliran arus melalui molekul.



Gambar 45. Skema molekul dibuat ke sirkuit kerja (from R.F. Service, *Science*, 2001, 293).

Elektronika molekuler yang paling sederhana adalah sensor yang menerjemahkan molekul unik sifat menjadi sinyal listrik. Sensor menggunakan transistor efek medan (FET) konfigurasi dengan gerbangnya dipindahkan ke elektrolit cair, dan lapisan aktif molekul untuk pengenalan molekul dilaporkan terjadi pada awal tahun 70an. Selektif selaput dimasukkan pada permukaan isolator FET, dan ini memungkinkan difusi spesifik ion analit dan konstruksi lapisan dipol permukaan pada permukaan isolator. Misalnya permukaan dipol mengubah potensial listrik pada permukaan isolator dan, dengan demikian, memungkinkan arus yang melalui perangkat. Perangkat tersebut juga dikenal sebagai FET selektif ion (ISFET) atau FET kimia (CHEM-FET). Film tipis yang menempel pada nanopartikel logam telah ditunjukkan untuk mengubah konduktivitas listriknya dengan cepat dan reproduktif di dalam adanya uap organik, dan ini telah dimanfaatkan untuk pengembangan novel sensor gas monolayer pada nanopartikel logam dapat secara reversibel menyerap dan menghirupnya uap organik, mengakibatkan pembengkakan dan penyusutan ketebalan monolayer, sehingga mengubah jarak antara inti logam. Sejak elektron melompat konduktivitas melalui monolayer sangat bergantung pada jarak, adsorpsi uap organik meningkatkan jarak dan menyebabkan penurunan tajam konduktivitas listrik.

Baterai konvensional dan isi ulang digunakan di hampir semua aplikasi itu membutuhkan tenaga listrik. Kerapatan energi (kapasitas penyimpanan) baterai ini cukup rendah yang membutuhkan pengisian ulang sering. Bahan nanokristalin adalah kandidat yang baik pelat pemisah di baterai karena bisa menahan energi lebih banyak dari pada yang konvensional. Baterai

hidrida nikel-logam terbuat dari nikel nanokristalin dan hidrida logam dibayangkan untuk membutuhkan pengisian ulang yang jauh lebih jarang dan bertahan lama lebih lama.

Perangkat elektrokromik terdiri dari bahan-bahan di mana pita penyerapan optik bisa diperkenalkan, atau band yang ada bisa diubah dengan jalannya arus yang lewat bahan atau dengan penerapan medan listrik. Mereka mirip dengan kristal cair display (LCD) yang biasa digunakan pada kalkulator dan jam tangan dan terutama digunakan pada papan reklame publik dan papan ticker untuk menyampaikan informasi. Resolusi, kecerahan, dan kontras perangkat ini bergantung pada ukuran butir asam tungsten. Karenanya, nanomaterials, seperti gel oksida tungstik, sedang dieksplorasi untuk tujuan ini.

Banyak perangkat elektronik nano telah ditunjukkan: persimpangan tunneling, perangkat dengan switch diferensial diferensial yang dapat dikonfigurasi secara negatif, nanotube karbon transistor, dan transistor molekuler tunggal. Perangkat juga telah terhubung bersama untuk membentuk sirkuit yang mampu melakukan fungsi tunggal seperti memori dasar dan logika fungsi. Ultrahigh kepadatan kawat nano kisi dan sirkuit dengan logam dan semikonduktor kawat nano juga telah dideklarasikan.

6.4. Sifat Optik NSM

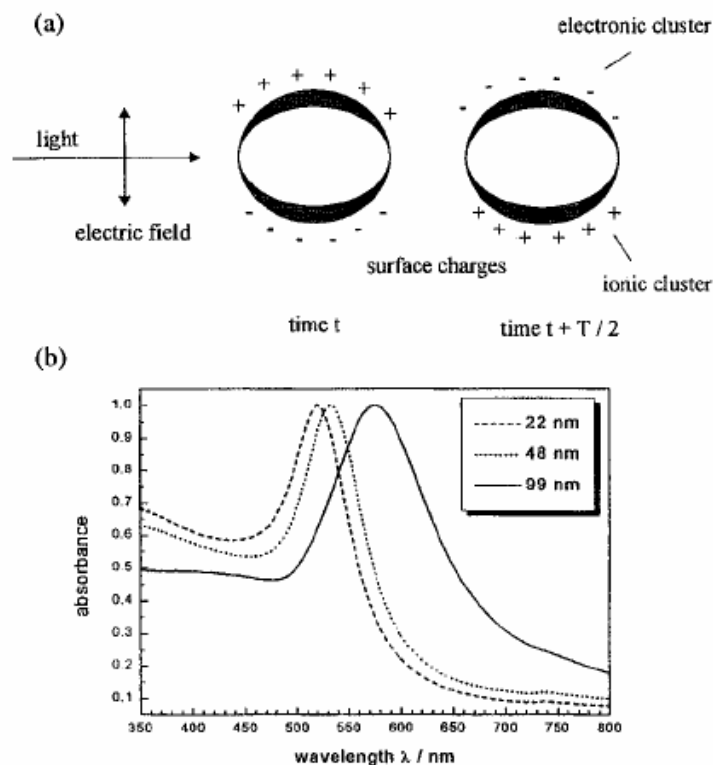
Sistem nanokristalin telah menarik banyak perhatian untuk sifat optik baru mereka, yang sangat berbeda dari kristal curah. Faktor penyumbang utama meliputi pengurangan kuantum pembawa listrik dalam nanopartikel, energi dan muatan yang efisien transfer jarak nano dan di banyak sistem peran yang sangat disempurnakan antarmuka. Sifat optik linier dan nonlinier dari material semacam itu bisa halus disesuaikan dengan mengendalikan dimensi kristal, dan kimia permukaannya, teknologi fabrikasi menjadi faktor kunci untuk aplikasi.

Permukaan plasmon, juga dikenal sebagai polaritons plasmon permukaan, adalah gelombang elektromagnetik permukaan yang merambat sejajar sepanjang antarmuka logam / dielektrik (atau logam / vakum). Karena gelombang berada di batas logam dan media luar (udara atau air misalnya), osilasi ini sangat sensitif terhadap perubahan batas ini, seperti adsorpsi molekul ke permukaan logam.

Pada sebuah antarmuka antara dua media transparan dari indeks bias yang berbeda (kaca dan air), cahaya yang berasal dari sisi indeks bias yang lebih tinggi sebagian tercermin dan sebagian dibiaskan. Di atas sudut kritis tertentu kejadian, tidak ada cahaya yang dibiaskan antarmuka, dan refleksi internal total diamati. Sementara cahaya insiden benar-benar tercermin komponen medan elektromagnetik menembus pendek (puluhan nanometer) jarak ke media indeks bias rendah menciptakan detenuating yang eksponensial gelombang cepat berlalu dr ingatan. Jika antar muka media dilapisi dengan lapisan tipis logam (Emas), dan cahaya monokromatik dan p-terpolarisasi, intensitas cahaya yang dipantulkan berkurang pada sudut kejadian tertentu yang menghasilkan bayangan tajam (disebut plasmon permukaan resonansi) karena perpindahan energi resonansi antara gelombang dan permukaan yang cepat berlalu dr ingatan plasmon. Kondisi resonansi dipengaruhi oleh material yang teradsorbsi pada yang kurus film logam Hubungan linier yang memuaskan ditemukan antara energi resonansi dan massa konsentrasi molekul biokimia yang relevan seperti protein, gula dan DNA. sinyal SPR yang dinyatakan dalam unit resonansi oleh karena itu merupakan ukuran massa konsentrasi pada permukaan chip sensor. Ini berarti analit dan ligan asosiasi dan disosiasi dapat diamati dan pada akhirnya menilai konstanta dan juga konstanta kesetimbangan dapat dihitung.

Permukaan plasmon resonansi adalah eksitasi koheren dari semua "bebas" elektron di dalam pita konduksi, menyebabkan osilasi dalam fase. Bila ukuran logam kristal lebih kecil dari panjang gelombang radiasi kejadian, plasmon permukaan resonansi dihasilkan. Ara. 46 menunjukkan secara skematis pembangkitan permukaan plasmon osilasi.

Untuk nanopartikel, osilasi plasmon permukaan lokal dapat menyebabkan kenaikan warna solusi plasmon resonansi nanopartikel dan / atau hamburan sangat intens. Nanopartikel logam mulia menunjukkan pita ultraviolet yang kuat – terlihat tidak ada dalam logam curah. Pergeseran resonansi ini akibat perubahan lokal indeks bias pada adsorpsi biopolimer ke nanopartikel juga dapat digunakan untuk mendeteksi biopolimer seperti DNA atau protein. Teknik gratis yang terkait termasuk plasmon Waveguide resonance, dan Dual Polarization interferometry.



Gambar 46. Permukaan plasmon penyerapan nanopartikel bulat dan ukuran ketergantungan. (A)

Skema yang menggambarkan eksitasi osilasi plasmon permukaan dipol. Itu medan listrik dari gelombang cahaya masuk menginduksi polarisasi konduksi (bebas) elektron sehubungan dengan inti ion jauh lebih berat dari nanopartikel logam bulat. Perbedaan muatan bersih hanya dirasakan pada permukaan nanopartikel, yang pada gilirannya bertindak sebagai a memulihkan kekuatan

Dengan cara ini, osilasi dipolar elektron dibuat dengan periode T. (B) Spektrum serapan optik dari 22, 48 dan 99nm emas bulat nanopartikel. Itu pita penyerapan yang luas sesuai dengan resonansi plasmon permukaan (dari S. Link, M.A. El-Sayed Int. Pendeta Phys. Chem. 2000, v.19,

409)

Sifat optik unik dari Nanomaterials juga dapat timbul dari ukuran kuantum lainnya efek. Bila ukuran nanokristal (yaitu satu nanopartikel kristal) lebih kecil dari panjang gelombang de Broglie, elektron dan lubang dibatasi secara spasial dan listrik dipol terbentuk, dan tingkat energi elektronik diskrit akan terbentuk dalam semua bahan. Mirip dengan partikel dalam kotak, pemisahan energi antara tingkat yang berdekatan meningkat dengan dimensi yang menurun.

Konfigurasi elektronik dari Nanomaterials berbeda secara signifikan dari jumlah mitra massa mereka. Perubahan ini muncul melalui transformasi sistematis dalam kepadatan tingkat energi elektronik sebagai a fungsi ukuran, dan perubahan ini menghasilkan variasi kuat pada optik dan sifat listrik dengan ukuran Nanocrystals terletak di antara atom dan molekul batas kerapatan diskrit keadaan elektronik dan batas kristal diperpanjang band terus menerus. Dalam materi apapun, akan ada ukuran di bawah yang ada substansial variasi sifat listrik dan optik fundamental dengan ukuran, bila tingkat energi jarak melebihi suhu. Untuk suhu tertentu, ini terjadi pada suhu yang sangat besar ukuran (dalam nanometer) dalam semikonduktor dibandingkan dengan logam dan isolator. Dalam

Kasus logam, di mana tingkat Fermi terletak di pusat sebuah band dan energi yang relevan jarak tanam sangat kecil, sifat optik dan elektronik lebih mirip yang kontinum, bahkan dalam ukuran yang relatif kecil (puluhan atau ratusan atom). Di semikonduktor, tingkat Fermi terletak di antara dua band, sehingga ujung-ujung band

Mendominasi perilaku optik dan listrik berenergi rendah. Eksitasi optik di seluruh celah sangat bergantung pada ukuran, bahkan untuk kristalit sebesar 10.000 atom. Untuk isolator, celah pita antara dua band ini sudah terlalu besar dalam bentuk bulk.

Efek ukuran kuantum paling menonjol untuk nanopartikel semikonduktor, di mana celah pita meningkat dengan ukuran yang menurun, sehingga terjadi transisi interband bergeser ke frekuensi yang lebih tinggi. Dalam semikonduktor, pemisahan energi, yaitu energi perbedaan antara pita valensi yang terisi penuh dan pita konduksi yang kosong adalah dari urutan beberapa electrovolts dan meningkat dengan cepat dengan ukuran yang menurun.

Efek ukuran kuantum yang sama juga dikenal untuk nanopartikel logam; Namun, masuk untuk mengamati lokalisasi tingkat energi, ukurannya harus di bawah 2 nm, karena jarak tanam harus melebihi energi panas (-26 meV). Dalam logam, band konduksi setengah terisi dan kerapatan tingkat energi sangat tinggi sehingga a pemisahan yang nyata pada tingkat energi dalam pita konduksi (transisi intraband) hanya diamati ketika nanopartikel terdiri dari 100 atom. Jika ukuran logam nanopartikel dibuat cukup kecil, kepadatan kontinyu negara elektronik rusak naik ke tingkat energi diskrit.

Perekat yang mengandung nanopartikel memiliki sifat optik yang menimbulkan kegunaan pada optoelektronik. Casing, mengandung nanopartikel yang digunakan pada perangkat elektronik, seperti komputer, menawarkan peningkatan perisai terhadap gangguan elektromagnetik. Electrochromic, perangkat yang serupa dengan display kristal cair (LCD), sudah dikembangkan dengan

Nanomaterials. Penggabungan Nanomaterials pada pelapis permukaan dapat memberikan ketahanan abrasi jangka panjang tanpa mempengaruhi kejelasan optik, gloss, warna atau sifat fisik secara signifikan. Industri kosmetik telah menggunakan Nanomaterials sebagai peredam UV atau tabir surya.

6.5. Sifat Kimia NSM

Salah satu faktor penting untuk aplikasi kimia Nanomaterials adalah peningkatan luas permukaannya yang meningkatkan aktivitas kimia material.

Karena aktivitas kimia yang disempurnakan, bahan nano dapat digunakan sebagai katalis untuk bereaksi dengan gas beracun dan beracun seperti karbon monoksida dan nitrogen oksida dalam catalytic converters mobil dan peralatan pembangkit tenaga untuk mencegahnya

pencemaran lingkungan yang timbul dari pembakaran bensin dan batubara. Emas besar secara kimiawi inert dan karenanya dianggap tidak aktif atau berguna sebagai katalisator. Namun, nanopartikel emas dapat memiliki sifat katalitik yang sangat baik. Untuk misalnya, nanopartikel emas dengan permukaan bersih telah terbukti sangat aktif dalam oksidasi karbon monoksida jika diendapkan pada oksida sebagian reaktif, semacamnya seperti Fe_2O_3 , NiO dan MnO , alumina dan titania dan juga ditemukan reaktif. Au nanopartikel juga menunjukkan aktivitas tinggi yang luar biasa untuk oksidasi parsial hidrokarbon, hidrogenasi hidrokarbon tak jenuh dan reduksi nitrogen oksida.

Teknologi sel bahan bakar adalah aplikasi penting lainnya dari nanopartikel logam muli menghubungkan katalisis reaksi. Saat ini, katalis sel bahan bakar didasarkan pada logam kelompok platinum (PGM). Campuran Pt dan Pt-Ru adalah beberapa yang paling sering digunakan katalis dari kelompok ini. Padahal, penggunaan logam ini merupakan salah satu faktor utama sel biaya, yang telah menjadi salah satu kelemahan utama yang mencegahnya tumbuh menjadi sebuah teknologi yang lebih penting. Salah satu kemungkinan untuk menghasilkan katalis ekonomis adalah penggunaannya dari nanopartikel bimetalik.

6.6. Sifat Magnetik NSM

Bahan magnetik adalah benda yang ada dalam keadaan magnetisasi permanen tanpa kebutuhan untuk menerapkan lapangan. Kekuatan magnet diukur dari segi saturasi magnetisasi dan koersivitas (H_c adalah bidang yang dibutuhkan untuk mengurangi magnetisasi nol dari kejenuhan, dan diterapkan dalam arah yang berlawanan dengan saturasi asli lapangan) nilai. Nilai ini meningkat dengan penurunan ukuran butir dan kenaikan luas permukaan spesifik (luas permukaan per satuan volume) butir. Karena itu nanomaterials hadir juga sifat bagus di bidang ini.

Ada tiga kategori utama magnetisme: diamagnetisme, paramagnetisme dan ferromagnetisme. Diamagnetisme adalah properti mendasar dari semua atom dan magnetisasi sangat kecil dan berlawanan dengan arah medan magnet yang diterapkan. Namun, banyak bahan menunjukkan paramagnetisme, di mana magnetisasi berkembang sejajar dengan bidang magnet yang diterapkan sebagai medan meningkat dari nol, namun kekuatan magnetisasi kecil. Ferromagnetisme adalah milik dari bahan-bahan yang secara intrinsik dipesan secara magnetis dan yang mengembangkan magnetisasi spontan tanpa perlu mengaplikasikan sebuah field. Mekanisme pemesanan adalah pertukaran mekanika kuantum interaksi.

Magnet yang terbuat dari butiran yttrium-samarium-kobalt nanokristalin memiliki sifat magnetik yang sangat tidak biasa karena luas permukaannya yang sangat besar. Aplikasi yang umum untuk magnet bumi langka berdaya tinggi ini mencakup kapal selam yang lebih tenang, mobil alternator, pembangkit listrik berbasis darat, dan motor untuk kapal, analisis ultra sensitif instrumen, dan magnetic resonance imaging (MRI) dalam diagnosa medis.

7. MEZO-NANO-POROUS MATERIALS

Menurut IUPAC, semua bahan berpori dapat dibagi menjadi 3 kategori – mikropor bahan dengan diameter pori kurang dari 2 nm, bahan mesopor dengan pori-pori diameter yang terletak antara 2 dan 50 nm, dan bahan makroporous dengan diameter pori lebih besar dari 50 nm. Istilah bahan nanoporous biasanya digunakan untuk yang berpori bahan dengan diameter pori kurang dari 100 nm, namun dalam beberapa kasus material dengan ukuran pori yang sedikit lebih besar bisa dianggap sebagai nanoporous juga.

Pori itu sendiri dikelompokkan menjadi dua jenis: pori terbuka yang terhubung ke permukaan bahan, dan pori-pori tertutup yang diisolasi dari luar. Dalam pemisahan, katalisis, filtrasi atau membran, sering menembus pori-pori terbuka yang dibutuhkan. Bahan dengan pori-pori tertutup berguna dalam isolasi sonik dan termal, atau struktur ringan aplikasi. Pori memiliki berbagai bentuk dan morfologi seperti silindris, bulat, jenis celah dan juga bentuk yang lebih kompleks seperti bentuk heksagonal. Pori-pori bisa lurus atau melengkung atau dengan banyak belokan dan tikungan sehingga memiliki tortuosity tinggi. Umumnya berpori bahan memiliki porositas (perbandingan volume ruang pori dengan total volume material) Antara 0,2-0,95.

7.1. Bahan nano

Seperti banyak bahan berstruktur nano lainnya, bahan nanoporous didistribusikan secara luas di alam, baik di mineral alami maupun dalam sistem biologis, dan telah digunakan industri untuk waktu yang lama. Tapi dengan perkembangan teknologi nano kebutuhan mensintesis bahan dengan ukuran pori yang dikontrol dengan tepat dan geometri telah muncul.

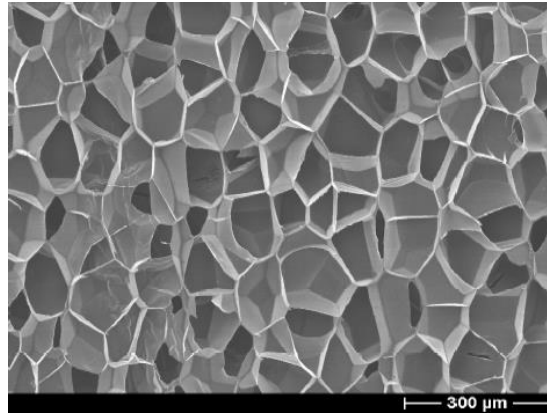
Sifat yang paling penting dari bahan nanoporous, membedakannya dari bahan lain dan menentukan sebagian besar aplikasinya, adalah permukaan internal yang besar daerah dan sangat teratur, struktur pori seragam.

Terlepas dari kenyataan bahwa beberapa bahan mikropor amorf juga penting aplikasi industri, sebagian besar bahan mikropori adalah padatan kristal dengan micropores dari dimensi yang sangat teratur.

Sintesis bahan nanoporous biasanya didasarkan pada bottom-up yang dibantu template proses, termasuk metode templating yang lunak dan keras.

Salah satu metode yang paling umum adalah kristal cair. Hal ini didasarkan pada penggunaan misel surfaktan sebagai agen pengarah struktur dalam proses sol-gel. Amphiphilic surfaktan merakit diri ke dalam misel silinder, yang dienkapsulasi oleh sebuah bahan anorganik, yang menyeimbangkan muatan pada permukaan mikron. Kalsinasi, sebuah teknik pengolahan termal dimana surfaktan terbakar habis, kemudian digunakan untuk menghilangkan

Surfaktan organik, metode susunan mesopor. Sol-gel heksagonal juga digunakan untuk pembuatan aerogel, dimana gas tersebar dalam gel, menghasilkan padatan yang sangat ringan (kadang-kadang hanya beberapa kali lebih padat daripada udara). Itu contoh ditunjukkan pada gambar. 47.



Gambar 47. Busa polimer konvensional (W. Paul, H. Weiss, busa Nanoporosa, BASF, Perusahaan Kimia, 2004).

Metode lainnya meliputi beam ion "pengeboran" terfokus, sintesis gelombang mikro, selektif pembubaran elektrokimia (dealloying), photopatterning dan lain-lain.

7.2. Bahan Zeolit dan zeolit

Zeolit adalah kelompok bahan mikropor yang paling umum dan paling umum. Lebih dari 150 jenis zeolit telah disintesis dan 48 zeolit alami terjadi dikenal Mereka pada dasarnya adalah mineral alumino-silikat terhidrasi dengan bahan kimia umum rumus:

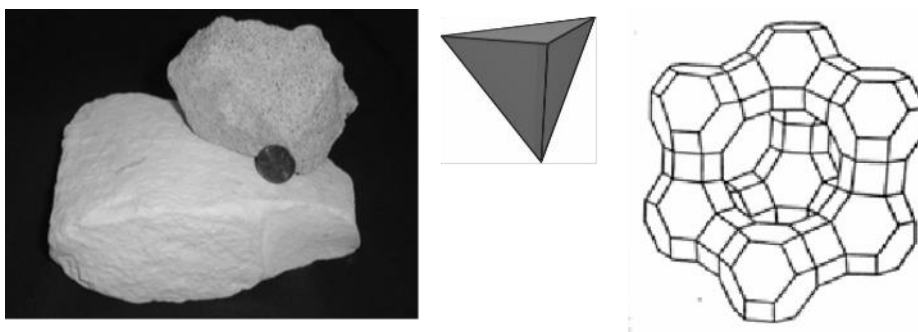


dimana M = e.g. Na⁺, K⁺, Ag⁺, NH₄⁺, H⁺ ...

Zeolit memiliki struktur kerangka terbuka tiga dimensi yang dibangun dari tetrahedra (Susunan tetrahedra SiO₄ dan AlO₄ yang terhubung melalui atom oksigennya) mengandung pori-pori dan rongga (gambar 48). Struktur dan porositasnya teratur dan periodik (Gambar 48).

Karena geometrinya, zeolit termasuk dalam keluarga padatan mikroporous yang dikenal sebagai "Saringan molekuler". Istilah ini mengacu pada kemampuan bahan-bahan ini untuk disortir secara selektif molekul terutama didasarkan pada proses eksklusi ukuran.

Di dalam void dan pori biasanya ada juga molekul air (air zeolitik). Satu ukuran porositas adalah jumlah air yang teradsorpsi. Molekul air mungkin (dalam banyak kasus) dihilangkan dengan pemanasan dan diserap pada suhu yang lebih rendah.



Gambar 48. Citra umum zeolit, tetrahedron - salah satu unit bangunan utama Zeolit alumosilikat, dan struktur seperti berlian faujasit.

Zeolit banyak digunakan dalam pemurnian air domestik dan komersial, pelunakan, dan aplikasi lainnya. Dalam kimia, zeolit sering digunakan untuk memisahkan molekul. Zeolit memiliki potensi untuk menyediakan pemisahan gas yang tepat dan spesifik termasuk pemindahan H₂O, CO₂ dan SO₂ dari aliran gas alam kelas rendah.

Zeolit sintetis banyak digunakan sebagai katalis dalam industri petrokimia. Zeolit membatasi molekul di ruang kecil, yang menyebabkan perubahan pada struktur dan reaktivitasnya. bentuk hidrogen dari zeolit adalah asam solid-state yang kuat, dan dapat memudahkan tuan rumah reaksi katalis asam, seperti isomerisasi, alkilasi, dan retak. Tetapi Outlet terbesar untuk zeolit sintetis adalah pasar deterjen cucian global (1,44 juta Ton per tahun zeolit anhidrat A pada tahun 1992).

Panas yang tinggi dari adsorpsi dan kemampuan untuk menghidrasi dan mengalami dehidrasi sambil mempertahankan stabilitas struktural memungkinkan penggunaan zeolit sebagai kolektor panas matahari dan untuk pendinginan adsorpsi. Sifat higroskopik mereka digabungkan dengan yang melekat reaksi eksotermik saat transisi dari dehidrasi ke bentuk terhidrasi (panas adsorpsi), membuat zeolit alami efektif dalam penyimpanan panas matahari dan limbah energi. Zeolit sintetis juga digunakan sebagai aditif dalam proses produksi campuran aspal campuran panas Ini membantu menurunkan tingkat suhu selama pembuatan dan berbohong beton aspal, sehingga konsumsi bahan bakar fosil menjadi lebih rendah melepaskan sedikit karbon dioksida, aerosol dan uap. Di bidang pertanian, klinoptilolit (sebuah zeolit alami) digunakan sebagai pengolahan tanah. Ini menyediakan sumber secara perlahan dilepaskan potasium. Jika sebelumnya sarat dengan amonium, zeolit bisa berfungsi serupa berfungsi dalam pelepasan lambat nitrogen. Sistem pembangkit oksigen berbasis Zeolit adalah banyak digunakan untuk menghasilkan oksigen kelas medis. Zeolit digunakan sebagai saringan molekuler, yang mengekstrak oksigen dari udara, dalam proses yang melibatkan penyerapan atmosfer nitrogen.

Kelompok bahan mikropor terbesar kedua diketahui adalah aluminofosfat keluarga. Kerangka kerja aluminofosfat AlPO₄ terbentuk dari AlO₄ berbagi-sudut dan PO₄ tetrahedra. Bahan mikroporous umum lainnya termasuk silicoaluminophosphates, gallophosphates, atau hibrida anorganik-organik yang baru ditemukan.

7.3. Bahan mesopori

Bahan yang mirip dengan zeolit di sifatnya tapi dengan ukuran pori yang lebih besar selalu nampaknya sangat atraktif, karena kelayakan untuk mendapatkan pori-pori dengan ukuran yang berbeda dan geometri menawarkan berbagai kemungkinan untuk hosting molekul yang lebih besar dari yang dipamerkan untuk bahan mikroporous klasik. Tapi materi semacam itu sulit dilakukan disintesis karena bahan dengan pori-pori yang lebih besar menjadi tidak stabil - sifatnya tidak baik ruang kosong. Baru pada tahun 1992, masalah ini disengat ketika ilmuwan Mobil Oil menemukan keluarga MS41 bahan mesopori amorf silikat dengan pori-pori sempit distribusi ukuran Materi mereka yang paling dikenal dan dipelajari adalah MCM-41 (Mobile Material Kristal) - silikat mesopori dengan susunan heksagonal satu dimensi dari pori-pori (gambar 49).

Berbeda dengan MCM-41, bahan mesopori lainnya yang terkenal, MCM-48, (gbr. 49) memamerkan sistem pori tiga dimensi (dua jalinan yang independen dan rumit jaringan saluran mesopori) yang lebih tahan terhadap pemblokiran pori dan memungkinkan difusi lebih cepat dari reaktan dari serangkaian 1D pori-pori. Penentuan jarak jauh dari pori-pori dan potensi substitusi isomorf dengan logam transisi, memungkinkan pembentukan pusat katalitik aktif, telah

menghasut aplikasi di berbagai bidang seperti adsorpsi, pemisahan dan katalisis, terutama dalam proses dimana molekul bulkier berada bekas.

Ada banyak bahan mesopori lainnya yang disintesis sejak saat itu. Secara umum, bahan ini mencakup beberapa jenis silika dan alumina yang memiliki mesopori berukuran sama. Oksida mesopori niobium, tantalum, titanium, zirkonium, dan timah juga telah dilaporkan. Penting untuk dicatat, bahwa bahan yang mengandung mesopori sebagian tetapi tidak teratur, seperti silika gel, tidak dianggap sebagai bahan mesopori.

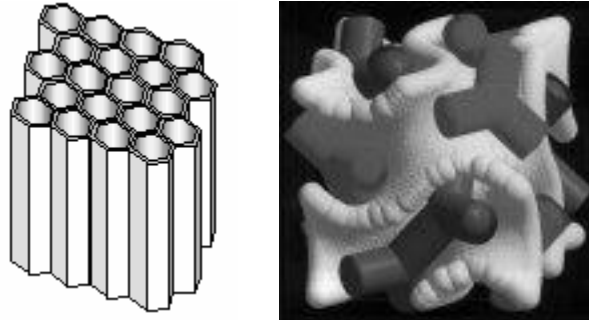


Fig. 49. Struktur zeolit MCM-41 (Bahan Crystalline Mobile) (C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, dkk. Nature 1992, 359, 710-712), dan MCM-48 (Ji M. Kim, S.K. Kim, R.Ryoo, Sintesis MCM-48 kristal tunggal, Chem. Commun., 1998).

Salah satu aplikasi yang paling menjanjikan untuk bahan mesopori adalah penyimpanan hidrogen. Karena luas permukaan yang besar (sampai 5.800 m² / g), bahan mesopori menyediakan sejumlah besar tempat di mana proses penyerapan dapat terjadi - berpotensi menyimpan banyak hidrogen - masing-masing pori adalah rumah potensial untuk beberapa molekul hidrogen.

Aplikasi katalitik bahan mesopori sangat umum terjadi dalam kimia.

Bahan mesostruktur dan mesopori juga muncul sebagai bahan optik kelas baru. Pori-pori teratur yang diatur secara teratur ditemukan pada bahan mesopori (hanya anorganik) memberikan area permukaan yang tinggi untuk menyebarkan komponen optikal aktif dengan lebih baik dan memungkinkan difusi cepat untuk aplikasi sensor optik.

Sejak tahun 2001 perilaku bahan mesopori sebagai sistem pengiriman obat telah dikembangkan. Hal ini didasarkan pada kemampuan matriks mesopori untuk menyerap molekul, dari kepentingan farmakologis, diikuti oleh pelepasan yang berpotensi terkendali.

8. LATAR BELAKANG FISIKA NANOSTRUKTUR (QUANTUM DOTS, WHISKERS, DAN WELLS)

8.1 Kuantifikasi dan prinsip ketidakpastian Heisenberg

Efek ukuran kuantum harus dipertimbangkan dari sudut pandang teori kuantum. Mereka mengikuti dari hukum dasar mekanika kuantum.

Prinsip ketidakpastian Heisenberg memberlakukan pembatasan utama pergerakan elektron dan partikel lainnya

$$\Delta p_x \Delta x < h \quad (11)$$

Dimana p_x dan x adalah impuls dan koordinat, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J detik,

$\hbar = h/2\pi = 0.658 \cdot 10^{-15}$ eV sec adalah konstanta Planck.

Dari sudut pandang filsafat alam, ini berarti pembatasan pengetahuan kita tentang dunia mikro: kita tidak dapat mengukur impuls dan koordinasi elektron secara bersamaan dan bersamaan.

Dari sudut pandang fisik itu berarti kuantisasi jumlah fisik, khususnya energi.

Mari kita temukan keadaan kuantum elektron yang diijinkan dalam satu dimensi potensial sumur dengan ketebalan L . Solusi kuantitatif yang tepat dapat diperoleh dari persamaan Schrodinger sementara di sini kami memperkirakan solusi kualitatif menggunakan dalil Bohr untuk impuls.

$$p_n a = nh \quad (12)$$

Dimana $n = 1, 2, 3 \dots$ adalah sejumlah keadaan kuantum, $p_n = nh / L$ adalah sebuah impuls.

Kemudian energi tingkat kuantum dalam sumur potensial sama dengan

$$E_n = p_n^2 / 2m = n^2 h^2 / 2mL^2 \quad (13)$$

Dimana m adalah massa elektron.

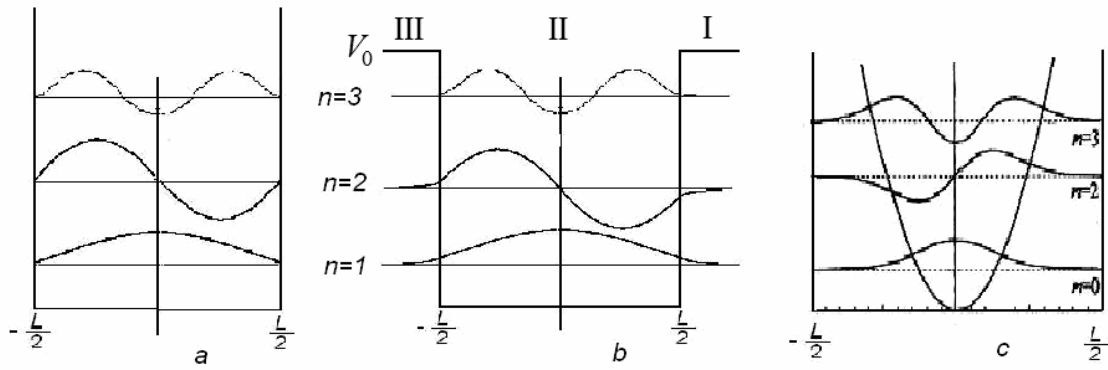
Asal tingkat seperti itu dalam nanopartikel adalah efek kuantum yang disebut *kurungan ukuran*. Nilai kadar kuantum bergantung pada ukuran sumur. Tingkat energi pertama di sumur sempit ketebalan $L = 5a_0$ secara proksimal sama dengan $E_1 = h^2/2m \cdot 25a_0^2 = 0.02 \cdot 27.21 \sim 0.5$ eV, sedangkan untuk kuantum nyata $L = 100a_0$ ketebalan energi adalah $E_1 = 0.014$ eV, sedangkan dengan perhitungan massa elektron efektif $m^* \sim 0.1m$, $E_1 = 0.1$ eV. Intinya energi minimal itu tidak lenyap, inilah *energi osilasi zero-point*.

Perhatikan bahwa untuk estimasi di dunia mikro *unit atom* sangat sesuai, di mana $h = m = e = 1$, sementara panjang diukur dalam radius Bohr $a_0 = h^2/me^2 = 0.529$ Angstrom, dan energi dalam satuan atom, $1 \text{ a.u.} = 27.21 \text{ eV}$

8. 2. ENERGI MENYATAKAN DAN FUNGSI GELOMBANG DALAM KUANTUM DENGAN BAIK

8. 2. 1. RECTANGULAR TAK TERBATAS POTENSIAL

Mari kita perhatikan elektron yang bergerak dalam potensial tak berhingga persegi empat dengan baik dari ketebalan L_z yang ditunjukkan pada gambar. 50a. Ini adalah model *titik kuantum 1D* nyata yang dapat diaplikasikan juga pada *sumur kuantum 2D*, dimana sumbu z diarahkan normal ke lapisan.



Gambar 50. Tingkat energi dalam satuan $\frac{\hbar^2}{8m^*L_z^2}$ Dan gelombang fungsi eigen $\xi_z(z)$ Elektron dalam Sumur 1D dari Ketebalan L_z berupa a) potensial tak berhingga empat persegi panjang; B)potensi terbatas persegi empat kedalaman V_0 ; C) potensi terbatas parabola.

Persamaan Schrodinger untuk kasus ini adalah:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (14)$$

$$\text{Dimana } V(z) = \begin{cases} 0, & -\frac{L_z}{2} < z < \frac{L_z}{2} \\ \infty, & |z| > \frac{L_z}{2} \end{cases} \quad (15)$$

Mari kita pisahkan (x, y) variabel dalam bidang yang baik sedangkan z adalah normal untuk bidang ini:

$$\psi(x, y, z) = \varphi(x, y)\xi(z);$$

$$\Delta = \nabla_{\perp}^2 + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}, \text{ dimana } \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\nabla_{\perp}^2 + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right) + V(z) \right] \varphi \xi = (E_{\perp} + E_z)\varphi \xi$$

Membagi persamaan ini pada produk $\varphi \xi$ kita memperoleh dua persamaan:

$$(1) -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(x, y) = E_{\perp} \varphi(x, y) - \text{untuk bergerak dalam bidang } (x, y)$$

$$(2) -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right] \xi(z) = E_z \xi(z) - \text{untuk bergerak normal ke arah } z \text{ yang baik}$$

Persamaan pertama memberikan fungsi gelombang bidang dan hukum dispersi parabolik (ketergantungan $E(k)$):

$$E_{\perp} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad (16)$$

Persamaan kedua di sumur $-\frac{L_z}{2} < z < \frac{L_z}{2}, V_z = 0$, ambil formulirnya:

$$(3) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \xi_z(z) = k_z^2 \xi_z(z), k_z^2 = \frac{2mE_z}{\hbar^2}$$

Solusinya adalah:

$$\xi_z(z) = A \sin k_z z + B \cos k_z z \text{ di mana } A \text{ dan } B \text{ adalah beberapa konstanta.}$$

Kondisi batas kontinuitas pada batas sumur $\xi\left(\frac{L_z}{2}\right) = -\xi\left(-\frac{L_z}{2}\right)$ Berikan a Kemungkinan untuk penentuan konstanta A dan B dari kondisi normalisasi.

Karena potensi simetri fungsi gelombang mungkin bahkan genap $\xi(-z) = \xi(z)$

Atau ganjil $\xi(-z) = -\xi(z)$

Untuk fungsi ganjil $A = 0$, $\xi^+(z) = B \cos k_z^+ z = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \cos k_z^+ z$.

Dimana $B = \sqrt{2/L}$ ditemukan dari kondisi normalisasi, $k_z^+ = \frac{2\pi(n_+ - \frac{1}{2})}{L_z}$, $n_+ = 1, 2, 3 \dots$ (dari kondisi batas).

Lalu $\xi^-(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{2\pi(n_+ - \frac{1}{2})}{L_z} z$, $E_z^+ = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_z^2} 4(n_+ - 1/2)^2$

Bahkan untuk fungsi $B = 0$, maka

$\xi^+(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2m_-}{L_z} z$ $E_z^+ = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_z^2} 4n_-^2$, dimana $n_- = 0, 2, 4 \dots$

Membandingkan kedua hubungan untuk relasi tunggal E_z^+ dan E_z^- , seseorang bisa menggabungkan keduanya menjadi satu

$$E_z^+ = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_z^2} n^2, n = 1, 2, 3 \dots \quad (17)$$

Ini adalah persamaan yang sama yang diperoleh sebelumnya dari hubungan Heisenberg. Perhatikan Energi adalah hitungan bawah sumur, $\Delta E = E_1 = \frac{\hbar^2}{2m^2 L^2}$, Untuk gallium arsenide $m^* = 0,067 m$. Oleh karena itu untuk sumur $L_z < 10\text{nm}$ ketebalan, energinya $\Delta E < 30 \text{ meV}$, Yang lebih kecil maka energi termal pada suhu kamar, $\Delta E < kT$ Oleh karena itu efek kurungan kuantum dapat diamati secara eksperimental.

8.2.2 Rectangular finite potential

Ini adalah model yang lebih tepat untuk sumur kuantum yang ditunjukkan pada gambar. 50b. Potensinya terlihat sebagai berikut:

$$V_z = \begin{cases} 0, & -\frac{L_z}{2} < z < \frac{L_z}{2} \\ V_0, & |z| > \frac{L_z}{2} \end{cases} \quad (18)$$

Di sini pergerakan elektron di luar penghalang dimungkinkan, di wilayah I dan III. Persamaan Schrodinger berbentuk:

$$\frac{\partial^2 \xi(z)}{\partial z^2} - \bar{K}_z^2 \xi(z) = 0 \quad (19)$$

$$\bar{K}_z^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} (V_0 - E_z)$$

Mari kita pertimbangkan solusi untuk bagian berikat, yang mana $E_z < V_0$ dan $\bar{K}_z^2 > 0$

Untuk fungsi $\xi(-z) = \xi(z)$ $A = 0$ lagi sementara $C = D$ maka solusinya mengambil bentuk:

$$\xi(z) = \begin{cases} B \cos k_z^+ z, & \text{Untuk wilayah 1} \\ C e^{-i\bar{k}_z z}, & \text{Untuk wilayah 2} \\ D e^{-i\bar{k}_z z}, & \text{Untuk wilayah 3} \end{cases}$$

Fungsi dan turunannya harus disesuaikan pada kedua batasan antara daerah I dan II, dan II dan III yang memberikan kondisi batas dalam bentuk sebagai berikut:

$$B \cos k_z \frac{L}{2} = C e^{-\bar{k} L z} = C' e^{-L k_z}, (C' = C) \quad (20)$$

$$-k_z^+ B \sin k_z \frac{L}{2} = -\bar{k}_z^+ C e^{-\bar{k} L z} \quad (21)$$

Pembagian (21) pada (20) memberi: $k_z \text{tg} k_z \frac{L}{2} = \bar{k}_z$.

Substitusi ke $k_z = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ dan $\bar{k}_z \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar}}$ kalikan pada $L/2$, dan perkenalkan variabel baru

$$\xi = \frac{L}{2} k_z = \frac{L}{2} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \sqrt{\frac{mEL^2}{2\hbar^2}}$$

$$\text{Sebagai tambahan } -\frac{L}{2} \bar{k}_z = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} = \sqrt{\frac{mL^2 V_0}{2\hbar^2} - \frac{mL^2 E}{2\hbar^2}} = \sqrt{\frac{mL^2 V_0}{2\hbar^2} - \xi^2}$$

Akibatnya, kita mendapatkan persamaan transendental:

$$\xi \text{tg} \xi = \sqrt{\frac{mL^2 V_0}{2\hbar^2} - \xi^2}$$

Solusi mana yang dapat ditentukan dengan perhitungan grafis sebagai titik persimpangan kiri

$$p(\xi) = \xi \cdot \text{tg} \xi \text{ Dan kanan } q = \sqrt{\frac{mL^2 V_0}{2\hbar^2} - \xi^2} \text{ Fungsi.}$$

Fungsi $p(\xi)$ adalah periodik sama dengan:

$$P(\xi) = \begin{cases} 0, \xi = 0, \pi, 2\pi, \dots \\ \infty, \xi = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \dots \end{cases}$$

Sedangkan fungsinya $q(\xi)$ adalah fungsi dari cincin radius $R = \sqrt{\frac{mL^2 V_0}{2\hbar^2}}$. Sejumlah Solusi tergantung pada kedalaman potensial V_0 , yaitu yang lebih kecil V_0 , semakin kecil Jumlah solusi. Untuk solusi pertama $\xi_1 = 1.25; E_1 = 0,1 V_0$ dan $\xi_2 = 3.60; E_2 = 0.8 V_0$.

Solusi untuk fungsi ganjil dapat ditemukan dengan cara yang sama.

Analisis menunjukkan bahwa efek kurungan kuantum memanifestasikan dirinya lebih ekspresif Di bawah pertumbuhan kedalaman penghalang V_0 . Berikut solusi tepat dari persamaan Schrodinger Mendekati nilai energi kualitatif yang diperoleh dari hubungan Heisenberg dan Bohr. Misalnya untuk AlGaAs / GaAs, tingkat energinya adalah $E_1 \approx 57 \text{ meV}$, $E_2 \approx 31,5 \text{ meV}$.

Fungsi gelombang dalam kasus potensi terbatas menjadi "diolensi" yang ditunjukkan pada gambar. 50b.

8.2.3. Potensi terbatas parabola

Potensi parabola ditunjukkan pada gambar. 50c dijelaskan oleh fungsinya

$$V_0 = k_z Z^2 / 2 \tag{22}$$

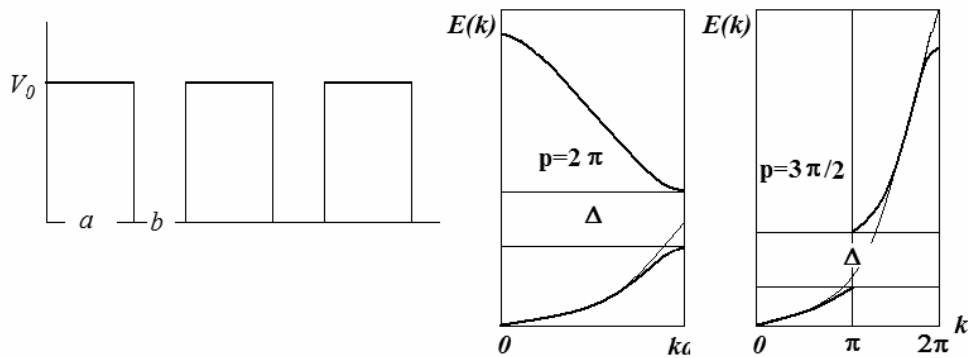
Tingkat energi dan fungsi gelombang ditunjukkan ibidem mirip dengan kasus potensi persegi panjang yang terbatas.

Potensi ini menggambarkan kira-kira model heterostruktur 1D dengan batas-batas yang dilumasi antara dua lapisan. Sumur semacam itu diperoleh selama paduan pertumbuhan lapisan yang diatur, misalnya dalam kasus gallium arsenide AlGaAs / GaAs. Makanya potensi ini sensitif dan cocok untuk deskripsi batas-batas interphase.

Kesimpulan: Dalam hasil penguraian jarak jauh elektron secara potensial, kuantisasi energi elektronik timbul dalam spektrum diskrit tingkat kuantum.

8.2.4. Bangkitnya energi band dalam potensi berkala dalam model Kronig-Penny

Mari kita simak set tak terbatas dari sumur persegi panjang yang terbatas dari lebar V_0 yang secara berkala mengulangi arah x dengan periode a . Ini mungkin merupakan model 1D perkiraan untuk elektron dalam kristal atau dalam struktur berlapis periodik. Model fisik ini digambarkan oleh model matematika Kronig-Penny yang ditunjukkan pada gambar. 51 dimana lebar sumur adalah $L_x = b$. Modelnya sangat sederhana namun menggambarkan dengan jelas asal mula pita energi, celah pita dan hukum dispersi.



Ara. 51. Potensi persegi panjang berdiameter periodik dalam kurva Kronig-Penny (a) dan kurva dispersi untuk energi elektron $E(k)$ membentuk pita energi (dalam satuan $\hbar^2 / 8m \cdot b^2$) di bawah $p = 3\pi / 2$ dan $p = 2\pi$ (b, c). Kurva untuk elektron bebas ditandai dengan tanda hubung.

Jika $V_0 a \rightarrow 0$ elektron bebas, sementara $V_0 a \rightarrow \infty$ mereka berada dalam sumur tak terbatas. Pesawat. Gelombang yang dimodulasi oleh periode kisi $a + b$ adalah solusi dari persamaan Schrodinger:

$$\psi(x, k) = U_x(x) e^{ikx} \quad (23)$$

Dimana $U_k(x)$ Adalah fungsi periodik dengan periode $a + b$.

Dari kondisi kontinuitas pada batas sumur pada $x = 0$ dan $x = b$, yang menghubungkan energi elektron E dengan vektor gelombang k , untuk elektron bebas ($V_0 a = \text{konsanta}$) kita memperoleh persamaan

$$P \left(\frac{\sin \alpha b}{\alpha b} + \cos \alpha b \right) = \cos kb$$

Dimana $\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $P = \lim_{V_0 \rightarrow \infty, a \rightarrow 0} \frac{aV_0 \alpha}{\hbar^2}$ Adalah transparansi penghalang.

Bagian kanan persamaan kurang dari 1 sebagai fungsi kosinus, sedangkan bagian kiri Mungkin tidak terbatas Analisis menunjukkan bahwa k adalah nyata di bawah $P < 1$ sementara k bayangan Di bawah $P > 1$. Secara fisik bilangan real berarti tingkat energi dan band sesungguhnya bayangan angka berarti tingkat terlarang dan celah pita.

Perhatikan bahwa vektor k sebagai vektor kisi timbal balik menjalankan spektrum peletakan k pada kisaran $0 < k < 2\pi / b$. Seperti rangkaian vektor gelombang untuk kisi periodik disebut zona Brillouin dan rangkaian energi yang disebut disebut pita energi. Oleh karena itu pita energi dilihat

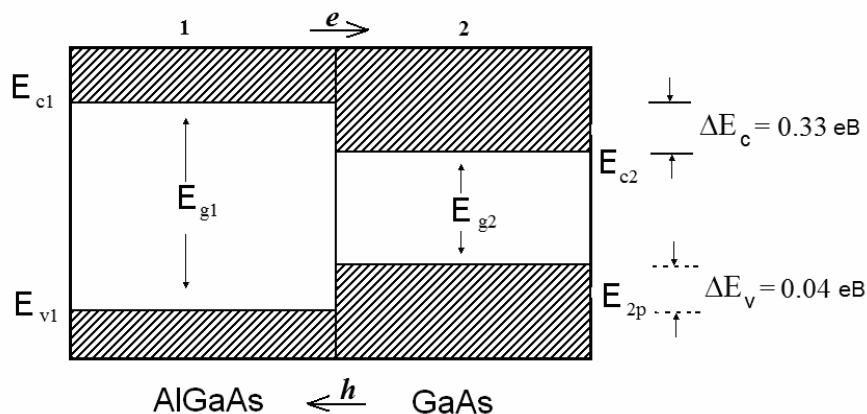
berasal dari potensi periodisitas. Satu elektron dapat memiliki vektor gelombang di zona Brillouin dengan energi yang berbeda $E(k)$. Ketergantungan ini disebut sebagai hukum dispersi. Untuk zona terisi ini adalah hukum distribusi statistik untuk energi elektron.

Kesimpulan: Dalam hasil periodisitas sumur potensial, tingkat kuantum E_n berubah menjadi pita energi dimana elektron bergerak sesuai dengan hukum dispersi $E(k)$. Struktur band muncul termasuk band energi dan celah pita.

8.3. Quantum baik dalam gallium arsenide GaAs / AlGaAs heterostructure

Sumur potensial yang dianggap di atas berfungsi sebagai model untuk heterostruktur terapan nyata dalam fisika semikonduktor, yang kami tunjukkan pada contoh gallium arsenide GaAs yang merupakan salah satu semikonduktor dasar mikroelektronika modern. Doping oleh silikon Si atau germanium Ge memberikan konduktivitas n-tipe sedangkan berilium Be dari tipe-p.

Mari kita simak sebuah kontak ideal dari dua lapisan semikonduktor pada contoh alga aluminoal arsenide / gallium arsenide / GaAs yang ditunjukkan pada gambar. 52. Kedua semikonduktor dari satu sisi memiliki struktur band yang berbeda tapi dekat dan dari sisi lain memiliki parameter kisi yang sama yang memungkinkannya membentuk persimpangan ideal tanpa tekanan, yang sangat penting untuk daya tahannya. Pada persimpangan, rintangan potensial muncul untuk elektron ΔE_c pada pita konduktif dan untuk lubang ΔE_v pada pita valensi. Hambatan untuk elektron dapat diperkirakan sebagai perbedaan antara afinitas elektron $\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 = 4,07 - 3,74 = 0,33$ eV. Perhitungan $E_{g1} = 0,37$ eV seseorang dapat memperkirakan penghalang untuk lubang $\Delta E_v = E_{g1} - \Delta E_c = 0,37 - 0,33 = 0,04$ eV. Oleh karena itu kedalaman potensial untuk elektron dan lubang sama dengan $V_{0e} = \Delta E_c$ dan $V_{0h} = \Delta E_v$.



Ara. 52. Band energi di persimpangan semikonduktor AlGaAs / GaAs.

E_{c1} dan E_{c2} adalah dasar pita konduktivitas;

E_{v1} dan E_{v2} adalah puncak pita valensi;

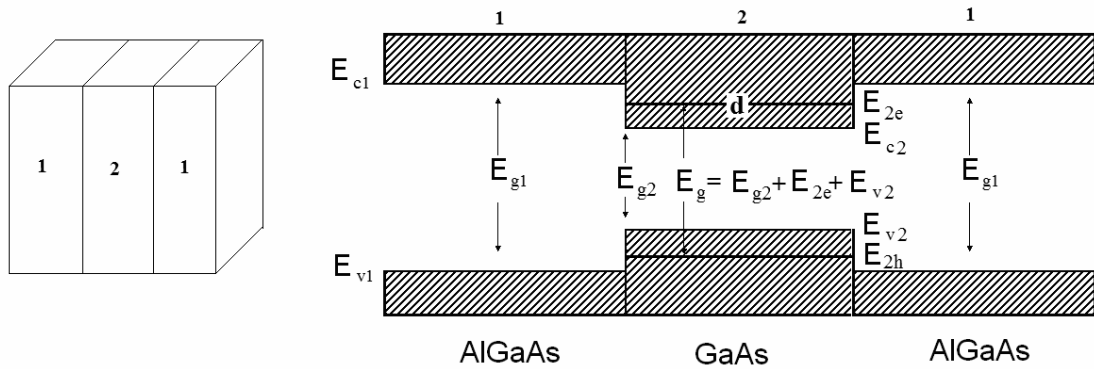
$E_{g1} = E_{c1} - E_{v1}$ dan $E_{g2} = E_{c2} - E_{v2}$ adalah lebar celah pita;

$\Delta E_c = E_{c1} - E_{c2}$ adalah kedalaman penghalang untuk elektron;

$\Delta E_v = E_{v2} - E_{v1}$ adalah kedalaman penghalang untuk lubang;

D adalah lebar lapisan GaAs; Indeks 1 dan 2 berhubungan dengan penghormatan AlGaAs dan GaAs.

Jika lapisan tambahan AlGaAs tumbuh dari kanan, kita memperoleh heterogoda AlGaAs / GaAs / AlGaAs dalam jenis potensi yang telah dipertimbangkan sebelumnya (lihat gambar 53). Potensi elektron memiliki lebar d dan kedalaman $V_{0e} = \Delta E_c$. Dalam hasil pengurungan elektron di nanolayer tipis antara GaAs dengan lebar $L \sim 10\text{nm}$, kuantisasi ukuran timbul dari tingkat elektron dan lubang yang dipertimbangkan di atas.



Ara. 53. Model sumur kuantum pada aljabar AlGaAs / GaAs / AlGaAs sebagai jebakan Elektron dan lubang. Untuk notasi lihat ara. 52.

Pengangkut muatan (elektron dan lubang) bergerak di lapisan antara GaAs. Elektron menempati level E_{2e} saat lubang level E_{2v} . Transisi interband terjadi di antara level-level ini sehingga celah pita meningkat dan menjadi $E_g^{eh} = E_{g2} + E_{2e} + E_{2v}$.

Dalam heterojungsi berlapis banyak dengan periode a sesuai dengan model Kronig-Penny sebuah struktur band muncul.

Kesimpulan: Memvariasikan jenis dan lebar lapisan semikonduktor d dan periodisitasnya dalam struktur heterostruktur dapat mengendalikan struktur elektronnya (E_{1e} , E_{1h} , E_g^{eh}) dan mengatur sifat optik dan elektronik perangkat berdasarkan basis ini.

Untuk lapisan tipis sumur potensial V_0 begitu dalam sehingga mampu menampung banyak kadar kuantum E_n . Untuk lapisan tebal kedalaman potensial lebih kecil mengarah ke penurunan jumlah lapisan. Dalam kasus lapisan semikonduktor yang sangat kental, kedalaman potensial menjadi begitu kecil sehingga $V_0 < E_1$ tidak terkungkung dan tidak terjadi kuantisasi.

8.4. Kepadatan negara elektronik untuk 3D massal dan sistem 2D, 1D, 0D berdimensi rendah

Densitas keadaan elektronik (DOS) dan distribusi energinya $\mathcal{X}(E)$ sangat penting dalam fisika solid state yang menentukan sifat optik dan elektronika.

Mari kita hitung hukum umum untuk $\mathcal{X}(E)$ dan ketergantungannya pada dimensi. Kita harus menghitung jumlah negara dengan energi kurang dari $G(E)$ dan kemudian menemukan DOS dan $\mathcal{X}(E)$ dengan diferensiasi $G(E)$.

Kita harus mempertimbangkan dua negara sebagai negara bagian yang berbeda jika mereka berbeda pada nilai minimal yang didefinisikan dari hubungan Heisenberg dimana perbedaan ini sesuai $\Delta p_x = h / \Delta x$,

$\Delta p_y = h / \Delta y$, $\Delta p_z = h / \Delta z$. Oleh karena itu volume terkecil per satu keadaan di ruang impuls adalah

$$V_1 = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3 / V \quad (24)$$

8.4.1 Kasus umum untuk sistem 3D massal

Mari kita simak bodi 3D $V = \Delta x \Delta y \Delta z$ dalam volume. Dalam k-space timbal balik, ini berhubungan dengan volume $k_x k_y k_z$ saat berada dalam ruang gerak impuls terhadap total volume $V_p = p_x p_y p_z$. Untuk menemukan jumlah negara diminta untuk membagi total volume V_p pada volume satu keadaan V_1

$$G(E) = V_p / V_1 = V_p V / h^3 \quad (25)$$

Elektron menempati tingkat energi sesuai dengan peraturan Hund, yaitu, dari bawah ke atas sehingga membentuk bola Fermi di ruang impulsif.

$$E(p) = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m^* = p_F^2 / 2m^* \quad (26)$$

dengan jari-jari $p_F = (2m^* E)^{1/2}$ dan volume $V_p = 4\pi p_F^3 / 3 = 4 / 3\pi (2m^* E)^{3/2}$.

Pergantian nilai-nilai ini di (26) memberi

$$G_{3D}(E) = \frac{4\pi\sqrt{2mE^3}}{3h^3} \quad (27)$$

DOS menurut definisinya

$$\chi(E) = \frac{2}{V} \frac{dG(E)}{dE} \quad (28)$$

Dimana 2 menjelaskan prinsip Pauli.

Mengganti dan membedakan kita mendapatkan DOS untuk kristal 3D

$$\chi_{3D}(E) = \frac{m^*}{\pi^2 \hbar^3} (2m^* E)^{1/2} \quad (29)$$

Ketergantungan $(1/2)$ - kekuatan yang ditunjukkan pada gambar. 54.

8.4.2. Kasus sumur 2D-kuantum

Alih-alih bidang 3D untuk sumur 2D, kita memiliki cincin 2D di ruang impuls dengan area Fermi

$$S_p = \pi p_F^2 = \pi 2m^* E \quad (30)$$

Nilai suatu cincin adalah

$$G_{2D}(E) = S_p S / h^2 = 2\pi m^* E S / h^2$$

Nilai DOS dalam cincin adalah

$$\chi_{2D}(E) = 2/S dG_{2D}(E)/dE = 4\pi m^* / h^2$$

Sebaliknya dari 3D untuk 2D sistem energi kuantisasi muncul jadi spektrumnya memiliki tingkatan $E - E_i$.

Hasil akhir dari tingkatan ini memberikan

$$G_{2D}(E) = \sum_i \frac{2\pi m^*}{h^2} (E - E_i) S \quad (31)$$

$$\chi_{2D}(E) = \sum_i \frac{4\pi m^*}{h^2} \quad (32)$$

DOS dalam satu level tidak bergantung pada energi dan konstan. DOS umumnya tipe stepwise ditunjukkan dalam Gambar 54. Catatan langkah tingkatan kuantum itu sama dengan sebuah konduktivitas kuantum $G_0 = 2e^2/h$.

8.4.3. 1D-Kadaan untuk Kabel Kuantum

Nomor keadaan

$$G_{1D}(E) = \frac{P_{x \cdot L_x} L \sqrt{2m(E-E_i)}}{h} \quad (33)$$

Berat jenis satu keadaan

$$\chi_{1D}^i(E) = \frac{2}{L} \frac{dG_{1D}(E)}{dE} = \frac{2}{h\sqrt{(E-E_i)}} \quad (34)$$

DOS sebagai jumlah semua tingkatan

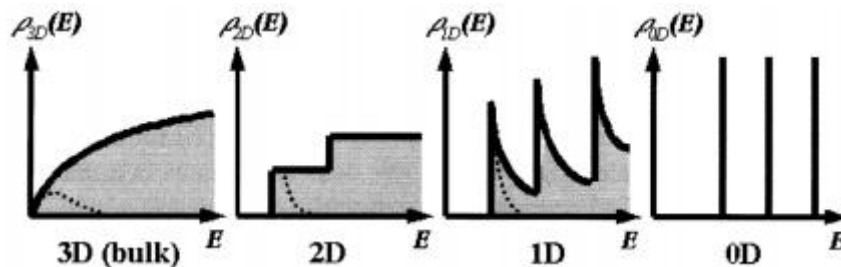
$$\chi_{1D}(E) = \sum_i \frac{2}{h\sqrt{E-E_i}} \quad (35)$$

DOS tidak bergantung pada massa elektron dan mempunyai -1/2-kekuatan ketergantungan ditunjukkan pada Gambar 54.

8.4.4. 0D-Kadaan untuk Kuantum Dot

DOS memiliki semacam fungsi delta.

$$\chi_{0D}(E) \approx \frac{dG}{dE} = \delta(E) \quad (36)$$



Gambar 54. Secara khusus membedakan ion kerapatan elektron dari keadaan untuk sistem dengan dimensi yang berbeda.

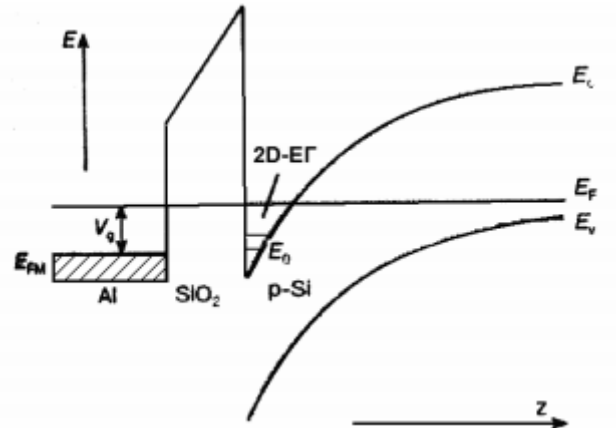
Kesimpulan: DOS untuk 3D, 2D, 1D, dan 0D ketergantungan umum \sqrt{E} , $\text{stepwise}_{E_i=\text{const}}$, $(E-E_i)^{-1/2}$, dan $\delta(E-E_i)$ masing-masing.

Hubungan ini mengizinkan kita untuk memprediksikan DOS menggunakan struktur-nano atau sebaliknya, untuk memprediksikan dimensi dari struktur-nano yang tidak diketahui dengan eksperimen spectrum-DOS yang diketahui.

8.5. 2D-Elektronik Gas (2D-EG) Struktur dalam metal-oxide-semiconductor (MOS)

Dalam kasus 2D DOS adalah konstan dan tidak bergantung pada energi. Ini sangat penting karena menyederhanakan masalah perancangan alat.

Dua dimensi elektron gas 2D-EG terbentuk saat elektron bergerak dibatasi dalam satu dimensi dan elektron bergerak dalam bidang sejenis logam 2D atau lapisan semikonduktor. Jika lebarnya tetap maka tingkat energinya juga tetap. Untuk mengatur sifat 2D-EG dirancang struktur khusus MOS, contohnya ditunjukkan pada Gambar 55.



Gambar 55. Skema dari struktur MOS tipe Al-SiO₂-p-Si dengan 2D-EG pada batas SiO₂/p-Si. Struktur MOS terdiri dari lapisan metal (Al), dielektrik oksida (SiO₂) dan lapisan semikonduktor p-Si. Logam memainkan tugas gerbang membentuk medan listrik dan berpotensi positif $V_c(z)$ dalam lapisan semikonduktor memainkan tugas potensial baik untuk elektron. Oleh karena itu elektron dalam p-Si ditekan oleh potensial ke batas SiO₂ / p-Si yang membentuk lapisan tipis (~5nm) gas elektron 2D. Energinya dikuantisasi membentuk tingkat kuantum dan pita. Memvariasikan potensial di satu gerbang dapat mengendalikan kedalaman sumur potensial, pita energi terkait, DOS dari 2D-EG dan konsentrasi elektron ($\sim 10^{11} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$).

Kesimpulannya: MOS adalah metal-oksida-semikonduktor struktur dimana gas elektron 2D dapat dibentuk dengan menerapkan tegangan gerbang.

9. FULLERENES

9.1. Sejarah Penemuan Fulleren dan Penghargaan Nobel

Backminsterfulleren, molekul C_{60} , terdiri dari 60 atom karbon bola ditampilkan di Gambar 56.3. Untuk penemuannya, penghargaan Nobel dalam bidang kimia pada tahun 1996 dianugerahi terlepas dari kelompok atom dan molekul yang dikenal bertahun-tahun yang lalu. Kenapa begitu? Karena buckyball C_{60} menjadi prototipe dan memberi dorongan untuk sintesis keluarga besar karbon C_n ($n = 20-1000$, dan lebih) dan kelompok noncarbon, yang disebut fullerenes. Sebenarnya ini adalah modifikasi allotropik karbon, salah satu yang keempat, foto di Gambar 56.3.

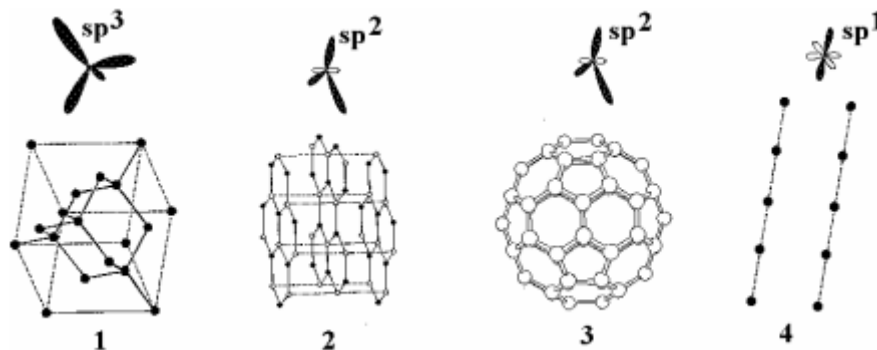
Sejarah penemuannya sangat iluminatif. Angka geometris tipe C_{60} , icosahedron, bahkan diketahui oleh Leonardo deVince (1500) dan mungkin Archimedes. Pada tahun 1970 Osawa telah mengemukakan gagasan kemungkinan keberadaannya di alam. Pada tahun 1973 Bokhara dan Galpern telah menghitung molekul ini dengan metode semiempiris Huckel kimia kuantum yang menunjukkan kemungkinan kestabilannya pada kenyataan. Sejak saat itu pencariannya telah dimulai. Pada tahun 1984 Caldor pertama kali mengamati garis spektrum massa dengan massa 720 unit atom yang terkait dengan kelompok C_{60} dalam produk karbon ablasi laser. Pada tahun 1985 Kroto dan Smalley telah mengulangi eksperimen ini. Pada tahun 1990 Kratschmer dan Huffman pertama kali menggunakan teknik pelepasan busur telah mensintesis C_{60} dalam jumlah gram yang cukup untuk pemeriksaan eksperimental. Mereka melarutkan jelaga yang diperoleh di tholuol dan setelah penguapan diperoleh kristal merah kecil yang spektrum EPR diukur pada saat pertama. Ini adalah terobosan dalam penelitian. Pada tahun 1990, Kroto sebagai anggota dewan jurnal Nature dan reviewer dari makalah Kratschmer dan Huffman telah mempercayakan untuk mereproduksi eksperimen ini ke O'Brian pasca sarjana yang berhasil dilakukan dan dipublikasikan pada tahun 1991. Selanjutnya dalam beberapa pasangan dengan Cerl mereka telah menyelesaikan Struktur kristal merah, itu adalah C_{60} icosahedral. Pada tahun 1985 Kornilov secara teoritis dibuktikan dan diprediksi kemungkinan adanya nanotube karbon yang digulung dari lembaran grafit karbon. Pada tahun 1991 Iijima telah mensintesisnya dengan teknik pelepasan busur. Sejak saat itu, penelitian intensif cluster karbon, fullerenes dan nanotube telah dipicu. Pada tahun 1996 Kroto, Cerl, dan Smalley telah menjadi Pemenang Nobel Penemuan bentuk baru karbon. Tapi mengapa demikian, di antara 11 ilmuwan yang disebutkan di atas? Perlu dicatat bahwa prosedur keputusan Komite Nobel didasarkan pada pendapat ilmuwan terkenal di dunia sehingga sangat sempurna. Tampaknya mereka lebih cerdas dan lebih gesit pada tahap akhir - mereka secara tepat waktu menyusun kembali eksperimen kunci yang terkait dengan analisis teoritis mengenai masalah ini, telah mempresentasikan dan mengiklankan hasil dengan terampil di konferensi, memberi kesan ketidaksetaraan dan berspekulasi mengenai potensi mereka. Sifat unik dan bentuk geometris yang bagus. Dengan cara ini, mereka telah sangat dipengaruhi baik berdasarkan pendapat ahli dan orang-orang keputusan maupun perkembangan kawasan penelitian ini secara keseluruhan. Sebenarnya mereka telah merebut kemenangan berkat manajemen yang cakap.

Hal ini tertarik untuk mempertimbangkan kembali peta jalan fullerene dalam sains setelah 10 tahun. Ternyata sangat perspektif sehingga keputusan Komite Nobel untuk membuat bentuk karbon baru sangat nubuat dan bijak. Namun perkiraan pemenang ternyata dilebih-lebihkan dan berspekulasi karena C_{60} ternyata menjadi "gelembung sabun" karena tidak ada bahan yang benar-benar dengan sifat unik yang tercipta di dasar bola buck. Pelajaran penting berikut dari sejarah

ini, yaitu untuk mendapatkan harga itu tidak cukup untuk membuat karya ilmiah yang cemerlang namun diminta untuk mewakilinya dengan terampil di tingkat dunia.

9.2. Bentuk Allotropik dari Karbon

Karbon menempati urutan keenam dalam Tabel Periodik yang memiliki konfigurasi $1s^2 2s^2 2p^2$ dalam keadaan dasar. Dahulu Dmitry Mendeleev, penemuan periodik rendah, ditekankan bahwa "... di salah satu elemen alam, sebuah kemampuan diamati untuk komplikasi seperti pada karbon ...". Dibandingkan dengan unsur lain, karbon dapat menciptakan berbagai jenis ikatan kimia karena kemampuan elektronnya untuk transit antara keadaan s dan p, disebut sebagai hibridisasi orbital. Hasilnya, karbon dapat menciptakan ikatan silang kovalen tunggal, double, atau triple kovalen seperti pada kesetaraan etana C_2H_6 , ethylene C_2H_4 dan asetilena C_2H_2 . Dalam ketergantungan jenis ikatan ini, modifikasi allotropik karbon yang berbeda berasal, yaitu alotrop dari struktur kristal yang berbeda namun sama dalam kandungan kimia (Gambar 56). Struktur yang berbeda menentukan sifat yang berbeda. Empat elektron valensi mampu menciptakan tiga konfigurasi sp^1 , sp^2 , dan sp^3 , yang mengarah pada pembentukan struktur garis, plane, dan bulk yang beragam, dengan koordinasi 2, 3, 4 dan 180° , 120° dan $109,47^\circ$ antar ikatan masing-masing sudut (Gambar 56). Di antara mereka perlu dicatat bahwa: 1) berlian kubik dan heksagonal longsor dengan ikatan sp^3 , bahan super keras dan super tinggi di alam, 2) grafit heksagonal dan rhombohedra, politypes, fullerenes dan nanotube dengan ikatan sp^2 , dan 3) Karbon amorphous, jelaga, karaben dengan ikatan sp^1 .



Gambar 56. Struktur utama dari modifikasi alltropik karbon:

1. 3D kubik berlian heksagonal longsor dengan ikatan sp^3 .
2. 2D lapisan heksagonal grafit dengan ikatan sp^2 .
3. 1D nanotube dan 0D fullerene seperti C_{60} dengan ikatan sp^2 .
4. Karbon yang tidak berbentuk

Di atas ditunjukkan orbital kimia yang terkait.

Kisi berlian memiliki simetri $Fd3m$ atau O_h^7 dan parameter kisi $a = 0,3567$ nm berasal dan menentukan sifat rekam berlian, yaitu, kekerasannya ca. 100 GPa, modulus bulk ca. 1000 GPa, suhu Debay $\theta_D = 1860$ K, densitas $\rho = 3,515$ g / cm^3 . Jumlah senyawa semikonduktor terkait di sudut kanan atas Tabel Periodik juga memiliki berlian yang sama seperti struktur sfalerit, seperti senyawa IV-IV, misalnya SiC, senyawa III-V, misalnya BN, GaAs, dan II Senyawa -VI, misalnya InP, ZnO. Semuanya memiliki kisi siferit (zinc-blend) (analog intan) atau kisi wurtsite (analog lonsdelite), di mana atom dengan jenis yang berbeda saling bergantian. Senyawa ini

menggabungkan kekerasan berlian dengan karakteristik elektronik semikonduktor, yang menentukan luas aplikasi mereka di mikroelektronika.

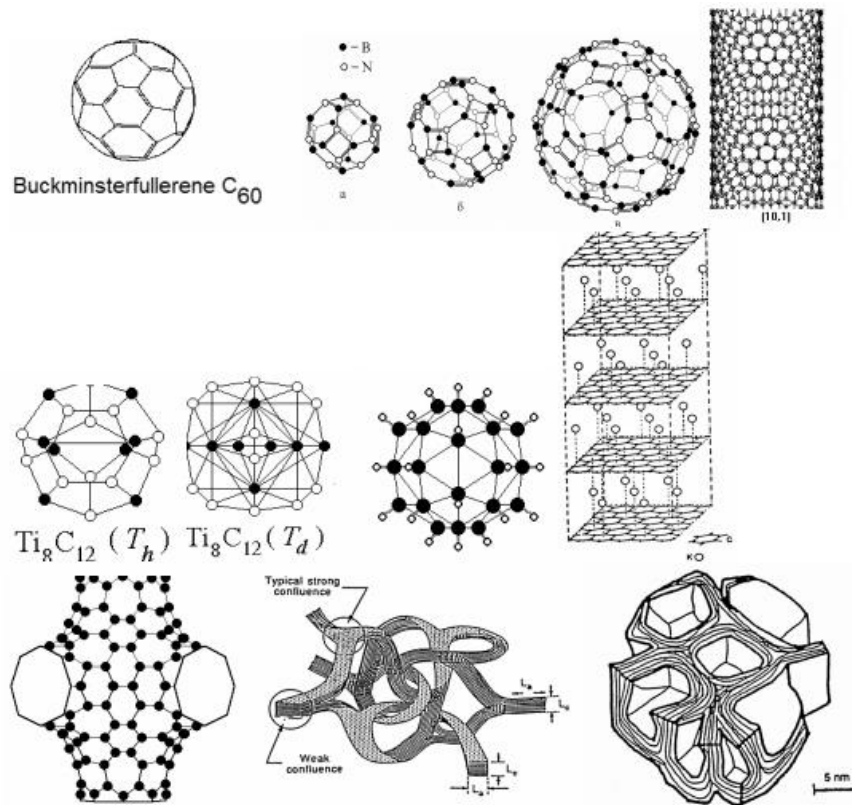
Grafit terdiri dari lapisan heksagonal dari jenis serabut (graphene), yang dapat dikemas dalam urutan yang berbeda, seperti ABAB, di mana atom satu lapisan A ditempatkan di atas lubang lapisan lain B. Ikatan kovalen yang kuat bertindak dalam lapisan pada lapisan tersebut, sementara ikatan van-der-Waals yang lemah bertindak di antara lapisan, yang bertanggung jawab atas sifat anisotropika grafit. Dalam grafit turbostratikal lapisan digeser semauanya yang saling berhubung satu sama lain dan dikemas secara acak. Grafit memiliki penampang besar hamburan neutron dan karenanya digunakan sebagai penengah neutron dalam reaktor nuklir. Sifat berlian dan grafit disajikan pada tabel 6.

Tabel 6. Sifat fisik dari berlian dan grafit.

Property	Graphite	Diamond	
Lattice structure	Hexagonal	Cubic	
Space group	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	$Fd\bar{3}m (O_h^7)$	
Lattice parameter (T=300K), nm	0.2462 0.6708	0.3567	
Atomic density (C atom/cm ³)	1.14 · 10 ²³		
Specific density (g/cm ³)	2.26	3.515	
Heat capacity (kal/g K)	0.17	0.12	
Heat conductivity (W/cm K)	30 0.06	~25	
Cohesice energy (eV/C atom)	7.4	7.2	
Debay temperature (K)	2500 950	1860	
Bulk modulus (GPa)	286	42.2	
Elastic (Young) modulus (GPa)	1060 36.5	107.6	
Compressibility (cm ³ /dyn)	2.98 · 10 ⁻¹² 10 ⁵	~2.63	2.26 · 10 ⁻¹³
Hardness in Moos scale	0.5 9	10	
Band gap (eV)	-0.04	5.47	
Carriers density (10 ¹⁸ /cm ³ , at T=4K)	5	0	
Electron mobility (cm ² /V sek)	20000 100	1800	
Hole mobility (cm ² /V sec)	15000 90	1500	
Specific resistivity (Ohm cm)	50 · 10 ⁻⁶	1	~10 ²⁰
Dielectric constant (low frequencies)	3.0 5.0	5.58	
Dielectric breakdown strength (V/cm)	0	10 ⁷	
Magnetic permittivity (10 ⁻⁶ cm ³ /g)	-0.5 -21	-	
Refractive index in visible range	-	2.4	
Melting temperature (K)	4450	4500	
Thermal expansion coefficient (1/K)	-10 ⁻⁶ 29 · 10 ⁻⁶	~10 ⁻⁶	
Sound velocity (cm/sek)	~2.6310 ⁵ ~10 ⁵	~1.96 10 ⁵	
Highest Raman mode (cm ⁻¹)	1582	-	1332

Beberapa bentuk karbon lain ditunjukkan dalam Gambar 5/ menunjukkan keragamannya yang besar pada tingkat atom, mikro, mezo, dan makro menghasilkan beragam sifat. Oleh karena itu kelimpahan bahan berbasis karbon modern telah dikembangkan dari bantalan, instrumental, nuklir, ketahanan termal, perhiasan, polimer, karet, dan lain-lain, tujuan.

Kelimpahan bentuk karbon ini tidak selesai. Adanya karbon lainnya alotrop dan polimorfisme BN dikenal dalam literatur, seperti karabin, chaoite, karbon metalik, dan lain-lain. Alotrop ini disintesis dan ditemukan di meteorit namun strukturnya belum terselesaikan. Penemuan fullerene dan nanotube memberikan dorongan untuk pencarian baru alotrop karbon yang tidak konvensional, polimorfisme BN dan modifikasi baru lainnya. Ini adalah bidang yang luas untuk penelitian dan penemuan lanjutan.



Gambar 57. Beberapa bentuk karbon terstruktur nano dan analognya: boron-nitrida analog fullerenes, fulboren B₁₂N₁₂, B₂₄N₂₄, B₆₀N₆₀; Nanotube kiral (10,1); Metalocarben Ti₈C₁₂, sangkar karbon yang diolah dengan titanium; Borane B₃₂H₃₂, cluster boron terhidrogenasi; Grafit yang didoping kalium; Schwartson, fullerene dengan kelengkungan negatif; Jaringan acak pita karbon; pembungkus bawang, fullerenes berlapis-lapis.

9.3. Fullerenes - Kurung karbon tertutup yang konsisten dengan 5 dan 6 suku cincin

Hubungan Euler menggambarkan geometri polyhedron:

$$f+v=l+2 \tag{37}$$

dimana f adalah sejumlah wajah, l adalah sejumlah tepiannya, v adalah sejumlah simpul.

Dalam atlas fullerene ada ribuan fullerene yang didefinisikan sebagai sangkar karbon tertutup yang konsisten hanya terdiri dari 5 anggota (pentagons) dan cincin beranggota 6 (segi enam). Untuk setiap fullerene terdiri dari p pentagonal dan h heksagonal wajah sejumlah wajah adalah $f=p+h$. Mari kita hitung jumlah total sisi, hitung bahwa satu pentagon memiliki 5 sisi, satu segi enam memiliki 6 sisi, sedangkan satu sisi memiliki dua sisi $l=(5p+6h)/2$. Juga mari kita hitung jumlah simpul total, hitung bahwa satu simpul termasuk tiga sisi, $v = (5p + 6h) / 3$. Dengan mensubstitusikan nilai-nilai ini dalam relasi Euler yang kita dapatkan:

$$p+h + (5p+6h)/3 = (5p+6h)/2 + 2 \tag{38}$$

Jumlah segi enam di sini dibatalkan sehingga kita memiliki $p = 12$. Ini berarti bahwa di semua fullerene sejumlah wajah pentagon sama atau habis dibagi 12, sementara sejumlah segi enam mungkin tidak beraturan. Bila $h = 0$ yang diperoleh $f = 12$, $l = 30$, $v = 20$ sebagai dodecahedron C_{20} , sedangkan pada $h = 20$ kita memperoleh $f = 32$, $l = 90$, $v = 60$, icosahedron, atau buckminsterfullerene C_{60} .

Fullerene C_{20} terdiri dari 12 pentagon hanya sebagai sangkar terendah kelompok fullerene $C_{12}Ti_8$ ditemukan pada tahun 1992 dan ditunjukkan pada Gambar 57 menunjukkan substitusi fullerenes tipe Me_8C_{12} , yang dikenal sebagai metallocarbohedrenes atau metcarbs, di mana atom logam $Me = Zr, Hf, V, Cr, Mo, Fe$ menggantikan atom karbon.

Molekul buckyball C_{60} memiliki karakteristik sebagai berikut:

Rata-rata panjang ikatan C-C: 0.144 nm (0.146 nm dalam pentagons dan 0.140 nm dalam segi enam). Diameter rata-rata 0,71 nm, diameter bola luar 1,034 nm. Energi pengikat per atom adalah 7,40 eV / atom, lebih rendah pada 0,7 eV / atom daripada grafit. Energi kohesif adalah 1,4 eV / atom. Potensi ionisasi pertama adalah 7.58 eV. Tepi absorpsi optik adalah 1,65 eV.

9.4. Fullerites – Kristal Fullerenes

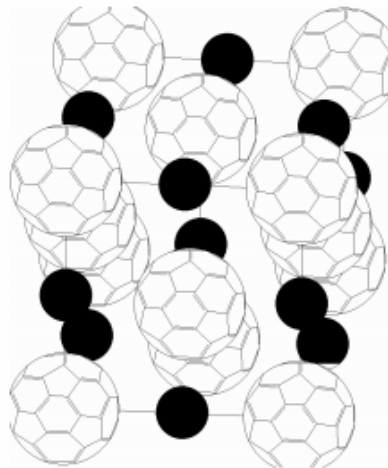
Fullerenes dapat dihubungkan bersama oleh ikatan van-der-Waals lemah yang membentuk kristal molekuler. C_{60} -fullerite dalam kondisi normal memiliki kisi-kubik berpusat-pusat FCC- C_{60} , setiap molekul di mana berputar satu sama lain secara acak. Di bawah penurunan suhu sampai 260 K rotasi dibekukan sementara fase fcc berubah menjadi kisi kubik sederhana SC- C_{60} .

FCC- C_{60} memiliki karakteristik sebagai berikut: Parameter kisi $a = 1,474$ nm. Panjang antara molekul C_{60} - C_{60} adalah 10.02 nm. Energi kohesif adalah 1,6 eV / atom. Densitas adalah $\rho = 1,72$ g / cm³. Modulus muda adalah $Y = 15,9$ GPa. Suhu leleh $T_{melt} = 1180$ C Konstanta dielektrik statis adalah $\epsilon = 4-4.2$. Daya serap optik adalah 1,7 eV. Ini adalah semikonduktor lembut dengan celah pita $\Delta E_g = 1,5-1,7$ eV.

Perhatikan bahwa meskipun modulus bulk tinggi kekerasan fullerite sangat kecil sehingga *tidak elektronik atau sifat unik optik tidak ditandai*. Biasanya kristal molekuler konvensional karena sifat mitosnya adalah kepalsuan.

9.5. Fullerides – didoping fullerites

Kisi fullerites mengandung lubang tetrahedral intermolekuler atau oktahedral lebih besar daripada kisi logam konvensional. Oleh karena itu mereka mungkin sangat mudah didoping, misalnya dengan alkali K, Rb, Li, Na atom. Senyawa fullerites dengan logam diberi nama fullerides (Gambar 58). Doping adalah metode yang efektif untuk mengubah sifat sehingga sintesis fulleride adalah perspektif untuk mendapatkan bahan yang tidak biasa. Sebagai contoh, alkali fulleride $RbCs_2C_{60}$ ditemukan sebagai superkonduktor dengan suhu kritis $T_c = 117$ K.



Gambar 58. Fulleride dengan kisi fcc yang diolah dengan atom logam.

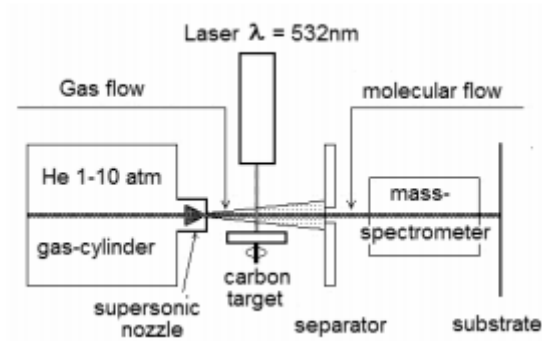
Di bawah pemanasan, penekanan, iradiasi, molekul fullerene dapat dikopolimerisasi dengan yang lain, yaitu ikatan antar molekul kimia yang kuat dapat dibuat. Namun karena simetri 5 ordo icosahedral, fullerenes tidak bisa menutup semua bungkusan ruang dan tidak dapat membuat fcc tertutup, bcc atau kisi lainnya. Oleh karena itu dari sudut pandang kimia kristal, fullerene adalah molekul yang mengalami deformasi. Semua polimerisasi dapat terbentuk adalah rantai polimer fullerene.

Seperti polimer supramolekul ditunjukkan untuk dibuat oleh eksitasi cahaya (Photopolymerization), di bawah suhu tinggi, tekanan, sinar elektron, et.al. Antara fullerenes, waktu ikatan kimia 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, dan 6- dapat dibuat. Struktur rantai polimer semacam itu diketahui berbeda bergantung pada ikatan puncak, tepi atau permukaan ikatan, misalnya X-X-X adalah monopolimer, X-Y-X-Y-X-Y adalah kopolimer, XXX-VVV-XXX-VVV adalah kopolimer penghambat. Polimer rantai tersebut disarankan untuk membuat cabang, pohon, dan struktur rangka lainnya, yang dapat digunakan di industri ban.

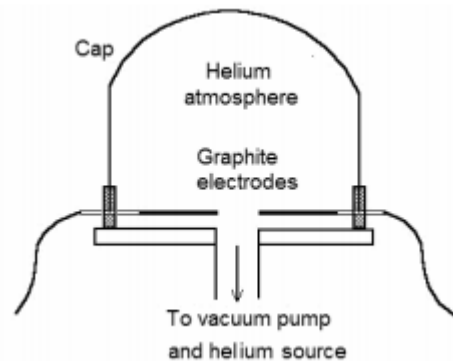
Kimia fullerene, fullerites, fullerides dan polimernya memiliki perspektif yang hebat karena sifatnya dapat dimodifikasi secara luas oleh fungsi ini.

9. 6. Sintesis Fullerenes

Teknik pertama untuk sintesis fullerene yang diusulkan pada tahun 1984 oleh R. Smalley adalah metode ablasi laser (penguapan) (gambar 59) dengan mean buckyball C_{60} diperoleh dan diamati pada saat pertama. Pada tahun 1990 Kratschmer dan Huffman telah mengusulkan metode pelepasan busur (gambar 60) dengan mean bubuk fullerene yang terkandung disintesis dalam jumlah gram yang cukup untuk penelitian eksperimental.



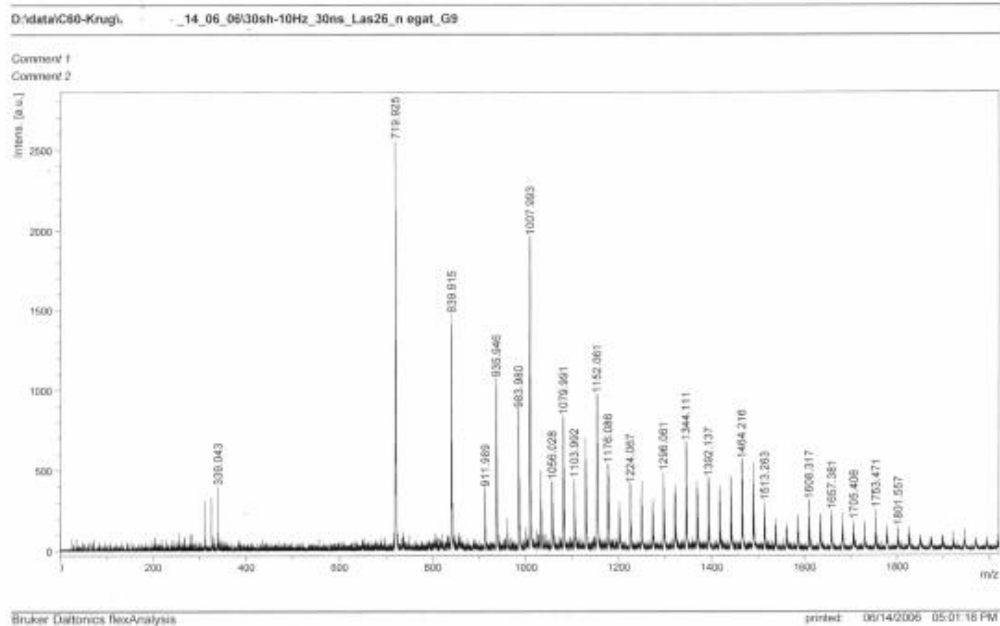
Gambar 59. Set-up peralatan ablasi laser R.Smalley untuk sintesis fullerene.



Gambar 60. Set-up peralatan pelepas busur Kratschmer dan Huffman untuk sintesis fullerene.

Di bawah tindakan iradiasi laser daya (gambar 59) atau pelepasan busur (gambar 60) sublimasi atau ablasi grafit target atau grafit elektroda terjadi selama karbon diuapkan dalam jenis atom, dimmer C_2 , cincin benzil C_6 , curullen C_{12} Dan kelompok lainnya C_n , $n = 1-100$. Produk ini dialiri gas inert ke substrat yang didinginkan. Dalam penerbangan spektrum massa diukur. Endapan (jelaga) pada substrat mengandung campuran fullerenes, bawang, nanotube, dan kelompok lain yang bergantung pada parameter teknologi. Tampak pada Gambar. 61 adalah contoh spektrum massa produk yang diperoleh dengan teknik arc-discharge yang dimodifikasi yang menunjukkan puncak yang terkait dengan C_{24} , C_{28} , C_{60} , C_{70} , dan rangkaian C_{76+2n} , $n = 0-40$ kelompok.

Untuk penguapan target grafit, peralatan yang berbeda dapat digunakan, seperti plasmotron, balok ion, tungku surya, dan lain-lain.



Gambar 61. Massa spektrum fullerenes diperoleh dengan teknik arc-discharge yang dimodifikasi di IPMS NASU, Kiev. Puncak paling intensif dengan 820 a.u. Berkaitan dengan cluster 820: 12 = 60 atom karbon, yaitu buckyball C₆₀.

Untuk ekstraksi bahan kimia dari campuran fullerene, endapan yang diperoleh dipecahkan dalam toluol, etanol, atau pelarut lainnya yang selanjutnya diuapkan dengan memberikan kristal merah fullerites di bagian bawahnya. Perhatikan bahwa untuk setiap jenis fullerene diperlukan pelarut khusus.

Teknik ekstraksi fisik seperti sentrifugasi atau kromatografi juga digunakan. Pada kolom kromatografi penataan ulang kelompok yang berbeda tinggi sesuai dengan beratnya. Kemudian fraksi yang berbeda, khususnya fullerene, diekstraksi dari ketinggian kolom yang berbeda.

9. 7. Sifat Spektral C₆₀

Optik harus tahu bahwa spektroskopi Raman adalah metode yang paling sederhana dan informatif untuk mempelajari spektrum getaran molekul. Eksitasi cahaya terjadi pada beberapa frekuensi ν , sementara hamburan terjadi pada frekuensi efek merah $\omega - \omega_i$, atau frekuensi anti-efek ungu $\omega + \omega_i$, di mana ω_i adalah frekuensi alami getaran molekul. Molekul C₆₀ memiliki 46 frekuensi alami. Tidak sesuai dengan teori kelompok, dekomposisi kelompok simetri glukosa icosahedral pada representasi yang dapat diremehkan memberikan jenis getaran berikut.

$$\Gamma_{C60} = 2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u \quad (39)$$

Dimana g adalah genap, u adalah osilasi ganjil, titik bilangan pada urutan degenerasi. Diantaranya ada 10 mode aktif raman (2A_g + 8H_g) dan 4 infra merah aktif (4T_{1u}), sedangkan sisanya adalah mode diam optik. Di antara mode aktif, seseorang dapat menekankan tiga mode yang paling aneh, yaitu mode pernapasan A_{g1}, mode radial $\omega = 492 \text{ cm}^{-1}$, mode sejajar tangensial A_{g2} $\omega = 1469 \text{ cm}^{-1}$ dimana pentagons dikompres dan direntangkan secara periodik, dan elips H_{g1} Mode squash $\omega = 273 \text{ cm}^{-1}$, di mana atom di lokasi berlawanan diameter bergetar dalam antiphase.

Cara terakhir milik galeri yang disebut mode bisikan. Nama ini berasal dari akustik arsitektur, dimana suara tersebut disebarkan dalam barisan tiang atau kubah pada frekuensi resonansi khusus dengan atenuasi rendah. Yang terakhir berasal dari gangguan gelombang cincin

yang disebarkan dalam arah yang berlawanan, di mana bilangan bulat setengah gelombang terus berada di dalam panjang cincin, $\pi d = n\lambda/2$. Dalam fullerenes dan nanotube gelombang panjang mode bisikan ini ditentukan oleh panjang ikatan, $\lambda/2 = a_{cc}$. Pada $n = 2$ kita memiliki mode squash elips.

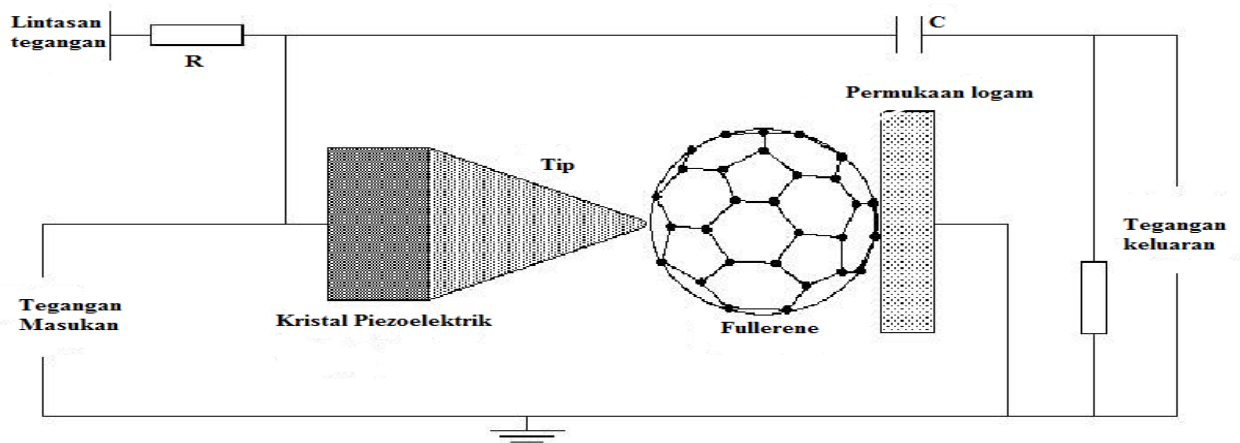
Eksitasi pada kisaran ultraviolet dapat berakibat tidak hanya pada osilasi tapi juga untuk menghancurkan fullerene. Sebenarnya dalam kasus gas XeCl-laser dengan $\lambda = 308$ nm, energi kuantum adalah $E = hc/\lambda = 4,1$ eV, yang lebih kecil dari energi kohesif 7.4 eV, namun cukup untuk menghancurkan C_{60} pada penyerapan dua fonon.

9. 8. Aplikasi Fullerenes

Sampai hari penggunaan fullerenes masuk ke tahap awal aplikasi industri. Ribuan paten telah terdaftar di Amerika Serikat, Eropa, Jepang, dkk. Pada bahan, metode, dan alat fullerene.

Dalam optik, fullerenes diusulkan untuk digunakan untuk pencitraan elektrofotografik, filter optik, sensibilizator fotopolimer, bahan optik nonlinier. Dalam bidang elektronik fullerene digunakan sebagai lokomotif pelangsir molekul, dioda, transistor, resistor untuk litografi, komponen sel surya, perekam magnet-optik, perangkat photoelektronik. Di bidang militer fullerene digunakan sebagai pelapis optik dan penyerapan microwave untuk mencegah pesawat terbang dan rudal dari deteksi radar.

contoh adalah penguat fullerene ditunjukkan pada gambar. 62. Tegangan diterapkan ~ 20 mV piezokristal yang dikeluarkan, ujung digeser pada ~ 1 Angstrom, fullerene yang diperkecil sekitar $\sim 15\%$, ketahanan berkurang, sedangkan tegangan output dalam sirkuit eksternal meningkat ca ~ 100 mV, i.e. ditingkatkan di ~ 5 kali pada hasil.

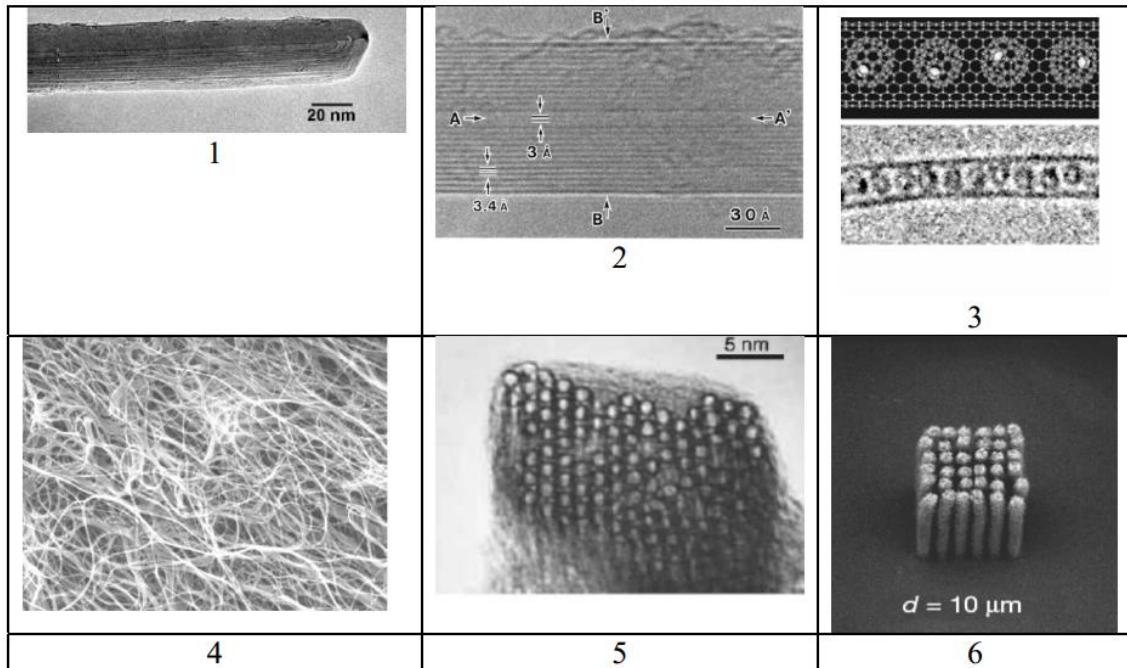


Gambar. 62. Susunan dari nanoamplifier pada dasar fullerene, dikembangkan di laboratorium Zurich IBM.

Pada awalnya banyak aplikasi yang mengumumkan tidak berhasil menerapkan secara khusus. Pelumas fullerene berubah menjadi sangat mahal, ase superkonduktor dan aditif untuk dos bahan bakar rudal tidak memberikan keuntungan pokok atas bahan konvensional. secara prespektif, Aplikasi fullerene muncul pada bidang kimia analitik dan fungsional fullerene dengan pengaplikasiannya pada bidang biologi, kedokteran, dan nanobioteknologi.

10. Karbon Nanotube (C-NT)

Nanotube (NT) diakui sekarang sebagai salah satu dasar untuk nanoelektronik di masa depan. Nanotube adalah silinder kuantum 1D nanoskopik dengan diameter sekitar mikro/makro-skopik dengan panjang sehingga mereka makrocristal kuantum memiliki potensi sifat unik. Gambar karbon nanotube (CNT) dan susunannya ditunjukkan pada gambar. 63.



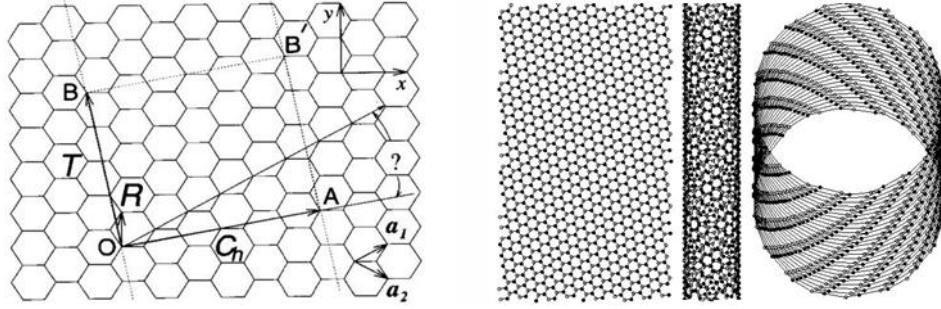
Gambar. 63. Nanotube karbon: 1 - akhir NT; 2 - tinggi resolusi ditransmisikan oleh mikroskop elektron citra multi-berdinding NT menunjukkan 0.34 nm jarak interlayer seperti pada grafit (X. Zhao, et al Phys Rev Lett, 92, 12, 125.502 (2004)); 3 - skema nanotube dengan dimasukkan fullerene dan dikemas oleh gadolinium $Gd @ C_{60}$; 4 – susunan dari NT's (J.Liu, et al, Sains, V.280, 1253 (1998)); 5 - bundel, kabel NT's (A.Thess, et al Sains 273, 483 (1996)); 6 - pilar NT's (X. Wang, et al In: Ensiklopedia dari nanosains dan nanoteknologi, Ed HS Nalwa, Amer Sci Publ, v.1, 1-15 (2004)).

10.1. Struktur Geometri

Dari sudut geometris pandang NT adalah grafit yang digulung dalam bentuk silinder. geometri ini dapat dinyatakan dalam parameter graphene, grafit tunggal seperti lembaran BN (gbr. 64). Mari kita mempertimbangkan lembar heksagonal di sistem koordinat heksagonal dengan pusat di titik nol O dan dengan vektor satuan \hat{a}_1 dan \hat{a}_2 (Gbr. 64), di mana letak lembaran dapat dinyatakan dengan menggunakan dua bilangan bulat (n, m) disebut sebagai bilangan kiral, sehingga setiap posisi atom didefinisikan oleh vektor kiral:

$$\hat{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \quad (40)$$

di mana $n \geq m$ tanpa kehilangan sifat umum.



Gambar. 64. Skema lembaran graphene yang bergulung ke tabung nano. a_1 dan a_2 adalah vektor satuan dasar lembaran heksagonal; C_h adalah vektor kiral; T adalah vektor translasi; $OAB'B$ persegi panjang mendefinisikan unit sel dari NT ($n = 4, m = 2$) (kiri) dan $(6,1)$ (kanan).

Menggulung lembaran ini dengan cara seperti ketika posisi C_b (N,m) bertepatan dengan koordinat nol O memberikan nanotube berdinding tunggal (n,m) (SWNT).

Dua kasus tinggi-simetri khusus timbul, yaitu:

pada $n = m$ $C_{n,n}$ - NT konfigurasi lengan-kursi; di $m =$

0 $C_{n,0}$ - NT konfigurasi zig-zag;

Sisa dari jenis NTs (n,m) disebut sebagai NTs kiral.

Nanotube dapat dianggap sebagai 1D kristal dengan vektor translasi T paralel dengan sumbu NT. Unit sel NT ditentukan oleh dua vektor, dengan vektor kiral C_b dan translasi T

Diameter dari NT d ditentukan oleh modulus vektor

$C_h = \sqrt{3} a_{cc} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$, Yang merupakan panjang lingkaran

$$d = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3} a_{cc} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (41)$$

Dimana $a_{cc} = 0,1421$ nm adalah jarak antar karbon terdekat, yang hampir sama dengan jarak antar atom dalam lembaran grafit.

Jumlah atom dalam sel satuan dasar dari NT adalah

$$N = \frac{4(n^2 + m^2 + mn)}{g_R} \quad (42)$$

dimana g_R adalah pembagi paling umum dari dua bilangan bulat, $(2n + m)$ dan $(2m + n)$. Jumlah heksagonal pada sel satuan lebih rendah dua kali.

Modul vektor translasi T adalah

$$T = |T| = \frac{\sqrt{3}}{g_R} |C_h| \quad (43)$$

Sudut kristalnya adalah

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3} m}{2n + m}\right) \quad (44)$$

Dalam kasus konfigurasi lengan-kursi (n,n) kita memiliki: pembagi paling umum dari bilangan bulat (2n + n) dan (2n + n) adalah $g_R = 3n$. Nomor atom adalah $N = 2n$. Modulus dari vektor kiral adalah $C_n = 3a_{cc}n$. Diameter d adalah $3a_{cc}n/\pi$. Sudut kiral $\theta = 30^\circ$. Modulus vektor translasi adalah $T = \sqrt{3}a_{cc}$.

Pada kasus konfigurasi zig-zag (n,0) kita mempunyai: pembagi paling umum dari bilangan bulat (2n + 0) dan (n) adalah $g_R = n$. Nomor atom adalah $N = 2n$. Modulus dari vektor kiral adalah $C_n = \sqrt{3}a_{cc}n$. Diameter d = $\sqrt{3}a_{cc}n/\pi$. Sudut kiral $\theta = 0$. Modulus vektor translasi adalah $T = 3a_{cc}$.

10.2. Simetri

Simetri zig-zag (n,0) dan lengan kursi (n,n) NTs adalah sama dan tergantung pada ketidakrataan bilangan bulat n.

1. Dalam kasus n ganjil elemen simetri adalah:

1. Axis dari n-order simetri C_n .
2. Tegak lurus n sumbu $C_{2\perp}$.
3. Vertikal n bidang σ_d .

Oleh karena itu kelompok simetri dari kedua zig-zag dan lengan kursi nanotube dengan n ganjil adalah:

$$D_{nd} = D_n (C_n + nC_{2\perp}) + n\sigma_d$$

2. 1. Dalam kasus n genap elemen simetri adalah:

1. Sumbu simetri $D_{nd} = D_n (C_n + nC_{2\perp})$.
2. Pesawat horisontal σ_h .
3. Vertikal n bidang σ_v .

Oleh karena itu kelompok simetri dari kedua zig-zag dan lengan kursi nanotube dengan n genap adalah:

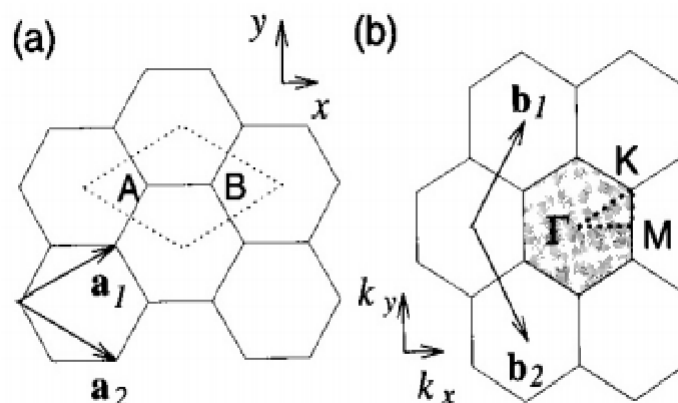
$$D_{nd} = D_n (C_n + nC_{2\perp}) + n\sigma_d + \sigma_h$$

Simetri nanotube kiral lebih rendah dan kelompok simetri mengandung sumbu sekrup.

10.3. Sel Satuan dan Zona Brillouin

Penyerapan optik dan spektrum Raman tergantung pada struktur pita elektronik nanotube. Untuk mempelajari dari mereka perlu untuk memperkenalkan ruang dan zona Brillouin timbal balik. Hanya setelah memperkenalkan konsep-konsep dasar kita akan mampu untuk mempertimbangkan dispersi setiap hukum $E(\vec{k})$ dan struktur pita.

Pertama-tama mari kita pertimbangkan sel satuan, kisi resiprokal dan zona Brillouin dari graphene, heksagonal lapisan tunggal dari grafit (gbr. 65)



Gambar. 65. Primitif sel satuan (belah ketupat) dan zona Brillouin (heksagonal bertanda) dari graphene. b_1, b_2 adalah vektor kisi resiprokal; Γ, K, M adalah poin simetri tertinggi di pusat, vertex dan tepi zona Brillouin masing-masing.

Unit vektor satuan dari graphene adalah:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_{cc}, \frac{a_{cc}}{2} \right), \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_{cc}, -\frac{a_{cc}}{2} \right)$$

Parameter dari nilai satuan adalah $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} a_{cc} = 0.246 \text{ nm}$.

Vektor resiprokal satu kisi adalah $\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3} a_{cc}}, \frac{2\pi}{a_{cc}} \right), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3} a_{cc}}, -\frac{2\pi}{a_{cc}} \right)$

Parameternya adalah $B = \frac{4\pi}{\sqrt{3} a}$

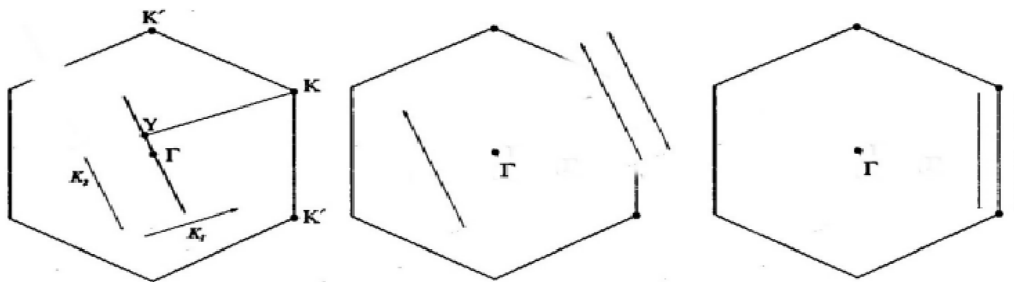
zona Brillouin didefinisikan sebagai unit sel primitif kisi resiprokal. Ini adalah segi enam untuk 2D heksagonal timbal balik kisi (gbr. 65). Beberapa poin simetri tinggi, yang Γ, K , dan M harus ditandai di sini, di mana hukum dispersi harus ditentukan.

Mari kita perhatikan nanotube. Ini adalah sel unit dalam ruang nyata yang ditentukan oleh vektor \mathbf{C}_n dan \mathbf{T} . Dalam ruang timbal balik unit sel zona Brillouin ditentukan oleh vektor \mathbf{K}_1 dan \mathbf{K}_2 normal ke vektor \mathbf{C}_n dan \mathbf{T} . Sesuai dengan teori kisi resiprokal $\mathbf{R}_i \mathbf{K}_j = 2\pi \delta_{ij}$, jadi untuk nanotube $\mathbf{C}_h \mathbf{K}_1 = 2\pi, \mathbf{C}_h \mathbf{K}_2 = 0, \mathbf{T} \mathbf{K}_1 = 0, \mathbf{T} \mathbf{K}_2 = 2\pi$

dimana $\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$.

dari kondisi ini kita bisa mengambil hubungan resiprokal vektor: $\mathbf{K}_1 = 1/N (-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2)$ adalah vektor melingkar, dimana $t_1 = \frac{2m+n}{g_R}, t_2 = \frac{2m-n}{g_R}, |\mathbf{K}_1| = \frac{2}{a}$, dan $\mathbf{K}_2 = (m \mathbf{b}_1 + n \mathbf{b}_2)$ adalah bagian vektor translasi satu, atau sumbu NTs.

Oleh karena itu zona Brillouin adalah bagian linear dari 1D kiral NT dari $|\mathbf{K}_2|$ pada panjang sekitar NT pada sumbu \mathbf{T} (gbr. 66). Nilai dari titik pada zona Brillouin untuk menentukan NT adalah ditentukan oleh bagian nilai $\frac{2\pi}{L}$. Dimana L adalah panjang NT. Nilai dari $\mu \mathbf{K}_1$ sama dengan $\mu = 0, 1, 2, \dots, N-1$.



Gambar. 66. zona Brillouin di jenis segmen 1D untuk kiral, zig-zag, dan nanotube lengan kursi berturut-turut.

10.4. Struktur Pita

10.4.1. Struktur Pita grafit

Struktur pita timbul dalam hasil struktur periodisitas bersama sumbu NT. Jika periodisitas diabaikan, ketika NT dianggap sebagai molekul, pita energi merosot di tingkat energi molekul. struktur pita predetermines spektrum optik dan Raman.

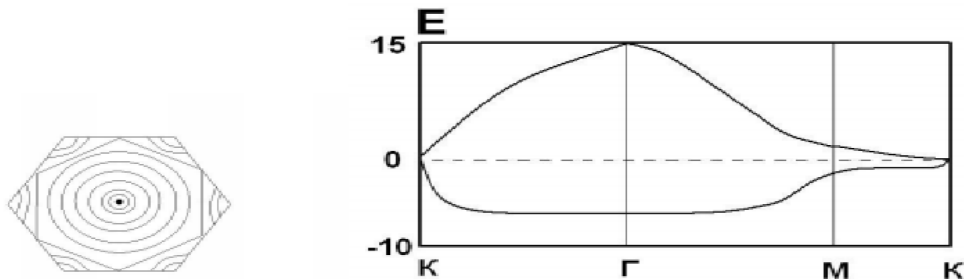
Mari kita mempertimbangkan struktur pita grafit ditunjukkan pada gambar. 67.

Dua kurva dispersi energi utama $E(k)$ menentukan struktur pita setelah solusi dari vektor eigen dalam pendekatan ketat mengikat adalah sebagai berikut:

$$E_{g2D}^{\pm}(\bar{k}) = \frac{E_{2p} \pm \gamma_0 \omega(k)}{1 \mp s \cdot \omega(k)} \approx (E_{2p} = 0) \pm \gamma_0 \omega(k) \quad (45)$$

dimana E_{2p} adalah energi dari 2p-orbital yang mengikat dua atom dalam grafit; $\gamma_0 = 2,9$ eV adalah elemen matriks Hamiltonian antara orbital tetangga terdekat p_z disebut integral tumpang tindih atom C-C, $s = 0,129$ eV adalah konstan;

$$\omega(k) \text{ adalah fungsi } \omega(k) = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{ak_x}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{2k_y a}{2}}$$



Gambar. 67. tingkat Izoenergetical peta di zona Brillouin heksagonal dan skema struktur pita grafit.

Di sekitar titik K zona Brillouin memiliki bentuk linear $\omega(k) \approx \frac{\sqrt{3}}{2} k a \gamma_0$, dan sebuah celah pita pada titik K adalah $E_{g2D}^{\pm} = \omega(k) = 0.04$ eV. Graphite sama dengan semi metal.

10.4.2. Struktur Pita C-NTs

Mari kita mempertimbangkan efek melingkar 2D-grafit ke 1D-nanotube. Integral tumpang tindih ditunjukkan dengan metode Coster-Slater untuk mengubah:

$$\gamma_0(d) = \gamma_0(\infty) \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{a_{cc}}{d} \right)^2 \right] \quad (46)$$

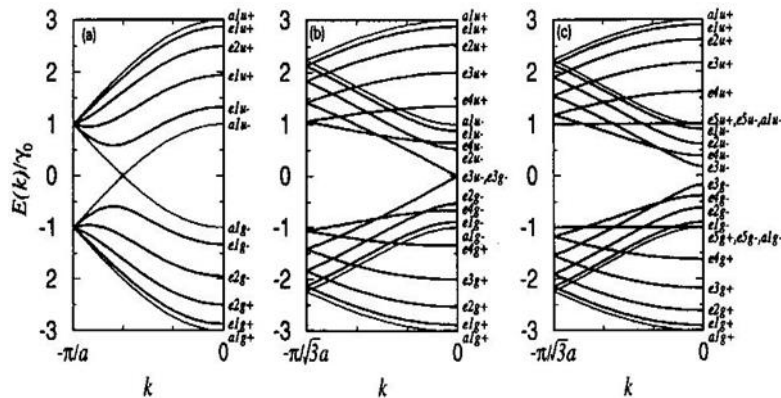
kurva dispersi untuk 1D-NT terhubung dengan kurva dispersi untuk grafit oleh hubungan zona lipat:

$$E_{\mu}(k) = E_{g2D} \left(\frac{K}{|K_2|} + \mu K_1 \right) \quad (47)$$

dimana $\mu = 0,1,2,\dots,N-1$, ketika K berada sekitar $-\pi/T < k < \pi/T$.

Struktur pita untuk C-NTs dihitung sebagai untuk setiap kristal dengan metode yang berbeda, yaitu penambahan gelombang pesawat (APW), penambahan gelombang silinder (ACW), kepadatan lokal pendekatan (LDA), dan lain-lain. Perlu ditekankan bahwa perhitungan struktur pita sangat luar biasa dan melelahkan dalam masalah komputasi. Kami menganggap hasil segera. Ditemukan bahwa struktur pita tergantung pada simetri, nomor kiral, dan jenis bahan

untuk kasus NTs noncarbon. Ditunjukkan pada gambar. 68 adalah hubungan dispersi dan struktur pita khas untuk C-NTs.



Gambar. 68. kurva dispersi dan struktur pita untuk nanotube karbon khas: a) lengan kursi logam (5,5); b) zig-zag semikonduktor (9,0) dengan n ganjil; c) zig-zag dielektrik (10,0) bahkan dengan n. kurva dispersi dari a dan e simetri yang berlanjut dan dua kali merosot secara berturut-turut.

Tingkat Fermi adalah $E_F = 0$.

Ditemukan hubungan umum berikut untuk C-NTs:

1. Struktur pita lengan kursi (n,n) NTs, seperti (5,5) NT di gbr. 68a, selalu ditemukan logam karena kurva dispersi selalu menyeberangi tingkat Fermi.

2. Struktur pita dari setiap NTs lainnya ditemukan logam atau semikonduktor dalam ketergantungan dari hubungan antara nomor kiral n dan m, yaitu:

$$n - m = \{3l \text{ (metal) dan } \neq 3 \text{ (semikonduktor)}\} \quad (48)$$

3. konduktivitas zig-zag (n,0) NTs ditemukan berbeda dalam ketergantungan n. Jika n habis dibagi 3, C-NT akan menjadi logam atau sempit-pita semikonduktor NTs, seperti untuk (9,0) NT di gbr. 68b. Jika n tidak banyak 3, C-NT menjadi menjadi dielektrik, seperti (10,0) NT di gbr. 68c.

Oleh karena itu peningkatan kecil dari diameter NTs mengarah ke perubahan drastis dalam struktur pita dan jenis konduktivitasnya. Sifat penting yang tidak bisa di dapat ini dengan mudah dapat digunakan dalam switch khusus dan transistor.

10.4.3. Keadaan Densitas Elektronik pada NT

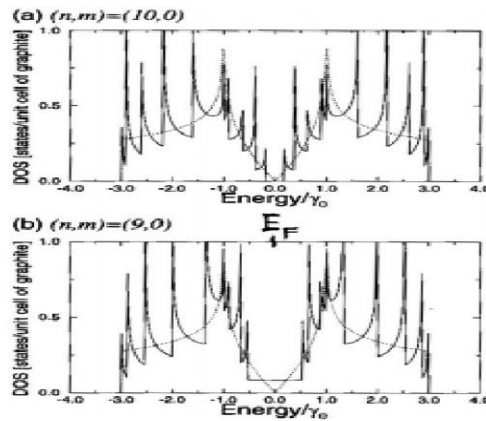
Fitur lain yang penting dari struktur elektronik adalah densitas keadaan elektronik (DOES). Ini dapat dihitung melalui integrasi lebih keadaan energi dalam setiap pita energi dan dengan penjumlahan dari negara atas semua band diduduki:

$$D(E) = \frac{2}{N} \sum_{\mu=1}^N \int \frac{1}{\left| \frac{dE_{\mu}(k)}{dk} \right|} \delta(E_{\mu}(k) - E) dE \quad (49)$$

Fitur penting dari DOES dilihat dari bentuk rumus ini, $D(E)$ mempunyai titik maksimum pada kueva spesial E_k yang datar dan aproksimaksi mendekati nol $\left| \frac{dE_{\mu}(k)}{dk} \right| \sim \sqrt{E - E_0}$.

Oleh karena itu DOES untuk CNTs memiliki pandangan yang khas ditunjukkan pada gambar. 69. pembeda utama dari grafit dipandang puncak DOES disebut singularitas dari van

Hove, yang penampang zona nanotube Brillouin (segmen) dengan kode khusus zona grafit Brillouin (heksagonal) untuk bertanggung jawab.



Gambar. 69. Kepadatan dasar (DOES) untuk sel tunggal zig zag NTs: a) semikonduktor (10,0) NT dengan n ganjil, dan b) logam (9,0) NT n genap dengan garis putus-putus yang DOES untuk graphene ditunjukkan menekankan struktur puncak 1D nanotube DOES.

Lokasi peak bisa ditentukan dengan skala energi sebagai

$$E(k) = E_{g2D}(k) = \sqrt{3}a_{cc}\gamma_0 k \quad (50)$$

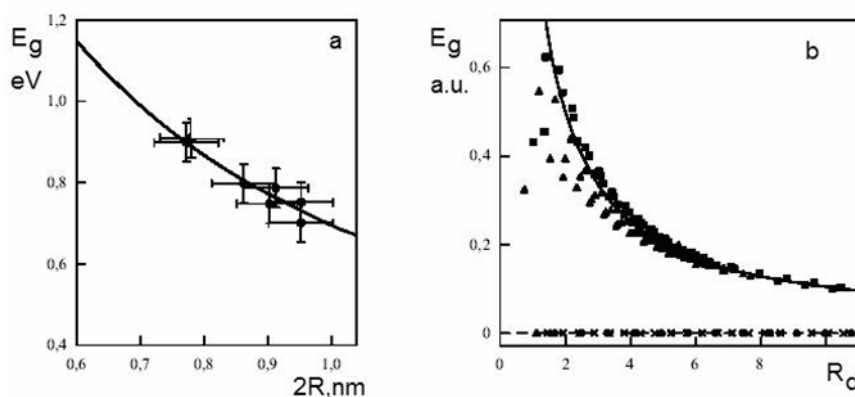
Untuk nanotube $k = |k_1|$, $\bar{k}_1 = \frac{\pi}{a(n^2+m^2+nm)}(\sqrt{3}(n+m), n-m)$

$$k_1 = \frac{\pi}{a(n^2+m^2+nm)} \sqrt{[\sqrt{3}(n+m)]^2 + (n-m)^2} = \frac{2\pi\sqrt{N}}{aN} = \frac{2\pi}{\sqrt{N}} = \frac{2}{d}, \text{ dimana } a = \sqrt{3}a_{cc}$$

Mengganti satu dapat memperoleh lokasi pertama DOES puncak yang menentukan lebar celah pita energi. Untuk logam dan NTs semikonduktor itu masing-masing sama dengan

$$E_1^M = \frac{6a_{cc}\gamma_0}{d}, E_1^H(d) = \frac{2a_{cc}\gamma_0}{d} \quad (51)$$

Lebar NT celah pita tergantung pada diameter dan memiliki jenis hiperbolik khas yang mendekati makna asimptotik untuk grafit bawah $d \rightarrow \infty$, yaitu, peningkatan celah pita ketika diameter penurunan sebagai $E_g \sim 1/d$ (gbr. 70).



Gambar. 70. Ketergantungan lebar celah pita pada NT relatif radius $R_d = R/a_0$ dihitung (a) dan diukur (b) untuk nanotube dengan kiralitas berbeda.

Untuk nanotube logam pada tingkat Fermi yang DOES per satuan panjang adalah:

$$N(E_F) = \frac{8}{\sqrt{3}\gamma_0 a \pi} \quad (52)$$

Hal ini diketahui bahwa transisi dari pita valensi ke pita konduksi dipengaruhi oleh:

- penyerapan foton, yang mode optik atau inframerah aktif;
- penyerapan fonon, yaitu mode resonansi Raman aktif.

transisi reversibel dari konduksi ke pita valensi diketahui menghasilkan:

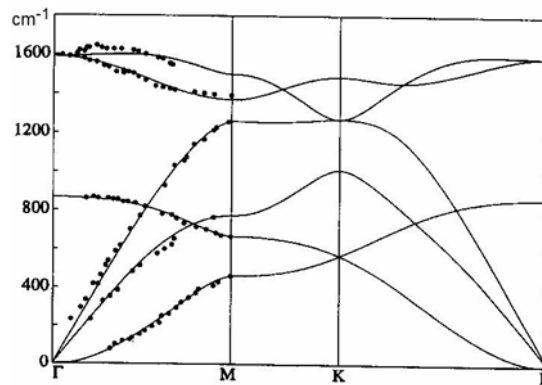
- foton hamburan memberikan spektrum pendaran optik atau inframerah;
- phonon hamburan memberikan spektrum Raman.

Oleh karena itu struktur elektronik menjadi menjadi jelas dalam spektrum optik eksperimen menunjukkan kesatuan antara:

- elektronik struktur $E(k)$ dengan DOES $N(E)$;
- penyerapan optik dan spektrum pendaran dengan penyerapan foton dan hamburan masing-masing;
- penyerapan resonansi Raman spektrum penyerapan phonon.

10.5. Phonon Spektrum

Ditunjukkan pada gambar. 71 adalah hubungan dispersi dan spektrum fonon untuk grafit.

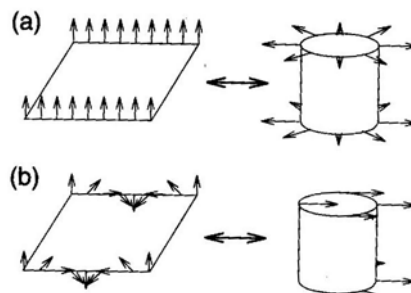


Gambar . 71. kurva dispersi phonon di zona Brillouin untuk grafit.

Dari 2D phonon spektrum untuk graphene satu dapat memperoleh spektrum phonon untuk nanotube melalui zona metode lipat dengan cara yang sama seperti untuk spektrum elektronik:

$\omega_{1D}^{m\mu}(k) = \omega_{2D}^m \left(k \frac{\bar{K}_2}{ \bar{K}_2 } + \mu \bar{K}_1 \right)$	(53)
--	------

Grafis metode ini terlihat seperti yang ditunjukkan pada gambar. 72.



Gambar. 72. Skema menggambarkan metode zona lipat: a) tangensial transversal akustik modulus (TA) dengan $k = 0$ di graphene berubah menjadi modulus pernapasan radial (RBM) di nanotube; b) gabungan modulus transversal-longitudinal pada graphene berubah menjadi modulus akustik di nanotube normal porosnya.

Mari kita mempertimbangkan spektrum phonon khas nanotube menggunakan (10,10) C-NT seperti contoh. Nomor heksagonal disekitar lingkaran NT $N(10,10) = \frac{2(3n^2)}{g_R} = \frac{2.3.10}{30} = 30$. Nomor atom pada ulit pertama $2N = 40$. Nomor mode osilasi sama dengan derajat kebebasan sekitar $40 \times 3 = 120$ yang mana 66 tak terdegenerasi dan 54 terdegenerasi. Bilangan fonon per bagian atom C adalah $N = 120/40 = 3$.

Umumnya spectrum fonon untuk NT mirip dengan grafit (gambar. 73).

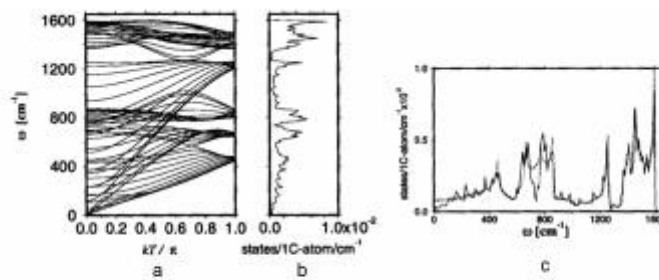


Fig. 73. Phonon dispersion curves and density of phonon states (DOPS), calculated for arm-chair (10,10) C-NT.

Gambar. 73 Kurva penyebaran fonon dan densitas bagian fonon (DOPS), terhitung untuk arm-chair (10,10) C-NT.

Persimpangan kurva dispersi $E(k)$ dengan $k = 0$ mengarah ke ciri khas untuk DOPS Nanotube, yang memanifestasikan dirinya di puncak DOPS. Pertimbangkan kekhasan seperti itu pada rentang frekuensi rendah yang ditunjukkan pada **gambar. 74**.

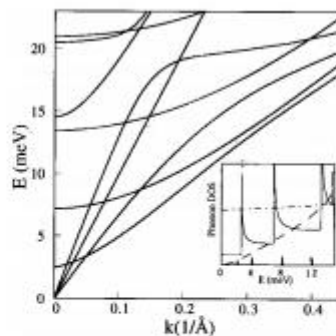


Fig. 74. Phonon dispersion curves for (10,10) C-NT with four acoustic modes. Shown in insert is DOPS for 1D NT in comparison with graphene (dotted line). DOPS for NT is constant at $E < 2.5$ meV, and then is gradually increased with van Hove singularities at the ends of subbands.

Gambar. 74. Kurva dispersi Phonon untuk (10,10)-NT dengan empat mode akustik. Menunjukkan sisipan DOPS untuk 1D NT dibandingkan dengan graphene (dotted line). DOPS

untuk NT adalah konstan pada $E < 2,5$ meV, dan secara bertahap meningkat dengan singularitas van Hove di ujung-ujung sub pita.

Spektrum fonon berisi empat cabang akustik yang menggambarkan ketergantungan umum: $\Omega = \theta k$, dimana θ adalah kecepatan bunyi, pada $\omega \rightarrow 0$ saat $k \rightarrow 0$, dan $\theta_{LA} = \sqrt{C_{11} / \rho}$, $\rho = 1,28 \cdot 10^3 \frac{Kg}{m^3}$:

- satu mode akustik longitudinal (LA), $v_{LA} = 24$ km / s;
 - satu mode torsi akustik (TW), $v_{TW} = 15$ km / s;
 - Dua mode akustik transversal (TA) yang melambat, $v_{TA} 9$ km / s.
- Singkatnya semua mode akustik memberi linear meningkatkan DOPS, $n(\omega) = \alpha\omega$.

Keganjilan utama dari spektrum fonon NT silinder (cincin) mode getarnya hanya melekat untuk geometri silinder NTs. Mode ini memiliki galeri yang disebut mode bisikan yang dapat diamati pada puncak yang kuat di rentang frekuensi rendah dan spektrum Raman. Intensitasnya yang besar disebabkan oleh redaman yang sangat rendah dari mode bisikan karena adanya peningkatan interferensi kondisi $\pi d n = \lambda / 2$.

Gambar. 74 menggambarkan bagaimana kurva dispersi $E(k)$ yang berkaitan dengan frekuensi terendah E_{2g} mode berubah menjadi puncak DOPS $E_{2g}(k)$. Dimana puncak timbul disebabkan optik yang jenis cabangnya berbeda dengan akustik yang berperilaku seperti dirinya $g(\omega) \sim \frac{1}{\sqrt{\omega - \omega_0}}$ di $K \rightarrow 0$, karena $E(k) \sim k^2$ pada $k \rightarrow 0$.

Kurva dispersi diukur secara eksperimental dari spektrum hamburan inelastis dari radiasi penetrasi, terutama neutron termal.

Ini ditunjukkan pada **gambar . 75** perpindahan atom terhitung dan frekuensi beberapa modus getaran aktif Raman untuk (10,10) C-NT, sedangkan pada **tabel 7** semua Raman dan mode IR aktif ditunjukkan untuk berbagai jenis tabung nano karbon.

Table 7. Jumlah dan simetri keseluruhan Raman dan IR simpul aktif untuk nanotube karbon.

Type of nanotube	Point group	Raman active modes	IR active modes
AC(n,n), n is even	D _{nh}	4A _{1g} +4E _{1g} +8E _{2g}	A _{2u} +7E _{1u}
AC(n,n), n is odd	D _{nd}	3A _{1g} +6E _{1g} +6E _{2g}	2 A _{2u} +5 E _{1u}
ZZ(n,0), n is even	D _{nh}	3A _{1g} +6E _{1g} +6E _{2g}	2 A _{2u} +5 E _{1u}
ZZ(n,0), n is odd	D _{nd}	3A _{1g} +6E _{1g} +6E _{2g}	2 A _{2u} +5 E _{1u}
Chiral (n,m),n≠m≠0	C _h	4A _{1g} +5E _{1g} +6E _{2g}	4 A _{2u} +5 E _{1u}

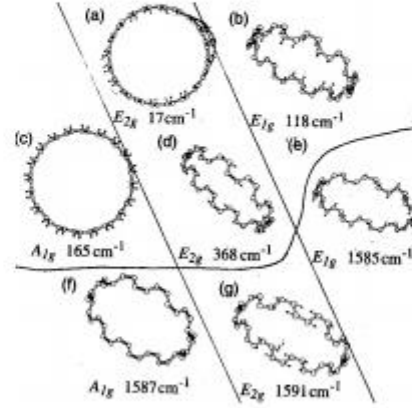


Fig. 75. Symmetry, frequency and atomic displacements of the natural characteristic normal vibrations for the (10,10) C-NT (R. Saito et al.).

Gambar. 75. Simetri, frekuensi dan perpindahan atom dari karakteristik alami getaran normal untuk (10,10) C-NT (R. Saito dkk.).

Frekuensi satu getaran dapat dihitung dalam teori kisi dinamis dari matriks nilai eigen dengan memecahkan persamaan gerakan perpindahan atom:

$$m_i \ddot{\vec{u}}_i = \sum_{j=1}^4 k^{ij} (\vec{u}_j - \vec{u}_i), i = 1, \dots, N \quad (54)$$

Dimana m_i adalah massa atom ke- i , j adalah jenis mode getaran, $\vec{u}_i = (x_i, y_i, z_i)$ adalah perpindahan atom ke- i , N adalah jumlah atom per satuan sel, k^{ij} - 3×3 adalah tensor konstanta gaya. Nilai numerik konstanta gaya untuk grafit disajikan pada **Tabel 8**. Setelah transformasi Fourier vektor \vec{u}_i memberikan vektor \vec{k} Secara timbal balik di ruang sementara tensor $k^{ij}(\mathbf{r})$ berubah menjadi matriks dinamik:

$$D^{ij}(\vec{k}) = \sum_j (k^{ij} - \omega^2(\vec{k})m_i)\delta_{ij} - \sum_j k^{ij} e^{-i\vec{k} \cdot \Delta \vec{R}_{ij}}$$

Dimana $\Delta \vec{R}_{ij}$ adalah vektor antara atom i dan j .

Tabel 8. Nilai konstanta gaya untuk mode akustik grafit (dalam satuan 10^4 Dyne / cm): r menunjukkan mode pergerakan radial, t_i menunjukkan mode in-plane tangensial, t_0 menunjukkan mode out-of-plane melintang.

Radial, r (tensile of bonds)	Tangential in-plane mode, t_i	Transverse mode, t_o (distortion of bonds)
$\phi_r^1 = 36.50$	$\phi_{t_i}^1 = 24.50$	$\phi_{t_o}^1 = 9.82$
$\phi_r^2 = 8.80$	$\phi_{t_i}^2 = -3.23$	$\phi_{t_o}^2 = -0.40$
$\phi_r^3 = 3.00$	$\phi_{t_i}^3 = -5.25$	$\phi_{t_o}^3 = 0.15$
$\phi_r^4 = -1.92$	$\phi_{t_i}^4 = 2.29$	$\phi_{t_o}^4 = -0.58$

Frekuensi getaran alami ω^2 diekstraksi dari persamaan eigenvalue

$$\det \left| D^{\theta}(\vec{k}) \right| = 0 \quad (55)$$

Ini adalah skema pemecahan masalah yang rinciannya dipelajari dalam pembelajaran Fisika Zat Padat.

Di antara mode getaran dalam spektrum fonon dua mode khusus harus ditekankan, dengan frekuensi minimal dan maksimal. Untuk (10,10) C-NT $\omega_{\min} = E_{2g} = 17 \text{ cm}^{-1}$.

Frekuensi minimal menentukan perpindahan antara pita konduktif dan valensi dalam NTs semikonduktor, serta tingkat Fermi DOS untuk logam C-NT:

$$N(E_F) = \frac{8}{\sqrt{3}a\gamma_0} \quad (56)$$

Frekuensi maksimal ω_{\max} menentukan suhu Debay sesuai dengan relasinya:

$$k_B \theta_D = \hbar \omega_{\max} \quad (57)$$

Spektrum fonon untuk berkas 2D NTs atau kristal 2D yang dibangun dari nanotube 1D dibandingkan dengan spektrum NT tunggal berubah karena interaksi nanotube dalam gaya ditunjukkan pada **gambar. 76**.

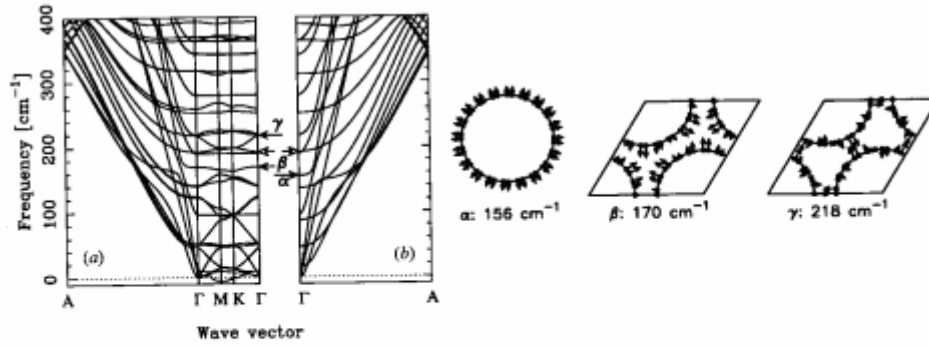


Fig. 76. Phonon dispersion curves for 3D triangular lattice of (10,10) C-NTs ($\Gamma - A$ is the direction in k-space, related to axis of NT, while the another are normal points), as well as transformation of the breathing mode displacements of single NT into vibrations of 3D lattice of C-NTs.

Gambar. 76. Kurva penyebaran Phonon untuk kisi segitiga 3D (10,10)C-NTs ($\Gamma - A$ adalah Arah ruang k, terkait dengan sumbu NT, sedangkan yang lainnya adalah titik normal), seperti itu juga transformasi pemindahan mode pernapasan NT tunggal menjadi getaran Dari kisi 3D C-NTs.

10.6. Sifat fisik termal

Energi rata-rata getaran termal dalam model osilator harmonik adalah:

$$\varepsilon(\omega, T) = \hbar\omega \cdot \text{cth} \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (58)$$

Mengetahui spektrum fonon $g(\omega)$ satu dapat menghitung total energi dan termal Kapasitas PB:

$$E(T) = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \varepsilon(\omega, T) g(\omega) d\omega = \sum_i \varepsilon(\omega_i, T) g(\omega_i) \quad (59),$$

$$C_v = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T} g(\omega) d\omega = \sum_i \frac{\partial \varepsilon(\omega_i, T)}{\partial T} g(\omega_i) \quad (60),$$

Serta karakteristik termodinamika dan thermofisika lainnya.

Perhitungan spektrum fonon $g(\omega)$ dan solusi dari masalah karbon terkait dengan masalah karbon dan noncarbon sudah dimulai sejak lama. Masalah ini adalah tantangannya dari waktu kita sehingga ini dapat dimanfaatkan sebagai topik penelitian ilmiah dalam waktu terdekat.

10.7. Konduktivitas termal

Grafrit dan berlian diketahui memiliki konduktivitas termal yang tinggi. Nanotube karbon diharapkan juga memiliki konduktivitas termal yang sangat tinggi. pada model gas bebas atau dalam pendekatan partikel yang berinteraksi dengan konduktivitas termal lemah disajikan dalam bentuk jumlah konduktivitas termal elektron dan gas fonon:

$$\kappa = \sum c_v v l = \kappa_{ph} + \kappa_{el} \quad (61)$$

Dimana penjumlahannya melebihi semua mode fonon, v adalah kecepatan kelompok fonon Sepanjang sumbu NT, l adalah panjang jalur bebas, c_v adalah kapasitas panas spesifik gas, $K_{el} = L_0 \sigma T$, $L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \left(\frac{V}{K}\right)^2$ adalah bilangan Lorentz dan $K_{el} \ll K_{ph}$, $K_{ph} = \frac{1}{3} C_v \langle v \rangle^2 l_{ph} = \frac{1}{3} C_v \langle v \rangle^2 \tau_{ph} = \frac{1}{3} C_v \langle v \rangle^2 l_p \rho$, dimana τ_{ph} adalah waktu relaksasi. Dimensionalitas kapasitas termal adalah $C_\vartheta = \frac{J}{kg \cdot K}$, $C_\vartheta \cdot \rho = \frac{J}{kg \cdot K} \cdot \frac{kg}{m^3} = \frac{J}{m^3 K}$: Dimensionalitas dari konduktivitas adalah : $\left[\frac{J}{m^3 K} \cdot \frac{m}{sec} \cdot m = \frac{W}{m \cdot K} \right]$.

Konduktivitas termal karbon nanotube pada $T = 300$ K diukur secara eksperimental menjadi $K_{ph} \sim 6000 \frac{W}{m \cdot K}$, dimana nilainya tiga kali lebih besar dari konduktivitas termal grafit $\sim 2000 \frac{W}{m \cdot K}$. Hal ini dijelaskan baik dengan pembesaran jalur bebas fonon karena hamburan yang relatif lemah dari semua fonon dalam nanotube, dan dengan kecepatan peningkatan mode getaran baru yang diformat dalam nanotube.

10.8. Konduktivitas listrik

Mari kita perhatikan arus listrik yang melewati semikonduktor NT. **Gambar. 77.** Menggambarkan skema pengukuran.

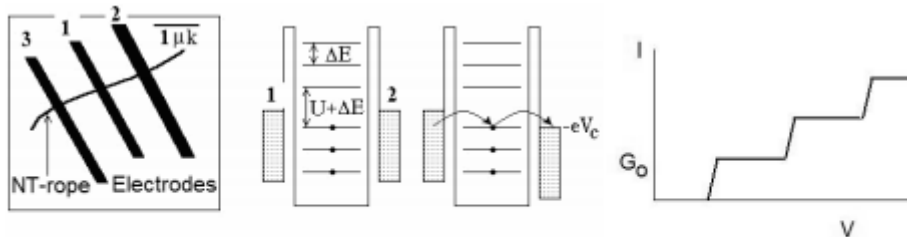


Fig. 77. Scheme of electro current measurement and passing of the current through the semiconducting C-NT. Current-voltage stepped curve is shown also.

Gambar. 77. Skema pengukuran arus listrik dan arus yang lewat melalui semikonduktor C-NT. Juga menunjukkan kurva antara tegangan terhadap arus.

Elektroda metalik dibuat dengan teknik litografi pada substrat dielektrik dimana NT ditempatkan pada pinset. Jika tegangan U diterapkan arus tidak akan lewat, ditunjukkan pada gambar. 77, karena NT adalah benda kuantum, tingkat energi yang pada umumnya terjadi terletak lebih rendah atau lebih tinggi dari tingkat energi elektroda logam 1 dan 2. Ini disebut sebagai Blokade Coulomb namun posisi tingkat energi NT bisa berubah berlakunya tegangan perpindahan $\Delta E \sim 1eV$ pada elektroda ketiga 3. Oleh karena itu potensial Elektroda digeser ke beberapa tingkat kuantum NT sehingga arus mulai berlalu melalui level ini mengubah voltase seseorang bisa menggeser level kedua, ketiga dan lainnya Melalui mana arus menjadi mungkin. Oleh karena itu kurva tegangan arus meningkat dimana jarak antara tepian sama dengan kuantum dari elektrokonduktivitas yang ditentukan sebagai $G_0 = 2e^2 / \hbar =$

$7.75 \cdot 10^{-5} \text{ l/ ohm}$. Oleh karena itu nanotube berbentuk kuantum namun makroskopis nanocylindernya panjang. Inilah alasannya sifat unik mereka.

Arah arus tergantung pada kiralitas nanotube seperti yang ditunjukkan pada **gambar. 78**. Di zig-zag NTs melewati arus sepanjang sumbu, di kursi lengan NTs arus melewati ring, sementara di NTs kiral itu berputar secara spiral.

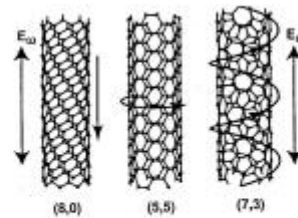


Fig. 78. Direction of the electric current, excited in nanotubes by light, polarized along NT axis.

Gambar. 78. Arah arus listrik, tereksitasi dalam nanotube oleh cahaya, terpolarisasi bersama Sumbu NT.

10.9. Gangguan elektron(Efek Aaronov-Bohm)

Geometri Silinder dari NTs memberi peluang bagi elektron untuk bergerak tidak hanya sepanjang sumbu NT tapi berputar dalam arah yang berlawanan juga dan karena itu mengganggu. Interferensi gelombang melingkar elektron yang dikenal sebagai efek Aaronov-Bohm bermanifestasi sendiri dalam osilasi eksperimental elektrokonduktivitas dan magnetoresistance.

Osilasi elektrokonduktivitas disebabkan oleh gangguan kuantum elektron ini gelombang di lokasi C-NT logam berdinding tunggal yang berada di antara dua elektroda diamati oleh Liang (gambar 79). Batas antara NT dan elektroda berfungsi sebagai reflektor cermin Elektron, sementara NT sendiri berfungsi sebagai resonator gelombang elektron tipe Fabry-Perrot.

Gambar. 79. menunjukkan osilasi khas elektrokonduktivitas dalam ketergantungan gerbang Potensial V_g pada tegangan perpindahan nol ($V = 0$) dan suhu rendah $T = 4K$.

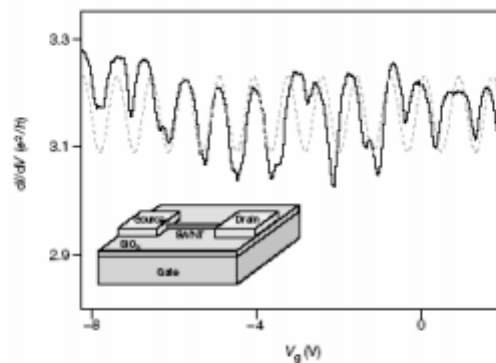


Fig. 79. Oscillations of electroconductivity for the single-walled carbon nanotube of 200 nm long in dependence of gate potential V_g that is caused by interference of the electron waves reflected from boundaries between NT and electrodes. Dotted line is sinusoid. (W. Liang, et al. Nature, V.411, 665 (2001)).

Gambar. 79. Osilasi elektrokonduktivitas untuk karbon nanotube berdinding tunggal panjang tahanan 200 nm bergantung pada potensial gerbang V_g yang disebabkan oleh gangguan

gelombang elektron tercermin dari batas antara NT dan elektroda. Dotted line adalah Sinusoid. (W. Liang, et al. *Alam*, V.411, 665 (2001)).

Osilasi elektrokonduktivitas diamati mendekati nilai rata-ratanya $3,2 e^2 / \text{jam}$ dengan Amplitudo $0,1 e^2 / \text{jam}$, dimana $e^2 / \text{jam} = 25,8 \text{ kohm}^{-1}$. Perubahan tegangan gerbang geser tingkat Fermi dan nilai terkait vektor gelombang elektron $k = 2\pi / \lambda$, dimana λ adalah panjang gelombang elektron. Oleh karena itu osilasi yang disebabkan oleh variasi k sama dengan osilasi cahaya terpancar dari interferometer.

Osilasi magnetoresistansi di NT, ketergantungan elektroresistansi pada induksi medan magnet diamati pada awalnya oleh Bachtold. Jika medan magnet diterapkan Sepanjang sumbu NT maka osilasi elektrokonduktivitas yang dapat diamati bergantung pada Variasi induksi magnetik melalui NT (gambar 80). Hal ini dijelaskan oleh ketergantungan fase gelombang elektron pada aliran magnetik Φ yaitu kuantum mekanis Akar efek Aaronov-Bohm.

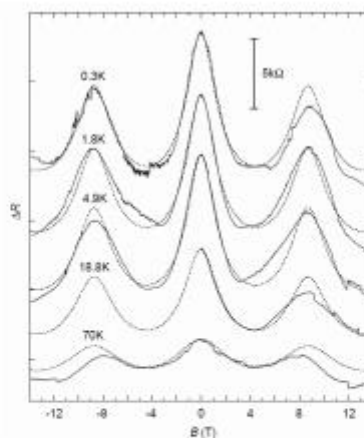


Fig. 80. Oscillations of electroresistance of multiwalled C-NT in magnetic field directed along NT axis. The full line denotes experiment while dotted line show a result of calculation for cylindrical conductor of 8.6 nm in diameter and 170 nm long in the case of angle between cylinder axis and magnetic induction is 4.4° . In absence of magnetic field the resistance is equal to 30.6, 30.1, 29.8, 25 and 21.4 κOhm at temperature from 0.3 K up to 70 K (A.Bachtold et al., *Nature*, V.397, 673 (1999)).

Gambar. 80. Osilasi dari electroresistance dari multiwalled C-NT di medan magnet yang diarahkan Sepanjang sumbu NT. Baris penuh menunjukkan eksperimen sementara garis keturunan menunjukkan hasil Perhitungan untuk konduktor silinder berdiameter 8,6 nm dan panjang 170 nm dalam kasus ini Sudut antara sumbu silinder dan induksi magnetik adalah $4,40$. Dengan tidak adanya magnet Bidang resistansi sama dengan 30,6, 30,1, 29,8, 25 dan 21,4 κOhm pada suhu 0,3 K sampai dengan 70 K (A.Bachtold et al., *Nature*, V.397, 673 (1999)).

Amplitudo variasi resistansi mendekati kuantum electroresistance $\frac{1}{G} = \frac{h}{2e^2} = 12.9 \text{ kohm}$. Konkordansi antara teori dan eksperimen dicapai asumsi bahwa saat ini melewati satu atau dua dinding eksternal NT multiwalled.

Dalam kasus medan magnet normal terhadap sumbu NT, pertumbuhan elektrokonduktivitas telah diamati. Alasannya adalah perubahan spektrum energi yang disebabkan oleh pembentukan spin Tingkat tanah di titik persimpangan valensi dan pita konduktif yang berakibat pada Pertumbuhan DOES di tingkat Fermi.

10.10. Superkonduktivitas nanotube

Superkonduktivitas dan Cooper pairing diketahui secara teoritis muncul saat dua elektron bergerak secara koheren, yaitu mereka memiliki impuls yang sama dengan modulus tapi berlawanan arah $\vec{P} = -\vec{P}$. Kasus ini mungkin saja terjadi dan hanya bila dua elektron berada ditempatkan pada jarak yang sama atau dibagi oleh setengah panjang gelombang de-Broglie $\zeta_0 = x_2 - x_1 = \Delta x = \frac{h}{p_x} = \frac{\lambda}{2}$. Jarak maksimal mendekati panjang koheren $\xi_0 = \frac{h v_F}{\Delta_0}$, dimana v_F adalah kecepatan elektron pada tingkat Fermi, Δ_0 adalah lebar celah superkonduktif sama dengan energi pasangan Cooper. Seseorang dapat menulis fungsi gelombang dua elektron sebagai:

$$\psi_1 = A_0 \sin(k_1 x_1 + \omega_1 t_1) = A_0 \sin\left(\frac{p_1 x_1}{h} + \frac{E_1 t_1}{h}\right); \psi_2 = A_0 \sin\left(\frac{p_2 x_2}{h} + \frac{E_2 t_2}{h}\right) \quad (62)$$

Kondisi yang koheren $|\Psi_1| = |\Psi_2|$ memberikan: $p_1 x_1 \approx p_2 x_2, E_1 t_1 \approx E_2 t_2$.

Bagian-bagian dari elektron koheren dapat dibedakan hanya pada nilai kuantum Ketidakpastian yang didiktekan oleh hubungan Heisenberg: $\Delta p \Delta x \approx h, \Delta E \Delta t \sim h$.

Membagi satu sama lain mengurangi dua hubungan Heisenberg menjadi satu persamaan $\frac{\Delta p \Delta x}{\Delta E \Delta t} \approx$

1. Dengan $\frac{\Delta x}{\Delta t} \approx v_F$ kita dapatkan $\Delta P = \frac{\Delta E}{\Delta v_F}$. Maka panjang gelombang koherennya adalah

$$\zeta_0 = \frac{h v_F}{\Delta E} \quad (63)$$

Suhu yang disebabkan oleh tabrakan elektron dengan perubahan fonon termal impuls elektron dan menghancurkan koherensi elektron dan superkonduktif dapat dinyatakan hasilnya. Oleh karena itu energi ketidakpastian pasangan Cooper harus lebih besar energi getaran termal $\Delta > E_{kT}$. Fonon nonchaoitik athermal seperti getaran alami kristal diasumsikan oleh Frohlich mampu meningkatkan interaksi elektron yang menarik Pasangan Cooper melalui pertukaran dengan phonon. Energi pasangan Cooper di bagian ini diiperkirakan sebagai energi dari pertukaran fonon dalam teori struktur band $\Delta E_c^* = V = h \omega^*$, pasangan Cooper muncul karena elektron yang kuat hubungannya. Untuk diisi oleh elektron yanberhubungani, sebuah band menjadi tidak kaku karena dari elektron berkorelasi kuat mengubah band konduktif itu sendiri energy-energi(band-band) ini Di tepinya dan terbelah sedemikian rupa sehingga kesenjangan superkonduktif muncul band konduktif yang sama dengan energi pasangan Cooper $\Delta_0 = \Delta E_c$. Maksimal Korelasi yang menarik antara elektron Cooper serta penghancuran terendah Interaksi antara pasangan Cooper sendiri tercapai bila konsentrasi Elektron berkorelasi dalam pita splitted sama dengan $n_s = 1/2$. Dalam hal ini splitted Half band terendah sepenuhnya terisi sedangkan subband tertinggi sama sekali kosong. Hanya di Konsentrasi elektron tengah ini pada band konduktif superkonduktor terbesar Saat ini ditunjukkan eksperimen untuk muncul. Dalam model ini seseorang dapat memperkirakan suhu kritis superkonduktor T_c maksimum. Menggunakan hubungan Cooper sederhana $k T_c = \Delta$ kita mendapatkan kira-kira $T_c \approx 10 \Delta$.

Estimasi teoritis ini dapat dianggap sebagai kesempatan ke ruangan Superkonduktivitas suhu itu adalah masalah fisik dunia yang terpenting. Superkonduktivitas T_c tinggi ini disarankan untuk dicapai dalam dua jenis Bahan, yaitu, 1) pada superkonduktor tipis atau lapisan atas polimer 2D heterostruktur (Ide Ginsburg) dalam kondisi jarak antar lapisan sudah dekat Panjang

korelasi $\zeta = d$, atau 2) pada filamen atau kawat 1D (gagasan Little and Parks), Dalam kondisi diameternya lebih kecil dari panjang koheren $d < \zeta$. Dulu Didirikan dalam eksperimen bahwa semua superkonduktor suhu tinggi dan menengah (YBa₂CuO₄, MgB₂, LuNiBC) memiliki struktur berlapis. Ini tidak sengaja. Itu mungkin dijelaskan oleh fakta bahwa ruang kosong interlayer adalah hambatan bagi fonon termal interaksi sehingga lapisan tidak saling mengganggu. Oleh karena itu interatomic interaksi antara lapisan secara signifikan lebih kecil dari pada lapisan itu sendiri, sehingga termal fonon getaran antar lapisan mempengaruhi lemahnya getaran fonon pesawat alami yang bertanggung jawab untuk interaksi elektron-fonon. Oleh karena itu pecahnya pasangan Cooper berlangsung lebih banyak Suhu yang lebih tinggi yang meningkatkan suhu superkonduktor kritis. Jarak antara elektron dalam pasangan Cooper dari satu sisi harus bisa dibagi Elektron setengah gelombang di frekuensi $\omega^* = \frac{2\pi v_F}{\lambda^*}$, Tidak lebih kecil tidak lebih besar, sedangkan dari sisi lain harus sama dengan jarak interlayer d . Oleh karena itu superkonduktivitas di 2D Sistem dapat dianggap sebagai efek ukuran kuantum.

Seperti yang disarankan oleh V.Pokropivny baik kondisi diatas paling baik dipuaskan dalam kristal 2D Dibangun dari nanotube 1D yang bergantian digulung dari superkonduktor berlapis 2D.

Ide ini menggabungkan gagasan Ginsburg dan Little-Parks.

Inovasi ini dijelaskan secara kualitatif sebagai berikut. Dalam nanocylinders 1D dan saja di dalamnya ada getaran silinder melingkar alami dimana atom berdiameter sisi berlawanan dari NT beresilasi dalam beda fase. Oleh karena itu elektron lokal bergerak anadiabatis dengan ion ikatannya karena korelasi elektron yang kuat (yaitu elektron mengikuti vibrasi ion yang berbisik) dan beresilasi juga dalam fase anti-fasa. Oleh karena itu dorongan kedua elektron ini pada diameter di sisi berlawanan memiliki impuls yang sama Modulo tapi berlawanan dengan tanda $\vec{P} = -\vec{P}$. Hanya inilah pasangan Cooper menurut definisinya. Catatan Untuk kabel kondisi ini hanya berlaku terutama sebagai alasan kawat superkonduktivitas Namun berbeda dengan kabel silinder padat di dalam lubang nanotube silinder ini getaran silinder melingkar membentuk galeri berbisik Mode, fitur aneh yang merupakan atenuasi dan peningkatannya yang rendah karena Kondisi gangguan untuk gelombang bergerak di sepanjang ring dengan arah yang berlawanan, $\pi d = n \frac{\lambda^*}{2}$.

Selain itu harus ditekankan bahwa mode bisikan adalah getaran kolektif semua atom NT dan berbagai pasangan elektron terlibat. Oleh karena itu semuanya pasangan ini bergetar dalam antiphase yang membentuk kondensat Bose-Einstein dari Cooper pasang. Oleh karena itu nanotube terlihat sebagai superkonduktor ideal namun dalam tiga kondisi khusus: $\pi d = n \frac{\lambda_{el}^*}{2}$, (65), Kondisi peningkatan gangguan gelombang elektron; $\pi d = n \frac{\lambda_{\phi}^*}{2}$, (66), Kondisi peningkatan getaran fonon alam di Indonesia Silinder nano; $\xi_0 = \frac{h v_F}{\Delta E}$, (67), Kondisi kompatibilitas panjang pasangan Cooper (korelasi Panjang) dengan hubungan Heisenberg.

Dari dua persamaan pertama $\lambda_{el}^* = \lambda_{\phi}^*$, yang sebenarnya adalah kondisi dari Resonansi parametrik gelombang elektronik dan akustik. Bersamaan dengan korelasi

Panjang memberi $\lambda_{el}^* = \lambda_{\phi}^* = \xi_0 = \frac{h v_F}{\Delta E} = \frac{h v_F}{h v^*} = \frac{v_F}{v^*} \approx \frac{2 \cdot 10^5 \frac{m}{s}}{118 \text{ cm}^{-1}} \approx \frac{2000 \frac{m}{s}}{30 \cdot 10^9 \text{ Hz}} = 56 \text{ nm}$,
 Dimana frekuensi khas 118 cm⁻¹ diambil untuk mode E_{1g} fonon (10,10) C-NT.
 Oleh karena itu diameter nanotube ini dalam keadaan superkonduktor harus sama dengan Yang
 dekat dengan diameter sebenarnya (10,10) C-NT

Mari kita perkirakan suhu superkonduktor kritis dari teori Bardeen-CooperSchrieffer (BCS)
 dalam kerangka mekanisme fonon dari Superkonduktivitas

$$T_c = \theta_D \exp \frac{1}{N(0)V} \quad (68)$$

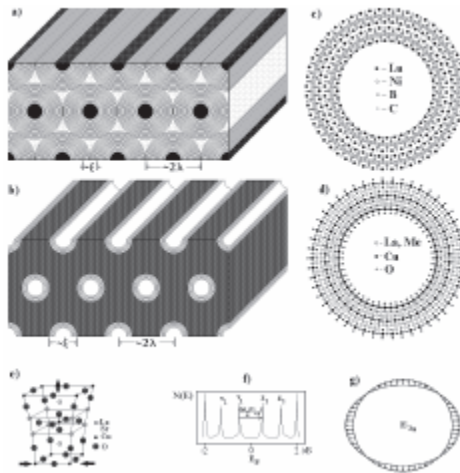
Dimana $N(0) = N(E_F) = \frac{8}{\sqrt{3} \pi a \gamma_0}$ Adalah kepadatan negara elektronik pada tingkat Fermi per NT
 Satuan panjang, $V E d \approx 2g$ adalah energi interaksi elektron-fonon. Dengan asumsi $d = 10 \text{ nm}$,
 $A = 0,3 \text{ nm}$, $E_{2g} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, kita dapatkan

$$N(0)V = 1.47 \frac{d \cdot E_{1g}}{a \cdot \gamma} \approx 1.5 \frac{10 \cdot 118 \text{ cm}^{-1}}{0.3 \cdot 2.9 \text{ eV}} = \frac{2034.5}{8.0668} 10^{-3} = 0.25, T_c \approx 2000 \exp \frac{1}{0.25} \approx 10^2.$$

Oleh karena itu secara teoritis seseorang dapat memungkinkan untuk mendapatkan T_c
 tinggi atau bahkan ruang-T_c superkonduktivitas pada mode bisikan di nanotube. Dari course ini
 pertimbangan kualitatif membutuhkan konfirmasi dalam teori nanotube yang kuat
 superkonduktivitas yang harus dikembangkan. Tampak pada ara. 81 adalah skema dua jenis
 superkonduktor nanotube di Indonesia semacam sikat kawat nano yang ditutupi oleh lembaran
 berlapis superkonduktor nanotube, serta jenis nanotube superkonduktor yang menutupi
 permukaan dalam membran nanoporous silindris atau zeolit. Sampai hari ini sedikit penelitian eksperimental diketahui mengenai superkonduktivitas nanotube.
 Kasumov dengan rekan kerja dari CNRS, Prancis, telah menunjukkan karbon tersebut
 Nanotube berdinding ganda menjadi superkonduktif dengan suhu kritis 0,5K
 Di lapangan microwave Gagasan itu diusulkan oleh V.Pokropivny bahwa penggulangan
 lembaran ke dalamnya tabung meningkatkan kenaikan, peningkatan temperatur kritis pada nilai
 ΔT_c , yang mana tergantung dari jumlah parameter, yaitu tipe bahan NT, ukuran dan strukturnya,
 parameter kisi NT, dll. Rolling superkonduktor berlapis tipe YBa₂CuO₄ dengan
 Suhu kritis tinggi T_c (bulk) ~ 100K diasumsikan meningkatkan kenaikan ini pada dasarnya
 Sampai

$$T_c(\text{NT}) = T_c(\text{bulk}) + \Delta T_c$$

suhu kamar turun



Gambar 81. Proyek superkonduktor Tc tinggi pada dasar superkonduktor noncarbon nanotube
 a) Kisi dari kawat logam nano pada permukaan luar yang lembarannya sejenis nanotube diendapkan pada dasar superkonduktor dari tipe LuNiBC (c), LaSrCuO (d); b) membran nanoporous pada permukaan silinder bagian dalam yang lembarannya sejenis nanotube diendapkan pada dasar superkonduktor dari tipe LaCuO; e) Deformasi dari LaSrCuO menyebabkan pertumbuhan dari suhu kritis, yang terjadi di Indonesia nanotube; f) kepadatan khas negara fonon dalam nanotube; - густина фoнонных Стaнoв нaнoтpубкки; g) Mode berbisik lemah rendah E_{2g} dalam nanotube, bertanggung jawab Untuk peningkatan interaksi elektron-fonon.

Untuk pengamatan eksperimental superkonduktivitas nanotube adalah jalan juga diusulkan sebagai buatan kristal yang dibangun dari noncarbon nanotube berdasarkan superkonduktor. Demikian untuk hari tersebut komposit telah disintesis dari nanotube karbon namun belum berasal dari NT noncarbon. Ini adalah tantangan waktu kita. Dari pertimbangan teoritis di atas masalah ini diharapkan dapat dipecahkan dalam waktu dekat.

10.11. Sifat Mekanis

Definisi dari Modulus Young adalah:

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right) = \frac{1}{S_0 \delta R} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)$$

Dimana; E adalah energi total,

ϵ adalah tegangan,

V_0 adalah volume ekuilibrium,

S_0 adalah kuadrat penampang dari NT,

$\delta R = h$ adalah ketebalan dinding NT.

Dalam menyimpan rangkaian bahan super keras dari modulus Young bervariasi menurut urutan berikut:

C (~1200 GPa) → BC3 (~900 GPa) → BN (~800 GPa) →
 C3N4 (~600 GPa) → P (~280 GPa).

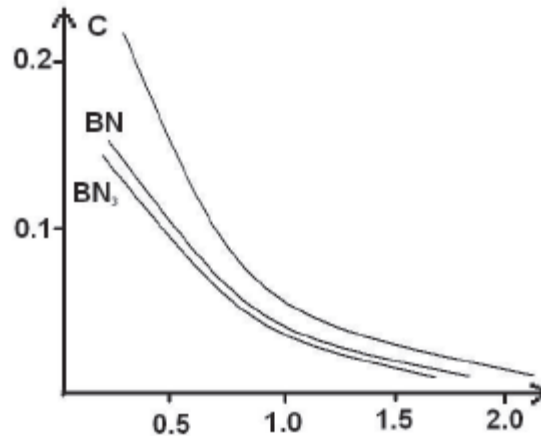
Hal ini terbukti bahwa penggulangan lembaran seperti grafit dalam nanotube silinder menghasilkan tegangan mekanik berlawanan dengan gerakan berguling-guling.

Energi untuk deformasi gerakan bergelombang per atom adalah sama;

$$\frac{E_s}{N} = \frac{1}{6} h^3 Y \frac{S_A}{d} \sim \frac{1}{d}$$

Dimana; h adalah lebar silinder, yang mana untuk SWNT dapat dianggap sebagai van-der-Waals jarak antara lapisan, Y adalah modulus Young dan d adalah diameter NT.

Untuk karbon nanotube kira-kira: $Y = 1130$ GPIN, $h = 0,33 / 2$ nm, $d = 1$ nm, $a = 0,246$ Nm, $S = 0,0524 \cdot 10^{-18}$ m². Lalu $\frac{E_s}{N} = 0,29$ eV/atom. Tampilan umum ditunjukkan pada gambar. 82.



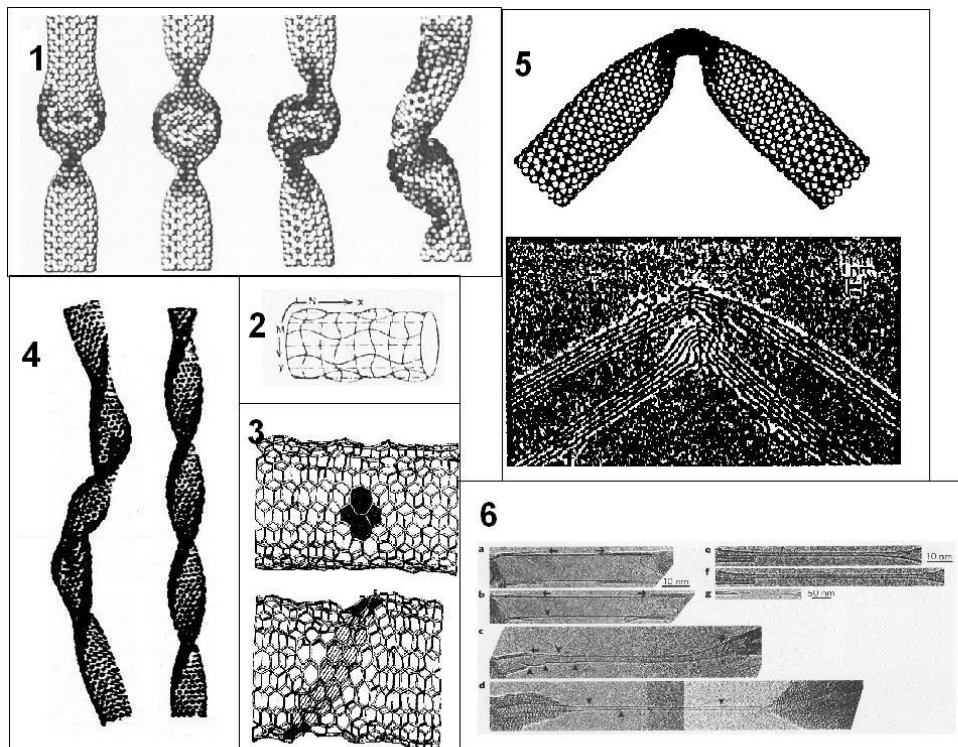
Gambar. 82.

Tampak pada gambar 82 yaitu energi yang bergulir secara teoritis diperkirakan untuk nanotube noncarbon dalam kasus nanotube BN dan BC₃ lebih kecil dari pada karbon nanotube artinya secara teoritis tidak hanya grafit tapi juga bahan berlapis lainnya bisa digulung dalam nanotube. Oleh karena itu dapat disimpulkan lebih jauh adanya nanotube noncarbon

Karena bentuk yang silinder, nanotube memiliki koefisien gesekan bergulir yang rendah yang diketahui lebih kecil dari koefisien gesekan geser. Sifat ini membuat semuanya di masa depan mungkin bisa dimanfaatkan sebagai pelumas nano dan mikro elektromekanis sistem (MEMS), nano mesin dan nano robot.

Pertimbangan sifat mekanik NT tunggal sebagai contoh sandaran tangan karbon (7,7) C NT diameter 1 nm dihitung dengan metode MD menggunakan potensial Tersoff.

Pengamatan dan simulasi dinamika molekuler NT menunjukkan tingginya nonaxial fleksibilitas nanotube. Deformasi aksial dari SWCNT menyebabkan suatu bentuk kejelasan, kinking dan penurunan simetri sebagai berikut $4 \rightarrow 2h \rightarrow 2h \rightarrow 1 \rightarrow D \rightarrow S \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow C_1$. Leher terbentuk pada deformasi $\epsilon_1 = 0,05$, leher ganda pada $\epsilon_2 = 0,076$, loop pada $E_3 = 0,09$, dan squash terjadi pada $\epsilon_4 = 0,13$ (gambar 83.1).



Gambar 8.3 Deformasi nanotube karbon berdinding tunggal di bawah pemerasan aksial (1), peregangan (2,3), memutar (4), membungkuk (5) dihitung dengan dinamika molekuler Metode, dan superplastisitas (6) yang diamati secara eksperimen oleh Dresselhaus et al.

Di bawah peregangan aksial nanotube, gelombang deformasi statis berdiri ditunjukkan terjadi sesuai dengan harmonik Fourier, gelombang longitudinal N dan M (Gambar 83.2). Untuk nanotube pendek bila panjangnya lebih kecil dari panjang gelombang berdiri $L \ll \lambda$ terjadi bengkokan leher yang sederhana. Menarik untuk dicatat bahwa di $M=2$ a energi deformasi lebih rendah. Deformasi ini menyerupai bentuk bisikan mode yang menunjuk pada kekhasannya.

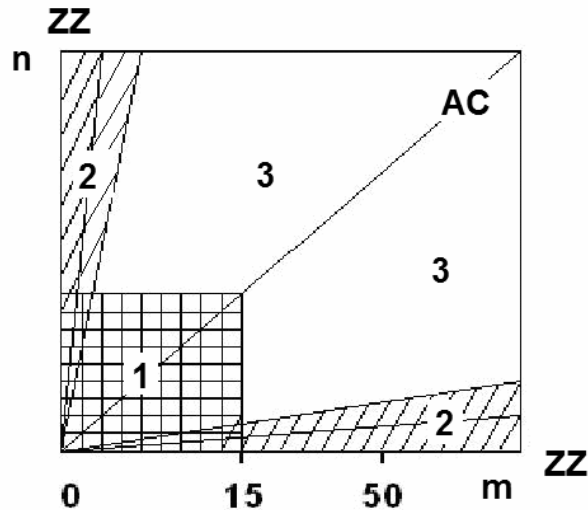
Di bawah torsi memutar cakra simetri aksial dalam bentuk pita spiral, ikat pinggang dann kemudian terbentuk loop lentur (gambar 83. 4).

Di bawah bengkokan SWCNT secara elastis membengkok sampai ketinggian 110° dan mengembalikan bentuknya di bawah bongkaran (gambar 83.5). Jika sudut bengkokan menjadi lebih besar $> 120^\circ$ maka jaring heksagonal lembaran NT hancur dan selanjutnya kinks lebih terbentuk.

Perlu dicatat bahwa hasil simulasi dinamis molekuler atomistik adalah sesuai dengan teori deformasi yang terus berlanjut.

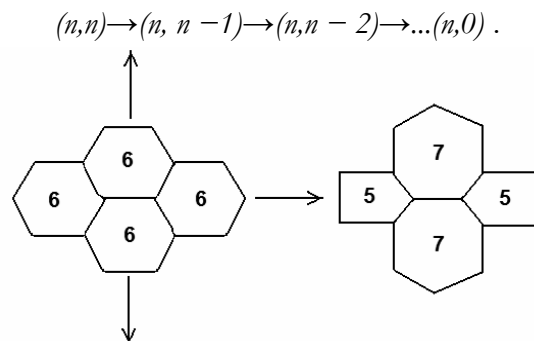
Di bawah deformasi tinggi tipe peregangan $\epsilon \sim 5\% - 6\%$ aksial proses deformasi plastis dan fraktur getas telah terjadi.

Hasil ini dapat ditemukan dalam bentuk peta perilaku logam-keras dari NT (Gambar 84), yang menentukan kekerasan dari C-NT dalam ketergantungannya kiralitasnya.



GAMBAR 8.4. Peta kekerasan dan kerapuhan nanotube karena ketergantungan kiralitasnya (n , m).

Gambar 84. Menunjukkan bahwa NTs tipis ($n < 15$, $d \sim 13$ nm) yang terlepas dari kiralitasnya lentur. Nanotube yang lebih tebal berperilaku berbeda, yaitu nanotube zig-zag menjadi rapuh, kursi lengan lentur, sementara kiral lentur. Perbedaan tersebut dijelaskan oleh transformasi struktural dalam proses rekahan. Kursi-kursi NTs berperilaku lentur karena energi deformasi hilang dalam pembentukan cacat Batu-Weile (gambar 85). Pada perpanjangan lebih lanjut, kerusakan ini dipecah dalam akibat dimana kursi lengan NT berubah bertahap menjadi NT kiral dan selanjutnya menuju zig-zag NT selesai, sebagai berikut



Gambar 8.5. Transformasi heksagonal (6,6) -jaring ke (5,7) -jaring di bawah peregang (Batu - Cacat Weile).

Perilaku zig-zag NTs tidak mudah karena arah beban aksial terletak pada arah ikatan C-C yang hanya memanjang dan kemudian pecah membentuk 8-, 9-, lubang cincin atau lebih. Redistribusi lebih lanjut dari beban mengarah ke langkah berikutnya dari pemecahan ini.

Baru-baru ini ditemukan superplastisitas oleh Dresselhaus et al di dalam karbon NTs. Besar suhu $T \sim 1500$ C MWNT menunjukkan 10 kali pemanjangan (gambar 83.6) penyempitan terjadi oleh dinding luar yang patah dan terbentuknya tepian pada permukaan luar pembatas NT.

Kumpulan dari NT yang sangat anisotropik, yaitu dalam arah aksial kumpulan tersebut sangat kaku ($C_{33} \sim 1.1$ TPa) sedangkan pada bidang dasar relatif lunak dan fleksibel ($C_{11} \sim 0,1$ TPa). Jumlah besar Modul bengkokan NTs berada pada urutan ($B \sim 0,02$ TPa) besarnya lebih kecil dari pada SWNT tunggal, yaitu mereka dengan mudah dikompres dan dikemas melintang van der Waals yang lemah Kekuatan antara NTs. Modul muda ($Y \sim 0,4 - 0,7$ TPa) hanya dua kali

lebih kecil dari pada Berlian dan reversibel menurun dengan kenaikan diameter NT. Namun Menghitung kepadatan NT yang spesifik relatif rendah ($\rho \sim 1,3 \text{ g / cm}^3 < \rho_{\text{diamond}} \sim 3,5 \text{ g / cm}^3$) jumlah modul dari sejumlah NTs terbukti lebih besar dari pada berlian.

Kumpulan dari proses NTs yang memiliki elastisitas tinggi. NTs tunggal relatif dapat dengan mudah diputar dan meluncur satu sama lain. Kompresi dari sejumlah NT 2D pada $P=20 \text{ kbar}=2 \text{ GPa}$ ditunjukkan oleh percobaan komputer untuk mengubah bentuk cincin setiap bagian penampang NT dalam heksagonal membentuk penampang sarang lebah dari sejumlah wajah segi enam dihubungkan oleh gaya van der Waals seperti pada grafit yang membentuk nanotubeular molekul kristal. Saat membongkar bengkokan benar-benar memperbaiki struktur dan volumenya menunjukkan kumpulan NTs sebagai bahan yang sangat elastis sampai 29 kbar yang mungkin digunakan sebagai bahan redaman disipatif.

Kita dapat menyimpulkan bahwa kumpulan NT memiliki kekakuan spesifik yang sangat tinggi mereka merupakan bahan bertulang yang ideal untuk pengembangan cahaya, kuat dan kaku nanomaterials komposit.

Sifat mekanis dari MWNT tunggal memungkinkannya untuk digunakan dalam MEMS dan NEMS dalam jenis nanorotor, di mana SWFT koaksial berputar satu sama lain, nanobearings, nanogears, nanoantenna teleskopik, nanosprings, dll

10.12. Getaran dari C-NTs

Nanotube bergetar seperti balok, kawat dan senar lainnya. Dalam teori kontinum spektrum osilasi diketahui diekstraksi dari solusi persamaan gelombang. Misalnya untuk, model batang balok yang terkenal menurut Bernoulli-Euler, persamaannya menggambarkan getaran melintang atau lentur dari sinar elastis linier kontinyu, homogen isotropik dapat dinyatakan sebagai

$$EI \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + \rho S \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - 0$$

Dimana E adalah modulus Young dari material balok, I adalah momen inersia, S adalah *crosssection* daerah, ρ adalah densitas massa, x jarak sepanjang balok melintang, u (x, t) perpindahan balok dan t adalah waktu.

Frekuensi mode vibrasi getaran ke-n untuk setiap kawat adalah:

$$v_n = \frac{(k_n L)^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho S}}$$

Dimana L adalah panjang balok, n adalah nomor mode, $k_n L$ adalah nilai eigen untuk mode n-th.

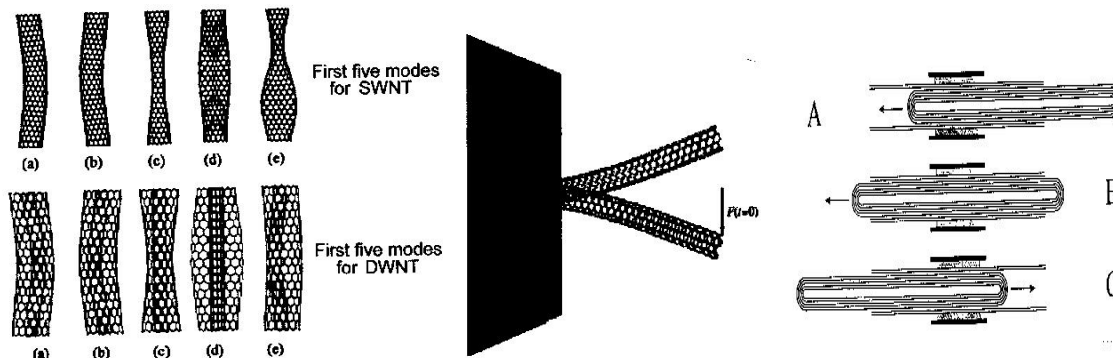
Untuk tabung silindris dengan diameter luar dan di dalam diameter dibuat rasio geometrik I/S sedemikian rupa sehingga persamaan sebelumnya menjadi

$$v_n = \frac{(k_n L)^2}{8\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho}} (d_o^2 + d_i^2)$$

Untuk koaksial dinding-N, harus dilakukan interaksi intertube penggabungan persamaan van der Waals yang mengarah ke N. Untuk MWNT tertanam dalam media elastis seperti matriks polimer, harus diterapkan gaya reaksi elastis terdistribusi.

Perhatikan bahwa model kontinum tidak memperhitungkan struktur atomistik diskrit dari dinding. Untuk perhitungan atomistik metode yang lebih akurat banyak digunakan seperti ab-initio, semi-empirical tight-binding, dinamika molekuler, hibrida model atomistik / kontinum hibrida, dll.

Pada gambar.86 tampak bentuk model untuk SWNT yang dihitung dengan struktur pendekatan molekul mekanika yang untuk kasus kantilever (satu dijepit) dan dijembatani (dua dijepit) ujungnya yang dipotong memberikan frekuensi pada kisaran 10 GHz - 1 THz.



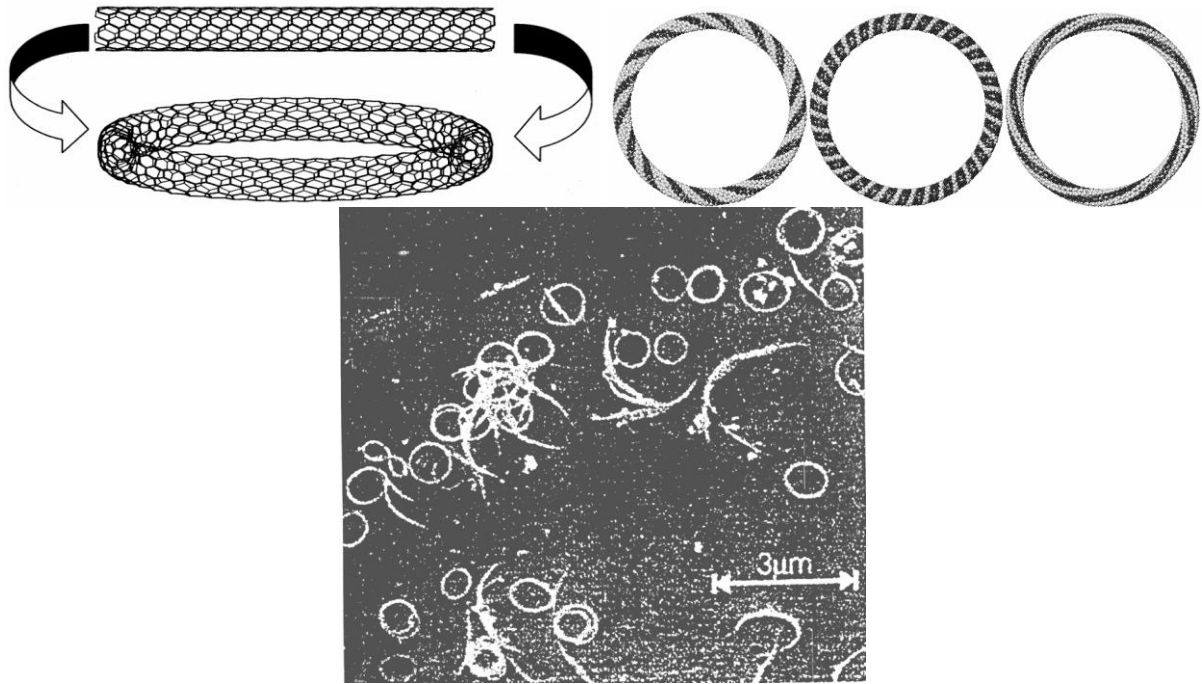
Gambar 8.6 Pertama lima mode getaran untuk SWNT dan dua batasan NT; Getaran dari Satu kantilever NT yang dikurung; Osilator di dasar MWNT.

Namun fitur getaran NT yang paling aneh diyakini sebagai cara penyimpanan bisikan yang sangat intensif dan rendah yang disebutkan di atas. Frekuensi getaran akustik gigahertz tersebut sesuai dengan gigahertz gelombang mikro elektromagnetik. Bila frekuensi getaran NT akustik alami sama dengan frekuensi radio dari microwave eksternal yang menyebabkan terjadinya interaksi resonansi ke Coulomb memaksa antara medan listrik dari microwave dan muatan listrik CNT menjadi mungkin. Penyerapan kuat gelombang mikro 2,45 GHz yang terjadi diamati oleh Imholt et al. Di SWNT yang tidak diotorisasi untuk menyebabkan pengapian, pembakaran, penggumpalan, gerak mekanik yang intens, dan volume yang meluas. Seseorang bisa memikirkan interaksi resonansi yang bertanggung jawab atas fenomena ini mencoba untuk menemukan frekuensi resonansi optimal meskipun tidak ada yang sistematis.

Dari hari ke hari nanodevises telah dikembangkan di atas dasar resonator nanotube, seperti sistem resonansi mikro-elektro-mekanis, aktuator, nanokantilever, nanobalances, sensor kimia molekuler, sensor transistor medan-efek, dll.

10.13. Nanothors from carbon nanotubes

Kornilov dari Kiev National University adalah yang pertama meramalkan adanya nanorings atau nanothores yang dibangun dari NTs dengan menyatukan ujungnya yang terbuka (Gambar 87). Selanjutnya ujung tersebut disintesis (gambar 87). Bentuk baru ini memberi sifat yang baru, misalnya, kemungkinan resonansi siklotron di medan magnet, yaitu seharusnya digunakan untuk pengembangan elektron nanoaccelerators atau untuk menciptakan medan magnet lokal yang kuat.



Gambar 8.7. Nanorings Karbon atau nanoterap diprediksi secara teoritis oleh Kornilov (Kornilov M., Isaev C. Pulsar (dalam bahasa Rusia) № 1, hal.14 (1998)) dan disintesis secara eksperimental (Martel R. et al., Alam, Vol 398, P. 299 (1999)).

11 NANOSTRUKTUR NANCARBON DAN NANOTUBE

Deformasi sekrup energi rendah ($\sim 0,2 \text{ S E N} < \text{eV} / \text{atom}$) berfungsi sebagai kriteria pembentukan NT. Oleh karena itu hanya struktur lapisan 2D dengan interaksi yang relatif lemah antara lapisan dapat berfungsi sebagai bahan bangunan untuk pembentukan nanotube. Ada beragam bahan semacam itu, khususnya boron nitrida, chalcogenides, dikalkalogen, oksida, fosfor, struktur molekul, dll

11.1 Fulborenes dan fulborenites, BN

Analogi fullerene dan fullerites

Boron nitrida adalah isomorfik analog yang penuh karbon memiliki semua modifikasi polimorfik untuk karbon allotrop, yaitu:

- sfalerit (c-BN) adalah analog dari berlian kubik (C),
- wurtzite (w-BN) adalah analog dari heksagonal lonsdelite (C),
- graphitelike h-BN adalah analog dari grafit (C).

Oleh karena itu, seseorang dapat dengan mudah memprediksi keberadaan BN-fullerenes, BN-nanotube dan BN-fullerites sebagai analog karbon.

Struktur apa yang dimiliki BN-fullerenes?

Keuntungan energi nampaknya merupakan kriteria pertama dari stabilitas yang dimilikinya. Dari standar pembentukan termodinamik enthalpi diketahui bahwa energi ikatan interatomik ikatan B-N (4,00 eV) lebih besar daripada obligasi B-B (2,32 eV) dan N-N (2,11 eV). Dari aturan pembentukan berikut ini No 1: Penyimpangan isi atom dari hubungan stoikiometri (1:1) harus minimum. Dengan kata lain, ini berarti harus dilakukan fulboren stabil tidak mengandung pentagon dan cincin cacat lainnya yang khas untuk fullerenes namun harus dibangun dari 4-, 6-, 8-, 10 dan bahkan cincin lainnya. Aturan ini telah dikonfirmasi kemudian oleh spektrum kehilangan energi elektron (EELS) dari fulboren yang disintesis.

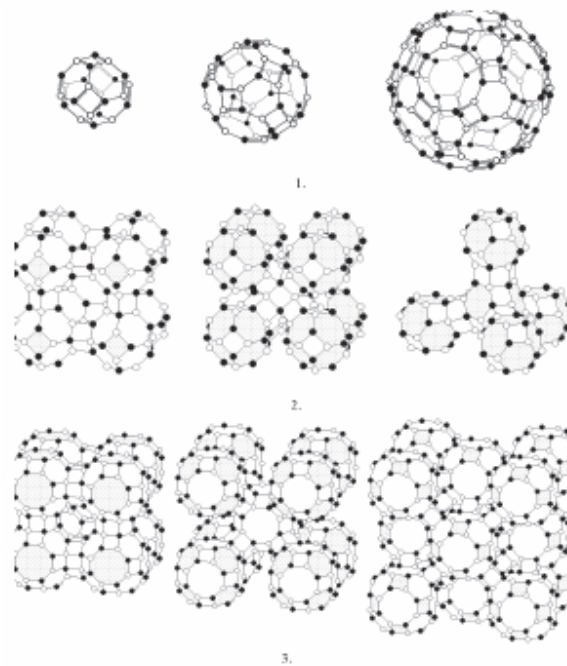
TABEL 9. Parameter geometrik fulboren. Na, Nb, N4, N6, N8, N10 adalah nomornya Dari atom, ikatan, kuadrat, segi enam, segi delapan, dan decagons respectively; D4, d6 adalah Diameter molekul dalam angstrom sepanjang segi empat dan segi enam; Dan ada Parameter kisi dalam angstrom, ρ adalah kerapatan dalam g / cm^3 .

Aturan dari segilima terisolasi C_5 di mana setiap segilima dikelilingi oleh lima segi enam dikenal sebagai kriteria stabilitas kedua buckminsterfullerene C_{60} karena dari semua valensi atom karbon akan menjadi 4. Dalam hal ini cincin segilima C_6 ini dari tipe struktur Kekule dengan B-N bergantian B dan N dan ikatan $B = N$. Dari ini Analogi mengikuti aturan stabilitas kedua No 2: aturan kotak terisolasi C_4 atau cincin terisolasi lainnya bahkan memastikan valensi 4 untuk semua atom molekul. Di antara sejenis spheroid Cembung Archimedes polyhedra ada sekumpulan polyhedra kecil yang memenuhi aturan keduanya. Tiga terkecil dari mereka ditunjukkan pada gambar. 88, yaitu, B12N12, B48N48, dan B60N60. Pada tabel 9 parameter mereka disajikan. Molekul Fulborene B60N60 adalah analog penuh C_{60} , karena memiliki:

- icosahedral I-simetri;
- Bentuk bola dengan penyimpangan terkecil dari jumlah sudut 3.600;
- 12 dekonstruksi terisolasi, bukan 12 pentagons yang terisolasi;
- energi kohesif terendah ($\sim 5,63 \text{ eV}$ per atom);
- gap HOMO-LUMO tertinggi (8.73 eV)

Pada tabel 9, ditunjuk kankristal kovalen juga yang mungkin secara teoritis dibangun dari molekul yang menyediakan ikatan kovalen di antara muka molekul. Ini Memberikan aturan kristalografi sederhana No 3 yang mengatur kopolimerisasi molekul, yaitu jumlah ikatan kovalen ganda di antara kedua sisi sambungan harus sama dengan jumlah ikatan kovalen tunggal bolak-balik.

Perhatikan bahwa fulborenit BCC B12N12 memiliki densitas ($5,18 \text{ g / cm}^3$) lebih besar dari pada berlian ($3,5 \text{ g / cm}^3$). Ini bisa disebut berlian sangat padat.



Gambar 88.1. Fulborenes B12N12, B24N24, dan B60N60, analogan boron nitrida dari carbon fullerenes; 2 - fulborenite dengan kubik, BCC dan berlian sederhana, di simpul dimana molekul B12N12 ditempatkan; 3 - dengan kubik sederhana, FCC dan kisi BCC, dalam simpul dimana molekul B24N24 ditempatkan; 4 - kristal molekuler dan rantai polimer yang dibangun dari fulborenes B60N60

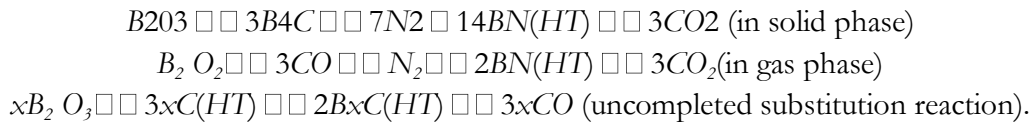
Wurtzite B12N12 memiliki kisi berlian heksagonal (lonsdelite), dalam simpul yang ditempatkan diantara molekul B12N12. Ini adalah hyperdiamond, densitasnya ($2,24 \text{ G / cm}^3$) lebih kecil dari pada grafit seperti h-BN ($2,29 \text{ g / cm}^3$). Fulborenite memiliki saluran berongga sebagai saringan molekuler, kelas baru Zeolit pada dasar boron nitrida.

11.2 Boron-nitrid nanotubes

BN-NT's pertama kali ditemukan di Amerika Serikat oleh Shopra dkk. Pada tahun 1995 oleh laser Ablasi h-BN Lalu Madam Loiseau dkk. Dari Perancis pada tahun 1996 telah disintesis BN-NT's dengan teknik pelepasan busur. Karena BN adalah arus dielektrik yang ditekan ke dalam lubang khusus dibor di elektroda tungsten logam. Kemudian di tahun 1997 BN-NT's, fulborenes dan bawang diperoleh oleh Golberg dkk. di Jepang.

Ii adalah kepentingan untuk dicatat bahwa dimana di Ukraina pekerjaan ini tidak diketahui karena Sains fullerene pada waktu 1997 itu belum berkembang. Namun V.Pokropivny

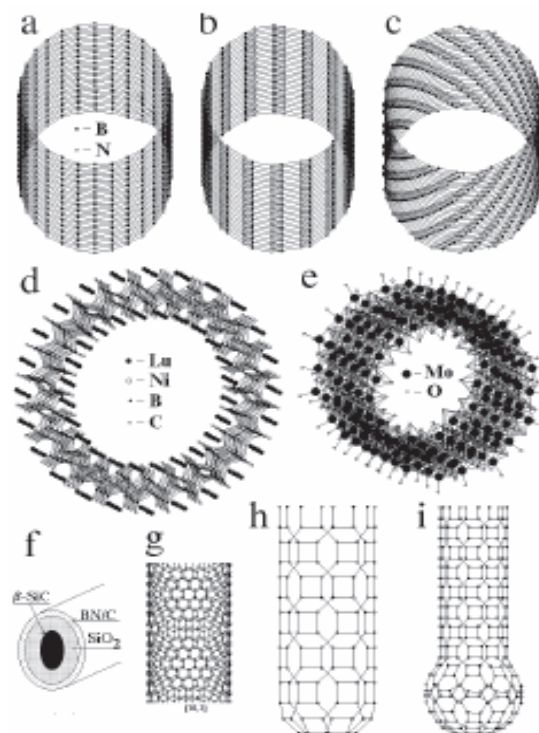
sudah meramalkan terlepas dari keberadaan BN-NT dan telah mengusulkan agar ahli kimia mensintesisnya. Ternyata, struktur nano fullerene seperti BN-NTs telah ada disintesis di IPMS di awal tahun 1984 namun pada saat itu mereka telah dibuang dalam penolakan sangat keras karena hanya berminat modifikasi BN. Kemudian melihat dari dekat sampel yang memimpin dalam tabel 15 tahun sejak saat itu Oleinik telah ditemukan BNNTs. mereka diperoleh dengan teknik karbothermal dengan mengikuti substitusi reaksi:



Campuran karbon dengan oksida boron di anil dalam tungku pada $T = 1200\text{ C} - 1800\text{ C}$ pada aliran nitrogen N_2 . Dibuat campuran B_xC_{1-x} -NTs pada $T = 15000\text{K}$, pada $16230\text{K} - B_xC_{1-x}N_y$ -NTs, dan di $17000\text{K} - BN$ -NTs. Pada suhu yang lebih tinggi, terbentuk pada pasangan t-BN thurbostratic Rhombohedral r-BN dengan campuran partikel fullerene BN, filamen platelet dan nanotube. Hasil ini baru diterbitkan pada tahun 1998-1999 dan kita menjadi yang maju yang mensintesis BN-NTs. Ini adalah sejarah instruktif bahwa para eksperimentalis harus bekerja sama erat dengan para teoretikus.

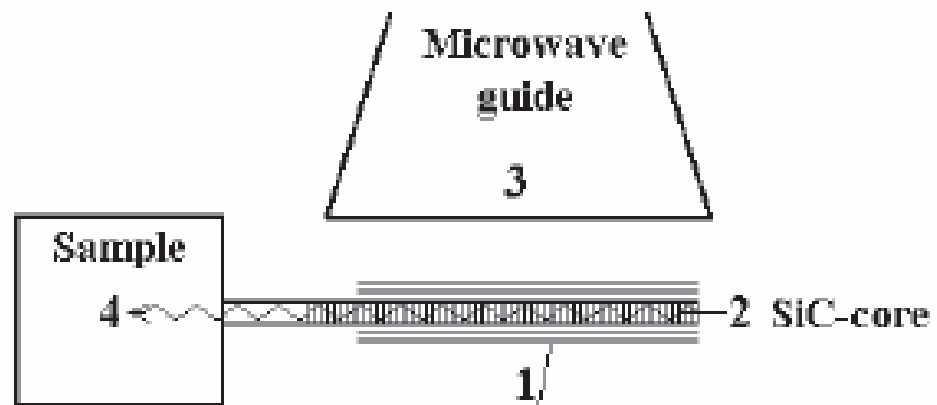
Boron nitride nanotube terdiri dari grafit-seperti heksagonal lapisan -BN. Apalagi lapisan B-N atau lapisan yang serupa dapat terdiri dari cincin heksagonal B_3N_3 namun juga tidak hanya bersih dari cincin B_2N_2 persegi yang dicampur dengan cincin oktagon B_4N_4 yang ditunjukkan pada gambar 89, atau lainnya Bersih dari cincin $B_4N_4 / B_6N_6 / B_{10}N_{10}$ dan sebagainya.

Berbeda dengan dielektrik C-NTs dan BN-NT' selalu dengan celah pita di dekat 5.8 EV. Ini memberi kesempatan untuk menggunakannya dalam kombinasi dengan melakukan C-NTs untuk pengembangan heterostruktur silinder koaksial



Gambar.89. Beberapa jenis noncarbon nanotube: a, b, c adalah zig-zag, lengan-kursi, dan kira BN-NT; g adalah kiral (10,1) BN-NT; h adalah BN-NTs, digulung dari lembaran 4- dan 8-Cincin; e adalah LuNiBC-nanotube; f adalah oksida MoO-nanotube.

Sekali lagi BN adalah bahan piezoelektrik yang bisa digunakan dalam pengembangan piezoelektrik transduser osilasi listrik menjadi getaran akustik dan sebaliknya rentang frekuensi hipersonik sangat tinggi. Oleh karena itu generator fonon, yaitu laser fonon (Phaser), mungkin berfikir untuk tidak dikembangkan, ditunjukkan pada gambar. 90



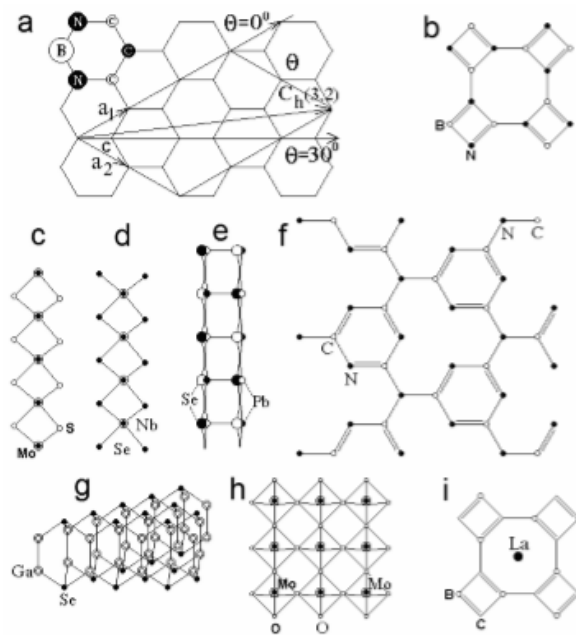
Gambar 90. Penyiapan generator hipersonik.

11.3. Dichalcogenide NTS

Dichalcogenides ditentukan sebagai senyawa dari rumus umum MeX_2 , di mana $Me = Mo, W, Nb, Ta$; $X = S, Se, Te$, yang memiliki struktur heksagonal berlapis (gbr. 91).

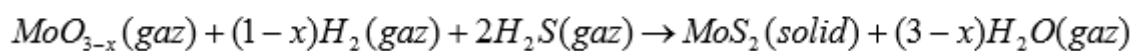
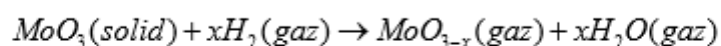
Ara. 91. Berbagai jenis lembar akan meluncur di berbagai jenis nanotube noncarbon: a) (6,6) BN; b) (4,8) BN; c, d, e) dichalcogenides; g) chalcogenides; f) lowongan (6,6) lembar CN; h) MoO₆; i) (4,8) LABC.

Ara. 91. Berbagai jenis lembar akan meluncur di berbagai jenis nanotube noncarbon: a) (6,6) BN; b) (4,8) BN; c, d, e) dichalcogenides; g) chalcogenides; f) lowongan (6,6) lembar CN; h) MoO₆; i) (4,8) LABC.



Ara. 91. Berbagai jenis lembar akan meluncur di berbagai jenis nanotube noncarbon: a) (6,6) BN; b) (4,8) BN; c, d, e) dichalcogenides; g) chalcogenides; f) lowongan (6,6) lembar CN; h) MoO6; i) (4,8) LABC.

Lembaran sendiri goffered sementara pasukan interaksi interlayer van der Waals yang lemah sehingga jarak antar lapisan $\sim 6-7$ angstrom secara signifikan lebih besar dari senyawa berlapis lainnya. Ini berarti bahwa ke dalam lubang interlayer semua jenis elemen pengotor dari hidrogen sampai dengan logam berat yang disebut intercalates dapat diselingi. Seperti senyawa diberi nama sebagai dichalcogenides diselingi. sifat mereka dapat dengan mudah bervariasi di berbagai dengan memvariasikan konten dan konsentrasi intercalates. Hal ini terbukti secara teoritis bahwa lembar dichalcogenide dapat dengan mudah digulung dalam MeX2nanotubes. Berbagai nanotube tersebut telah disintesis beberapa tahun yang lalu setelah penemuan nanotube karbon. R.Tenne dari Weizmann Institute, Israel, adalah yang pertama yang telah diperoleh MoS2-nanotube dalam oven sesuai dengan berikut reaksi kimia:



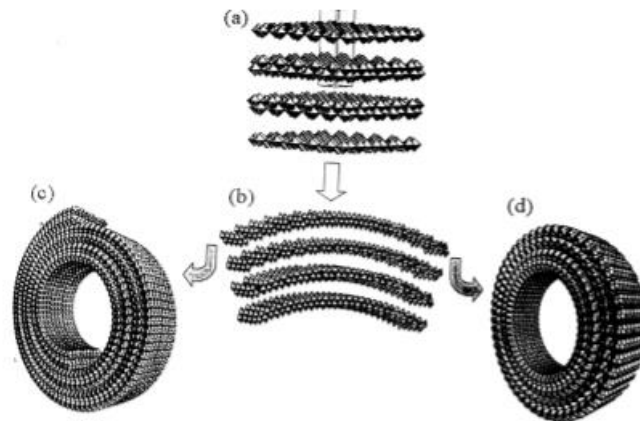
Dalam proses sintesis yang MeX2-NTS mengamati sendiri pengumpulan yang kerap kali dalam bundel nanotube dalam jenis hutan atau tali membentuk 2D memerintahkan array, kristal dibangun dari nanotube 1D.

Dichalcogenide MeX2-NTS dapat dimanfaatkan sebagai bahan hidrogen-disimpan, sebagai nanolabrics, dll efek Tertarik ditunjukkan oleh kelompok Remskar dari Slovenia, yang WS2 tungsten selenide, yang dalam keadaan massal tidak membentuk setiap senyawa dengan emas, di jenis nanotube ditemukan untuk membentuk WS2-Au senyawa yang tidak diketahui sebelumnya.

11.4. NTS oksida

Oksida pada dasarnya logam tahan api, misalnya molibdenum, terdiri dari octahedrons SD MoO6 atau tetrahedrons MoO4 yang mungkin berhubungan dengan simpul, tepi dan wajah sehingga kemasan di berbagai jenis senyawa. Dalam ikatan tertentu dengan tepi oktahedra dapat membentuk lapisan dan ganda lembar di pesawat (010) ditunjukkan dalam gambar. 92, memberikan senyawa struktur MoO3. Formula ini berikut karena: 1) dua atom atas segi delapan

tidak ikatan dengan octahedrons lain ($2 = 2$); 2) empat atom bidang segi delapan persegi terikat oleh tepi dengan empat octahedrons terdekat memberikan 1 atom ($4/4 = 1$) dalam formula. Lemah van der Waals dan interaksi ionik bertindak antara lapisan, sedangkan ikatan kovalen-ionik yang kuat bertindak di pesawat antara octahedrons. The MoO₃-NTS telah disintesis oleh penguapan Mo-kabel dengan kekuatan arus listrik oksigen udara melalui reaksi oksidasi ($3 \text{ MoO} \rightarrow \text{Mo}_3\text{O}_{10} + 3/2 \text{ O}_2$). Partikel asap putih dikumpulkan pada substrat. Struktur MoO₃ yang - NTS ditunjukkan pada gambar. 92. vanadium oksida V₂O₅-NTS disintesis oleh ablasi laser dan busur-discharge dari vanadium di udara dengan reaksi oksidasi yang sama. Untuk hari berbagai nanotube oksida pada dasar TiO₂, SiO₂, ZnO, MgO, helicoids dari SiO₂, SiO₂ - NTS dalam template membran disintesis. Secara khusus, TiO₂ - microtubes telah disintesis dengan teknik sol-gel di Tartu University oleh Maeorg, Redo dan Jarvekulg. Sifat nanotube oksida murni dipelajari belum. oksida transparan akan meluncur di nanotube harus sebuah jelas biara untuk menunjukkan kombinasi unik dari sifat, oksida massal non transparan mungkin transparan dalam bentuk nanotubular, dll

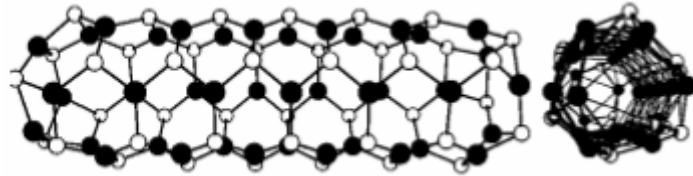


Ara. 92. Skema lembar oksida bergulir (a), yang terdiri dari bahan kimia terikat octahedrons MeO₆ ke dalam roll (c) dan tabung (d).

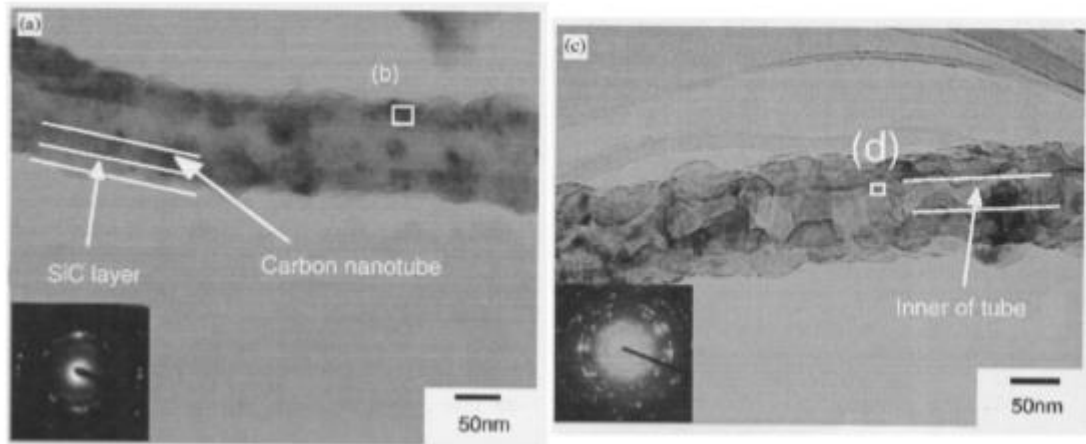
11.5. jenis lain dari nanotube noncarbon

Kelompok nanotube noncarbon dalam beberapa waktu terakhir berkembang pesat, khususnya, nanotube pada dasar polimer molekul, karbida, dll, telah disintesis. semikonduktor bahkan nonlayered seperti GaAs diperoleh dalam bentuk nanotube dalam template membran menggunakan teknik nanolithography. masalah intrik adalah adanya nanotube pada dasar silikon karbida sebagai dasar lebar band gap semikonduktor untuk nanoelectronics tera-hertz masa depan. Sesuai dengan perhitungan teoritis yang dilakukan oleh kimia kuantum metode RHF / 6-31G (dibatasi Hartree-Fock pada basis orbital molekul 6-31G) itu menunjukkan bahwa satu-dinding SiC-NTS mungkin menjadi stabil tapi biasa berlapis nanotube SiC seperti C-NTS belum diamati secara eksperimen. Namun metastabil beberapa lapisan SiC-NTS, nanotube poli-nano-grained diperoleh serta serat nanotubular oleh deposisi uap kimia dari methyltrichlorosilane di 800-10000C kisaran suhu. Untuk menghindari inkonsistensi semua SiC nanotube dalam ketergantungan dari struktur dinding mereka disarankan oleh penulis buku untuk mengklasifikasikan bawah tiga macam ditunjukkan pada gambar. 93-95: 1) NTS biasa berlapis dengan lapisan digulung ditunjukkan pada gambar. 93; 2) polynanocrystalline NTS dinding yang

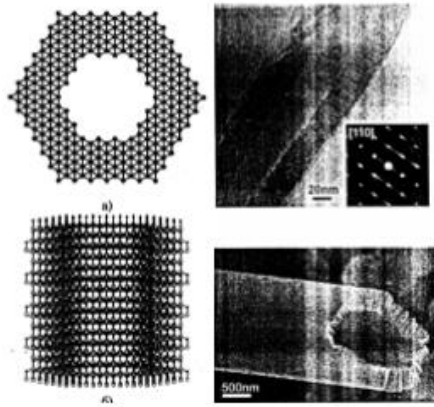
terdiri dari nanograins terkait ditunjukkan pada gambar. 94; 3) NTS monocrystalline dengan dinding kristal yang sempurna, ditunjukkan pada gambar. 95.



Ara. 93. Biasa tunggal-dinding SiC nanotube pertama order 1-st dihitung dengan ab initio-DFT / 3-21 metode (Pokropivny V., Silenko P. Exp.Theor.Chem. №1, (2006)).



Ara. 94. Karbon nanotube ditutupi oleh lapisan SiC (a) dan nanograine SiC nanotube order 2-nd kedua, dinding yang terdiri dari nanograins SiC (c) (Taguchi T., Igawa N., Yamamoto H., Shamoto S., Jitsukava S. // Physica E. (2005)).



Ara. 95. Monocrystalline tidak melengkung nanotube tidak digulung order 3-th ketiga, (111) dinding yang normal terhadap sumbu tabung: struktur teoritis SiC-NT [Pokropivny V., Silenko P. *Exp.Theor.Chem.* №1, (2006)] dan eksperimen diperoleh Si-NT [Hu J., Bando Y. *NIMS Sekarang International.* 3, 2 (2005)].

Untuk hari disimpulkan bahwa: 1) biasa SiC-NTS dari 1-st jenis yang tidak stabil kecuali untuk satu atau -dua-lapisan NTS; 2) stabil SiC-NTS dari 1 th-baik dan SiC-NTS dari 3-th jenis tidak ditemukan sejauh; 3) hanya NTS monocrystalline dan serat nanotubular dari 2-th jenis disintesis jelas.

12. APLIKASI nanotube

12.1. Bidang Emitting Transistor (FET) berdasarkan C-NTS

Transistor (triode) adalah perangkat elektronik saat ini di mana antara dua elektroda di bawah tegangan bias V_{bias} sangat bergantung pada tegangan gerbang V_{gate} di pintu gerbang ketiga elektroda. Tans adalah yang pertama yang dibuat transistor pada dasar semikonduktor nanotube karbon, yang ditunjukkan pada gambar. 96.

Ara. 96. Set-up dari field pertama memancarkan transistor pada basis dari C-NT dan kurva currentvoltage, $I-V_{bias}$ ketergantungan pada $V_{gate} \sim -3-8$ V. nanotube kebohongan antara dua nanoelectrodes platinum pada nonconducting substrat kuarsa. lapisan silikon memainkan peran gerbang elektroda. Di bawah V_{gate} positif tetes saat ini sementara di bawah negatif itu meningkat. (SJ Tans, et al. Nature V.393, 49-51 (1998)).

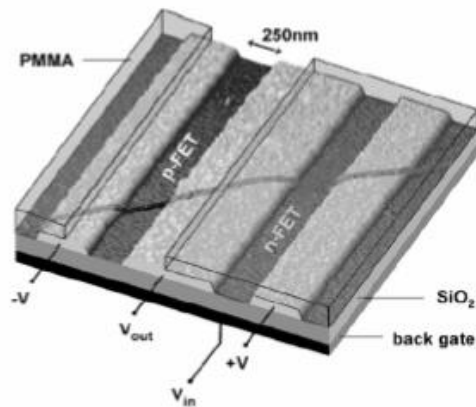
Semikonduktor C-NT pada umumnya memiliki ketahanan yang kuat di V_{bias} karena adanya celah pita. Namun diterapkan tegangan gerbang V_{gate} menginduksi medan listrik di C-NT yang tikungan energik band yang pada gilirannya mengubah arus. lead potensial negatif meningkat sementara positif untuk mengurangi arus melalui C-NT. Hal ini terbukti dari konduktivitas lubang sebagai pembawa muatan utama dalam transistor C-NT. Konsentrasi lubang di C-NT diperkirakan menjadi salah satu per 250 atom karbon, yang di urutan besarnya lebih besar dari pada grafit (satu lubang per 104 atom karbon).

12.2. sirkuit logis

sirkuit elektronik modern didasarkan pada pengolahan beralih transistor dalam modus ON / OUT. Pekerjaan mereka digambarkan oleh terendah dari Bullet aljabar. Hal ini memberikan kesempatan menggunakan pengolahan informasi digital yang pada gilirannya mengatasi suatu pengolahan analog dalam posting / membaca informasi yang berkualitas. Untuk realisasi elektronik skala kalkulus atas 2 dasar adalah idealnya cocok di mana ON dan OUT sesuai dengan 0 atau 1 dari bilangan bulat biner, yang berhubungan pada gilirannya untuk logika 1 (TRUE) atau 0 (FALSE). Tiga fungsi logis utama telah dirancang disebut sebagai OR, AND, NOT pada dasar fungsi-fungsi dasar. Ketiga fungsi logis diketahui semua diminta untuk sirkuit digital dibangun dan di komputer gilirannya, karena pada dasarnya setiap prosesor dikenal untuk menyajikan kombinasi bercabang kompleks 3 fungsi-fungsi ini.

12.2.1. tegangan inverter

Tegangan inverter mengubah tanda tegangan input V_{in} menjadi output reversibel tanda $V_{out} = -V_{in}$. Jika di sirkuit logis nilai positif akan diadopsi sebagai logika 1 sementara negatif sebagai 0 maka inverter menjadi logis TIDAK. inverter tersebut pada dasar C-NTS telah menjadi menjadi contoh pertama dari nanocircuit logis pada molekul tunggal. Derycle telah mengembangkan inverter pada dasar semikonduktor NT 1,4 nm diameter dengan band gap 0,6 eV. Nanotube diganti pada silikon dielectric substrat (Si) ditutupi oleh silika tipis (SiO_2) lapisan dalam kontak dengan tiga elektroda emas. inverter terdiri dari dua jenis lapangan memancarkan transistor, yaitu, dengan elektron (n-FET) dan lubang (p-FET) konduktivitas (gbr. 97). Biasanya C-NT memiliki jenis lubang konduktivitas tetapi berubah pada konduktivitas elektron ketika didoping dengan kalium. Jika salah satu setengah dari tipe-p NT akan diolah oleh kalium dengan lapisan menengah PMMA dari transisi pn terbentuk.

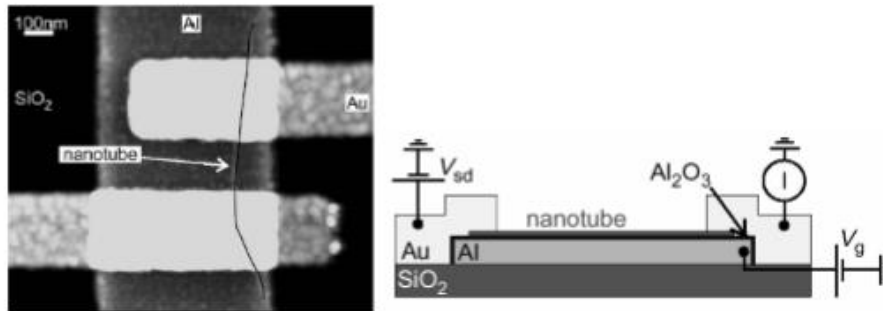


Ara. 97. Tegangan inverter pada dasar tunggal C-NT dengan konduktivitas tipe-p (kiri setengah) dan tipe-n (setengah kanan) diganti pada tiga elektroda (A. Derycke, et al. Nano Lett. 1, 453 (2001))

Dalam inverter seperti tegangan V_{in} diterapkan di luar gerbang elektroda sedangkan potensi V_{out} dibunuh dari elektroda tengah. Kiri dan elektroda yang tepat digunakan untuk menerapkan tegangan bias tegangan V . Positif gerbang V_g mempromosikan arus melalui tipe-n NT karena pertumbuhan konsentrasi elektron bebas di n-FET dan menekan saat ini di tipe-p NT karena peningkatan konsentrasi lubang bebas di P-FET. tegangan negatif bertindak dengan cara yang berlawanan.

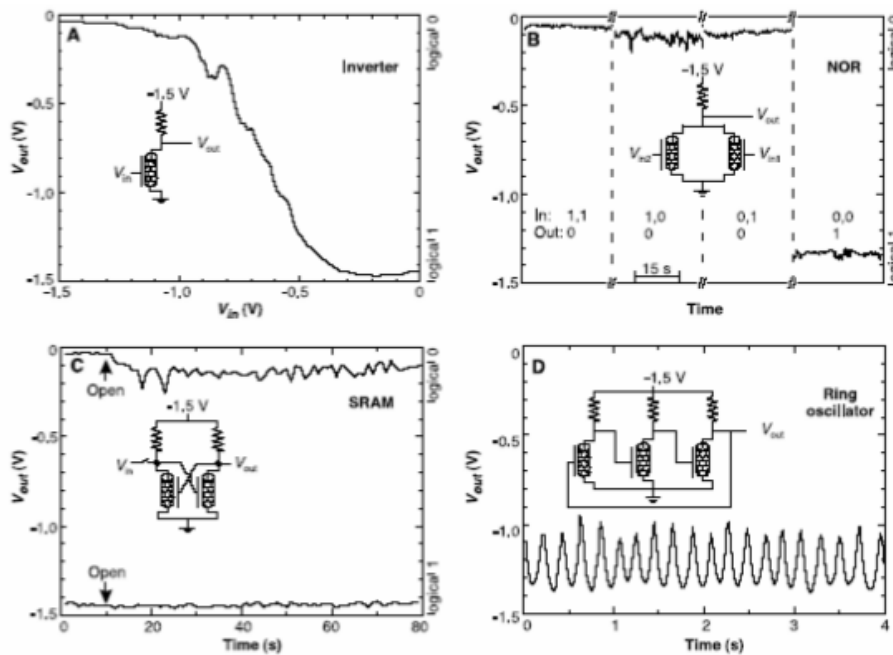
12.2.2. Chip dengan unsur-unsur logis

Untuk meningkatkan efektifitas sirkuit elektronik di dasar FET, mereka harus dikemas di substrat sepadat mungkin. Bachtold mengambil langkah pertama di jalan integrasi elemen logis, fabrikasi chip terkecil di dasar C-NTS diatur pada film Al_2O_3 alumina dengan aluminums gerbang bawah. Ara. 98 menunjukkan salah satu chip FET ini.



Ara. 98. Bidang transistor berdasarkan C-NT sebagai salah satu unsur chip terkecil (A. Bachtold, et al. Ilmu, V.294, 1317 (2001)).

Ara. 99 menunjukkan contoh elemen sirkuit logis.



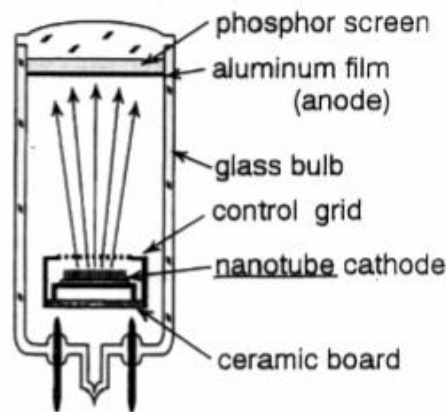
Ara. 99. karakteristik listrik dari satu, dua, dan sirkuit tiga transistor pada basis dari C-NTS. A) Satu-transistor inverter dan ketergantungan dari tegangan output V_{out} pada input V_{in} . B) Dua-transistor unit logis TIDAK-OR (NOR) dan ketergantungan dari tegangan output V_{out} tentang kemungkinan negara masukan (0,0), (0,1), (1,0) dan (1,1). C) Static random access memory (SRAM) pada dasar dua transistor pemicu. D) Tiga-transistor cincin rangkaian osilator pada dasar semikonduktor C-NTS [A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, sirkuit Logika dengan transistor nanotube karbon, Sains, 294, 1317 (2001)].

Ditunjukkan pada gambar. 99, B adalah dua transistor rangkaian dengan dua input V_{in1} dan V_{in2} , diperoleh perubahan satu inverter pada dua yang terkait secara paralel. Jika salah satu atau kedua transistor berada dalam keadaan kesatuan logis maka salah satu NT setidaknya dalam keadaan konduktif dan $V_{out} = 0$ (nol logis). Jika kedua NTS berada dalam keadaan nonconductive kemudian kesatuan logis adalah di output. Jadi untuk dua-transistor sirkuit logis Y ini $Y(0,0) = 1$, $Y(1,0) = 0$, $Y(0,1) = 0$, $Y(1,1) = 0$, yang sesuai dengan fungsi logis $YAB = + uuuuv$, yaitu penjumlahan logis dengan mengikuti negator logika NOT, dilambangkan sebagai OR-TIDAK atau NOR. Nonconjunction elemen NOTAND atau NAND dihubungkan dengan elemen TIDAK memberikan elemen OR. Pertimbangan sirkuit dibangun dari dua inverter (gbr. 99, C), di mana output dari satu inverter terhubung dengan

masukannya sama saja. Pemicu diperoleh dalam hasil yang dikenal sebagai rangkaian flipflop yang merupakan sel dasar dari statis random access memory (SRAM) di komputer. Dalam pemicu seperti dua keadaan stabil adalah mungkin, (1,0) dan (0,1), sesuai dengan saat ini hanya tersisa atau hanya melalui nanotube benar. Pasangan ini negara digunakan untuk desain kesatuan logis 1 atau nol. Jika tegangan input diterapkan pada gerbang transistor yang tepat $V_{in} = 0$, maka tidak ada arus di nanotube benar ada dan tegangan di pintu gerbang sebelah kiri menjadi menjadi $V_{out} = -1,5 \text{ V}$ inspirasi arus dalam nanotube kiri. Jika di sini masukan V_{in} kontak rusak dari sistem datang dalam ini (1,0) negara selama waktu yang lama (70 detik pada ara. 99C). Jika dibandingkan tegangan gerbang $V_{in} = -1,5 \text{ V}$ diterapkan pada transistor yang tepat, maka resistensi dari NT benar akan turun saat tegangan di pintu gerbang sebelah kiri akan meningkat menjadi $V_{out} = 0$ yang sesuai dengan keadaan (0,1) dari sistem. Dalam hasil pemicu “mengingat” tegangan V_{in} terakhir sehingga informasi dapat dibaca mengukur tegangan output V_{out} .

12.3. Indikator dan layar datar

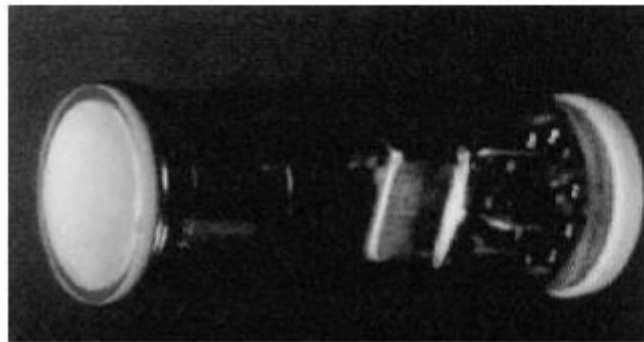
NTS karbon tipis memiliki geometri ideal untuk emisi elektron karena jari-jari mereka tip terkecil atomistik yang menghasilkan gilirannya untuk kekuatan medan listrik yang tinggi, di urutan besarnya lebih besar dari fungsi kerja elektron. Apalagi C-NTS dikenal untuk memamerkan kekuatan tinggi, mencair suhu, ketahanan terhadap media yang agresif sebagai grafit, dan mampu bekerja dalam ruang hampa teknis. emitor dingin di dasar C-NTS diusulkan untuk menjadi elemen kunci untuk TV panel datar masa ditetapkan sebagai alternatif untuk emitter panas di dasar tabung elektron-beam, yang memungkinkan untuk menghindari tinggi yang berbahaya asseverated 20-30 tegangan kV . Pada suhu ambien C-NT mampu memancarkan elektron dan arus kepadatan yang sama sebagai katoda tungsten standar beroperasi pada suhu tinggi dan tegangan. Set-up dari layar panel cahaya pada dasar C-NTS dijepit pada katoda dan berorientasi ke arah anoda ditunjukkan pada gambar. 100.



Ara. 100. Set-up dari layar panel cahaya pada dasar emisi autoelectron nanotube karbon (de Heer).

Untuk mendapatkan gambar fosfor ditutupi di anoda aluminium. syok elektron menggairahkan molekul fosfor ini yang pendar foton cahaya di bawah transisi ke keadaan dasar. Misalnya fosfor pada dasar seng sulfida dengan tembaga dan aluminium doping bersinar di kisaran hijau sementara perak diolah dalam kisaran biru. lampu merah memberikan fosfor pada dasar Y_2O_3 yttrium oksida diolah oleh europium. Jelas untuk mengarang seperti panel array memerintahkan tinggi nanotube pada area yang luas diminta. Mereka dapat tumbuh dengan teknik Template CVD. Dalam jenis template zeolit seperti alumina Al_2O_3 atau silika SiO_2 sering digunakan karena mereka berisi array dari nanoporous silinder memerintahkan. Array dari pori-pori khas

diameter 40 nm dan interpore jarak 100 nm ditanam oleh etsa elektrokimia aluminium dalam asam. kobalt awal diendapkan di bagian bawah pori-pori yang berfungsi sebagai catalysist untuk pertumbuhan nanotube. Mereka pertumbuhan di dalam pori-pori di bawah pirolisis asetilena di atmosfer nitrogen pada 700 ° C. Rata-rata kepadatan nanotube adalah $\sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$, ketebalan dinding dekat 10 lapisan graphene, sebuah daerah substrat mungkin beberapa meter persegi. Untuk hari seperti tinggi-terang sumber cahaya di dasar C-NTS telah dibuat (gbr. 101). Ini terdiri jika katoda, grid dan anoda di dalam tabung gelas dari 32 mm. Itu permukaan bagian fosfor doped memberikan lampu biru, hijau dan merah diendapkan. Itu permukaan luar lensa dijepit yang memfokuskan cahaya di tengah tabung gelas. sirkuit elektronik dijepit di lampu-cap. Lampu ini dengan katoda dingin sangat efisien, terang yang terlihat pada jarak yang sangat besar di bawah 70o sudut pandang.



Ara. 101. Daya terang mini-lampu dengan katoda dingin di dasar CNT (NS027A, Noritake).

12.4. Termometer

Termometer setidaknya telah dibuat pada dasar MgO nanotube memainkan peran kapiler yang ditunjukkan pada gambar. 102.



Ara. 102. Thermometer pada dasar MgO nanotube, dibuat di NIMS, Jepang.

13. kristal fotonik

13.1. ide fisik untuk kontrol lampu via difraksi Bragg

Kecenderungan untuk miniaturisasi sirkuit terpadu (IC) bertemu dengan pembatasan fisik pada ukuran elemen semikonduktor. Kepadatan unit SD di-hari IC (~ 10 juta / cm^2) mencapai tingkat berujung nya. keterbatasan ini telah menyebabkan konsep Photonics di mana sesuai foton bukan elektron berfungsi sebagai pembawa informasi.

Kuantum cahaya memiliki sejumlah keunggulan dibandingkan elektron, yaitu:

1. kecepatan cahaya adalah di 3 urutan besarnya lebih besar dari kecepatan Eksitasi elektron ($\approx 10^8$ m / s), oleh karena itu foton mampu membawa dan mengirimkan informasi lebih besar per detik dari elektron.
2. Interaksi antara foton tidak ada, maka band ditransmisikan untuk serat optik (≈ 1 THz) secara signifikan lebih luas daripada link transmisi elektronik dalam komunikasi telepon biasa (≈ 1 MHz).
3. kerugian Perlawanan secara signifikan lebih kecil.

Namun pada rute pengembangan sirkuit terpadu sepenuhnya optik jumlah masalah telah muncul dari pengembangan elemen logis optik, seperti beralih optik, dioda dan perangkat optik lainnya sebagai analog elektronik mereka. Untuk tujuan kelas baru bahan optik, kristal fotonik (PC), telah diusulkan dan dikembangkan. konsep dasar PC didasarkan pada gagasan Yablonovitch, yaitu, untuk mengatur sifat radiasi cahaya, dan ide Jone, yaitu, untuk mendorong lokalisasi cahaya di PC khusus dalam cara yang mirip dengan mengemudi elektron dalam semikonduktor konvensional. Mari kita ingatkan bahwa elektron sebagai partikel kuantum dan gelombang de Broighl yang disebarkan di periodik kristal kisi atom, parameter yang selaras band energi. Yang mengatur tentang struktur dan isi dari kisi semikonduktor terletak di dasar fabrikasi bahan elektronik dan perangkat. gelombang elektromagnetik dan cahaya optik secara khusus memiliki panjang gelombang (400-800nm) dalam dua urutan besarnya lebih besar daripada untuk gelombang elektronik (~ 5 nm). Ide ini muncul untuk membentuk kisi periodik untuk foton mirip dengan kristal kisi atom untuk elektron. Karena interaksi foton atau gelombang elektromagnetik dengan materi ditentukan oleh fungsi permitivitas dielektrik), ($\omega \epsilon$ q itu diminta untuk tujuan ini untuk membangun beberapa kisi periodik terdiri dari partikel atau / dan kabel atau / dan lapisan dibedakan dengan permitivitas dielektrik mereka . Oleh karena itu untuk mewujudkan konsep PC bahan komposit heterogen diminta dengan permitivitas dielektrik periodik dalam satu, atau / dan dua, atau / dan tiga arah. ini mengikuti tujuan Photonics, yaitu, untuk memerintah foton dalam PC mirip dengan elektron dalam semikonduktor tuning struktur PC dan bahan dielektrik periodik seperti $(q,w,x,y,z) \epsilon_{qxyz} \omega$ -lattice. Oleh karena itu kristal fotonik (PC) terlihat sebagai kisi periodik terdiri dari nol, satu, atau dua dimensi struktur dengan permitivitas dielektrik periodik berganti-ganti $(q,w,x,y,z) \epsilon_{qxyz} \omega$ atau / dan magnetik permeabilitas $(q,w,x,y,z) \mu_{qxyz} \omega$. Photonics adalah fundamental dan teknik ilmu yang kompleks di Juni ini kisi ilmu material, optik, dan elektronik difokuskan pada penelitian interaksi dari PC dirancang dengan gelombang elektromagnetik eksternal ditujukan untuk pengembangan PC dan perangkat tuning fungsi dielektrik periodik $(q,w,x,y,z) \epsilon_{qxyz} \omega$, $D = \epsilon E$. Demikian pula itu spintronics diangkat sebagai ilmu pengetahuan di persimpangan ilmu material, magneto-optics, dan elektronika, difokuskan pada penelitian interaksi struktur spin periodik dengan gelombang elektromagnetik ditujukan untuk pengembangan kristal magnetik dan perangkat tuning fungsi magnetik periodik $\mu(q, \omega, x, y, z)$, $\mu = \mu H$.

Berbeda dengan serat optik, dimana cahaya disebarkan sesuai dengan total refleksi internal rendah, di PC sebuah cahaya disebarkan sesuai dengan Bragg difraksi dan pantulan pantulan sebagai elektron dalam semikonduktor.

Untuk foton di PC untuk elektron dalam semikonduktor, band fotonik muncul sebagai menjadi analog band elektronik energi, khususnya celah pita fotonik muncul sebagai analog band gap pada semikonduktor.

Secara analogi dengan ketidakmurnian dan cacat struktur pada semikonduktor, secara fotonik kristal manifold dari kotoran dan cacat struktur sebagai cacat pada kisi dielektrik periodik terbukti memungkinkan, sebagai analog dari titik-titik cacat, dislokasi, kesalahan susun, batas butir, dll. Misalnya, kekosongan di PC adalah tidak adanya satu partikel dielektrik, interstisial adalah partikel tambahan, dislokasi adalah tidak adanya satu setengah bidang yang tertutup rapat pada kisi partikel, susun kesalahan adalah kesalahan dalam urutan kemasan bidang partikel, dan lain-lain. Cacat semacam itu mungkin terjadi menghasilkan pembentukan keadaan fotonik lokal di dalam celah pita fotonik.

Opal, membran, zeolit menghadirkan contoh PC alami. Namun sebagian besar PC dikembangkan dalam bentuk arsitektur buatan, seperti kisi 3D nanopartikel, kawat nano, nanolayer dan kombinasi keduanya.

Efek ukuran memainkan peran kunci dalam pembentukan sifat PC. Misalnya di lapangan elektronik infra merah (perangkat penglihatan malam, dll.) Parameter kisi harus sebanding dengan panjang gelombang, biasanya $\lambda \sim a \sim 1 \mu\text{m}$, yaitu dalam ~ 3000 kali lebih besar maka kisi konstan kristal konvensional, namun dalam 100 kali lebih kecil maka diameter rambut manusia.

Dari segi teoritis, keunggulan PC terletak pada hal berikut.

1. Solusi persamaan Maxwell untuk media nanoelektrik dielektrik periodik mungkin diperoleh secara persis berbeda dengan persamaan Schrodinger untuk elektron yang sangat berinteraksi kristal solusinya yang besarnya sangat rumit.
2. Scaling ada untuk gelombang elektromagnetik karena tidak ada batasan mendasar ada untuk mereka dalam jenis konstanta Planck atau panjang jalur bebas untuk gelombang elektronik. Makanya, sifat PC untuk sentimeter, mikrometer atau kisaran gelombang nanometer sepertinya sama saja yang memungkinkan kita meniru dan mensimulasikan PC dan fotonik fenomena pada tingkat skala yang berbeda. Oleh karena itu desain komputer struktur PC dan pemodelan sifat PC menjadi alat yang ampuh untuk penyelidikan PC.

13.2. Metode Pembuatan Fotonik Kristal dan Membran

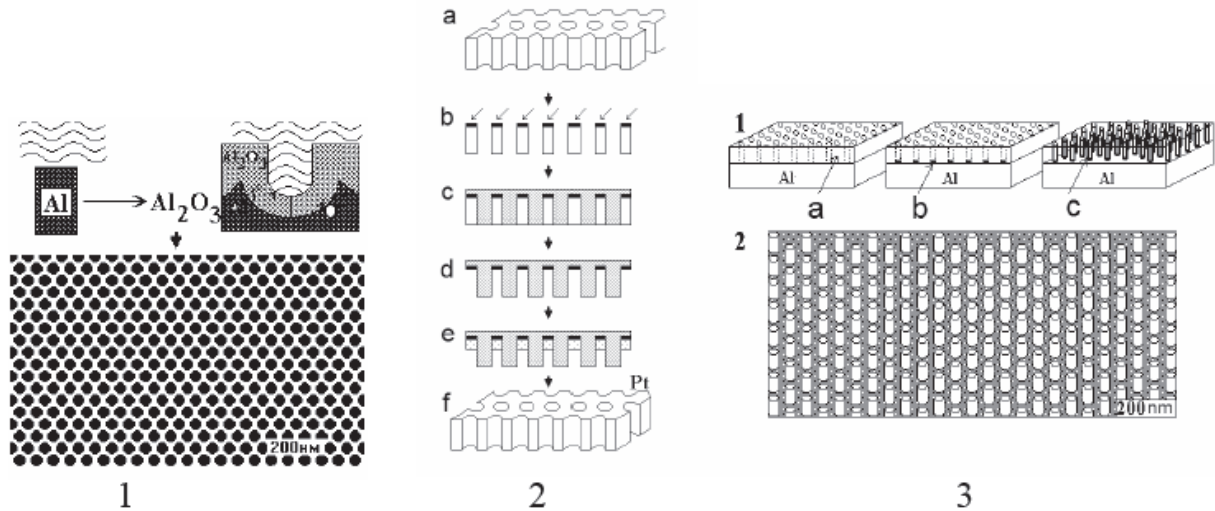
Berbagai metode dikembangkan, yaitu anodisasi elektrokimia Al_2O_3 dan SiO_2 , metode litografi (elektronik, ionik, foto, holografi), ionic pemboman polimer untuk mendapatkan membran, metode koloid untuk mendapatkan 3D opals, dll. 103 mengilustrasikan beberapa metode tipikal ini.

Sebelumnya kita telah mempertimbangkan metode pengendapan NT di bidang substrat, dimana NTs tumbuh normal ke permukaan. PB diperintahkan menurut jenisnya bundel, tali, susunan, hutan tapi dengan sejumlah defek pertumbuhan yang tidak diinginkan.

Untuk mendapatkan kisi 2D 2D yang sangat sesuai, disarankan untuk menyetorkan PB di substrat membran khusus memainkan peran template yang telah ditentukan sebelumnya struktur kisi Membran adalah pelat dengan saluran silinder membentuk 2D kisi. Membran

ditandai dengan diameter saluran, tipe 2D kisi (segitiga, persegi, heksagonal), parameter kisi, panjang NTs, dll.

Di bawah pengendapan uap kimia atau fisik pada membran di dalam saluran baik nanotube berongga maupun kawat padat dapat diperoleh dengan ketergantungan pada suhu, durasi proses, dan parameter kinetik lainnya yang memberikan kesempatan untuk membuat varietas struktur nano yang diminta.



Gambar 103.

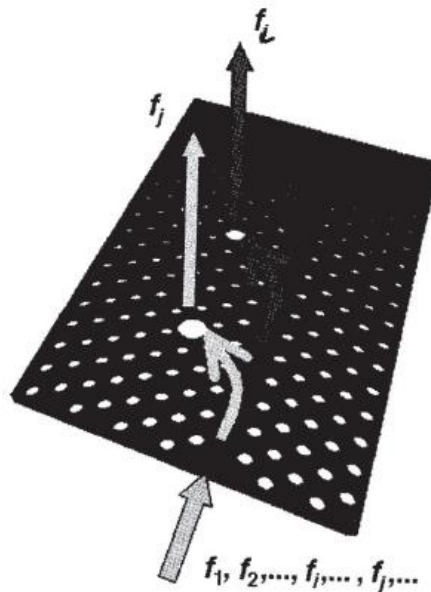
1. Metode elektrokimia anodisasi Al_2O_3 dan SiO_2 alumosilikat. Dalam beberapa asam isi-kisi triangular dikemas ketat dari saluran nanoporous terukir.
2. Metode Photolithography: a) adalah membran alumosilika, b) adalah katalis deposisi, c) adalah pengendapan senyawa atau logam yang diberikan, d) adalah pengendapan resist topeng, e) adalah etsa untuk menahan, f) adalah membran metalik (platina), yang mewarisi bentuk membran alumina awal.
3. Sintesis template kristal 2D C-NTs: a) adalah membran berpori; b) adalah latalis logam diendapkan di dasar nanochannels yang bertindak sebagai jangkar untuk tumbuh nanotube; c) adalah pengendapan karbon di dinding nanochannels; Berikut ini "Hutan" nanotube pada substrat setelah etsa membran Al_2O_3 .

13.3. Fenomena pemotretan foton oleh Cacat pada PC

Susumu Noda, profesor di Universitas Kioto, telah menemukan foton-perangkap oleh fenomena cacat PC pada tahun 2000. Pada kisi saluran segitiga alumina 2D PC garis saluran "dikutip" membentuk cacat linear pada PC yang bertindak sebagai lightguide. di dekat lempeng 1D ini, dua cacat substitusi terisolasi diperkenalkan dalam bentuk saluran yang sama namun memiliki diameter yang lebih besar. Tampak pada ara. 104 adalah kristal fotonik seperti itu dengan cacat linear yang berfungsi sebagai waveguide untuk cahaya dan dengan dua titik terisolasi cacat bertindak sebagai localizer foton.

Cahaya laser dengan panjang gelombang $\lambda \sim 1,55 \mu\text{m}$ dan frekuensi relative sebuah $F = 0,2710 c/a$, dimana ini adalah kecepatan cahaya, perangkap melalui optofiber ke panduan cahaya yang ditunjukkan oleh panah. Cahaya itu diamati jebakan di kekosongan cacat dan kemudian iradiasi dalam arah vertikal itu didaftarkan oleh kamera IR. Pada kondisi ini satu cacat menyinari cahaya pada $f_1=0,2718 c/a =$ frekuensi, sedangkan yang satu lagi di sebuah $F_2= 0,2682 c/2 =$ frekuensi. Oleh karena itu cacat bertindak sebagai perangkap untuk foton dimana pelokalan cahaya yang kuat terjadi dengan sangat volume kecil $V \sim \lambda^3$.

Gambar 104. Gambaran skematis dari pelat kristal fotonik 2D dengan parameter



kisi $A = 0,42 \text{ nm}$ dan dengan garis berbentuk cacat (tidak adanya jumlah saluran) dan dengan dua cacat 0D yang terisolasi (saluran dengan diameter lain).

Frekuensi iradiasi sangat kuat dan tergantung pada diameter cacat. Itu faktor kualitas PC tersebut sangat tinggi $Q = 400-500$. Fenomena ini memberi kesempatan untuk mendapatkan spektrum frekuensi yang mungkin untuk dijumlahkan dan kurangi dengan demikian membentuk summator optik.

13.4. Struktur Pita Fotonik

Secara analogi dengan struktur band elektronik pada kristal atom konvensional struktur pita fotonik muncul di kristal PC. Salah satu metode perhitungan utama struktur pita fotonik dan elektronik adalah metode gelombang pesawat yang diperbesar (APW). Gelombang elektromagnetik diperluas pada deret Fourier pada vektor g , sebagai vektor dari kisi timbal balik PC:

$$E(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\mathbf{g}} A(\mathbf{g}, k) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}} \quad (70)$$

Pertimbangkan 2D-PC dalam beberapa kisi kabel 1D yang menyebabkan insiden ringan vektor $E(\mathbf{r}, \omega)$ sejajar dengan sumbu kawat. Mengetahui struktur PC seseorang bisa menulis

$$\left(\nabla \frac{1}{\mu(\mathbf{r}, \omega)} \nabla\right) E(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) E(\mathbf{r}) \quad (71)$$

fungsi permitivitas dielektrik dalam ketergantungan koordinat $\epsilon(r)$. Mengganti ini fungsi periodik dan perluasan (70) pada relasi Maxwell yang telah selesai sehingga diperoleh:

Dimana adalah koefisien ekspansi Fourier yang terbalik Fungsi dielektrik di titik zona Brillouin, yang $\frac{1}{\epsilon(r, \omega)}$ jumlahnya di antaranya ditentukan dengan akurasi solusi yang diminta.

$$\kappa(\mathbf{g} - \mathbf{g}') = \int \frac{1}{\epsilon(r, \omega)} e^{i(\mathbf{g} - \mathbf{g}')r} dr = (\mathbf{g} - \mathbf{g}') A(\mathbf{g}', k) = \frac{\omega^2}{c^2} A(\mathbf{g}, k) \quad (72)$$

Solusi dari persamaan ini memberikan hubungan dispersi $\omega(k)$ dan struktur pita fotonik untuk medan listrik, disebut E-mode, dan untuk medan magnet, disebut H-mode.

Berbeda dengan struktur band elektronik disini polarisasi cahaya harusnya dipertanggungjawabkan dan semakin banyak gelombang pesawat yang harus diberikan dalam rangkaian ekspansi karena fungsi dielektrik periodik $\epsilon(r)$ sangat kontras dengan kelancaran pseudopotensial elektron.

Dalam analogi menggantikan ekspansi Fourier medan magnet dan fungsi periodic permeabilitas magnetik pada persamaan Maxwell yang telah selesai untuk medan magnet

$$\left(\nabla \frac{1}{\epsilon(r, \omega)} \nabla\right) H(r) = \frac{\omega^2}{c^2} \mu(\omega, r) H(r) \quad (73)$$

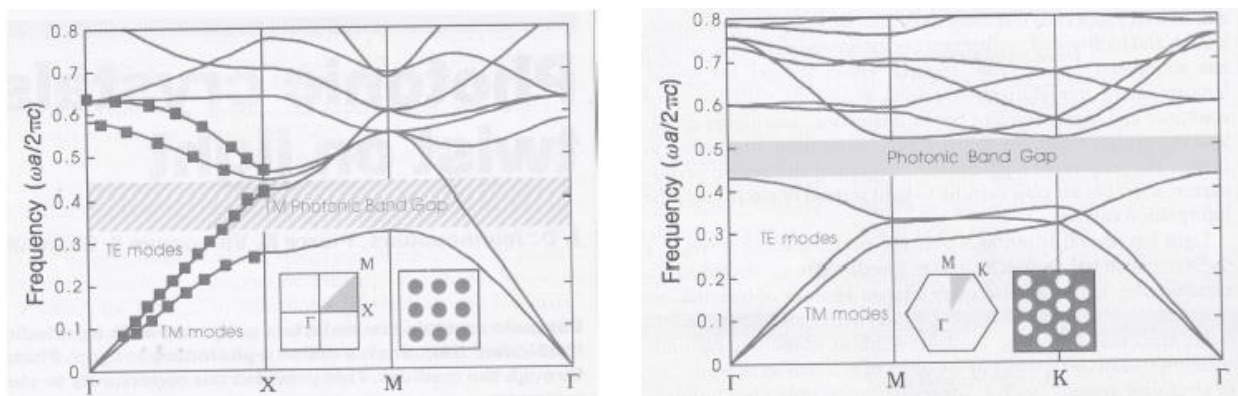
Seseorang dapat memperoleh hubungan dispersi $\omega(k)$ dan struktur pita fotonik untuk magnetic lapangan, M-mode.

Tampak pada ara. 105 adalah contoh kisi khas PC, zona Brillouin mereka, dan struktur pita fotonik dimana untuk kesederhanaan fungsi permitivitas dielektrik kisi kawat 2D diambil menjadi konstan $\epsilon = \text{const}$, tanpa dispersi $\epsilon(q, \omega)$. Gap pita fotonik adalah rentang frekuensi dimana cahaya tidak dapat merambat melalui PC seluruhnya atau sangat menipiskan.

Untuk menentukan pelokalan ruang cahaya aturan empiris sederhana ada, yaitu: untuk TM-mode celah pita fotonik dilokalisasi dalam kisi dielektrik tinggi terisolasi, sedangkan untuk gap TE-band dalam kisi matriks yang mengikat. Dalam ara Kisi-kisi pengikat itu berfungsi sebagai media dielektrik yang tinggi maka celah TM dan TE-band berada di media sedangkan medan elektromagnetik terkonsentrasi di saluran udara. untuk perhitungan hubungan dispersi dan struktur pita fotonik kode computer telah dikembangkan di Massachusetts Institute of Technologies. Ini adalah paket gratis disebut MIT Photonic-Bands yang tersedia di situs web (<http://ab-initio.mit.edu/mpb/doc/installation.html>).

Gambar 105. Spektrum foton dan celah pita fotonik untuk:

- (atas) TM-mode di zona Brillouin untuk kisi 2D persegi kabel alumina 1el dielektrik ($E = 8,9$) 0,2 dalam radius di udara, di mana parameter kisi PC.



- (bawah) Mode TM dan TE di zona Brillouin untuk kisi-kisi segitiga lubang udara silinder 0,48a dalam radius dalam matriks dielektrik ($\epsilon = 13$).

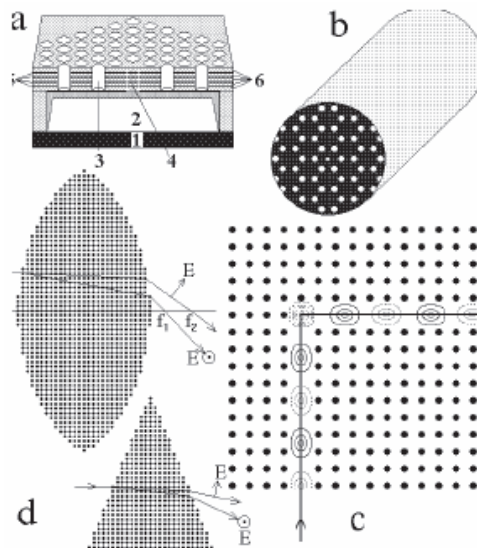
Perhitungan sifat PC sangat menjanjikan masalah bagi para teoretikus. Di lapangan ini seseorang dapat mencari efek baru dari refraksi ganda negatif, efek nonlinier yang tidak biasa, dll.

13.5 Aplikasi

13.5.1 waveguide

Pertimbangkan lagi kisi 2D kabel dielektrik di udara. Modus TM memiliki celah pita fotonik pada kabel, sementara cahaya menyebar di udara. Jika cacat linier harus dibuat seperti himpunan dari kabel "cutted" di kristal PC, maka pada celah pita fotonik mode TM cacat muncul (lihat gambar 106c). Cahaya yang terjebak dalam cacat ini tidak bisa menembus PC 2D karena jatuh untuk band gap disana sehingga terpaksa diperbanyak dengan cara refleksi Bragg secara linier hanya cacat ini adalah Waveguide menurut definisi.

Gambar 106. Unsur optik pada pangkal PC: a adalah cacat (4) pada PC sebagai elemen laser pada mode cacat; B adalah PC serat dengan cacat linier di dalamnya, di mana



cahaya menyebar dengan cara refleksi Bragg; Kami adalah pandu gelombang Bragg pada dasar linier persegi cacat pada PC terbuat dari kisi kawat periodik di udara; D adalah lensa dan prisma pada pangkal PC.

Fitur aneh dari waveguide ini adalah propaganda cahaya melalui refleksi Bragg bukan refleksi internal total seperti pada serat optik konvensional. Bragg refleksi terjadi bila kondisi difraksi Bragg terpenuhi $2a \sin \theta = n \lambda$. Ini penting untuk dicatat bahwa cahaya dapat tercermin pada sudut 90° , seperti yang ditunjukkan pada gambar. 106c, itu tidak mungkin pada serat optik konvensional.

13.5.2 Konsentrator cahaya berongga

Single wire "cutted" dari 2D wire PC serta single dielectric sphere "cutted" dari PC 3D dapat dianggap sebagai saluran berongga atau kekosongan hormat. Cekungan ini adalah yang

ditunjukkan pertama kali oleh E.Parsell dapat meningkatkan atau melemahkan emisi spontan atom (SEA) diganti sedemikian cekungan.

Dua faktor yang mempengaruhi SEA:

1. Interaksi antara foton dan elektron dalam atom;
2. Densitas gelombang elektromagnetik pada titik foton emisi.

Vektor-potensi gelombang elektromagnetik di PC dapat bervariasi tergantung dari geometri dan struktur cacat. Hal ini dapat mengakibatkan perubahan "aturan selektif" - transisi yang diizinkan bisa menjadi barang terlarang dan sebaliknya. Yang terakhir, yaitu membatalkan dari forbankances, dimungkinkan jika terjadi resonansi antara panjang gelombang elektron dan foton Poros berongga sebagai resonator berukuran $\sim \lambda^3$, dapat meningkatkan densitas cahaya di dalam resonator dan karena itu meningkatkan probabilitas emisi dan penyinaran.

Dalam lekukan kecepatan emisi sebanding dengan kepadatan negara foton bebas per unit volume

$$D_f \approx \frac{1}{\omega} \frac{1}{\lambda^3} \quad (74)$$

Pada lubang resonansi PC, densitas keadaan foton dapat meningkat lumayan

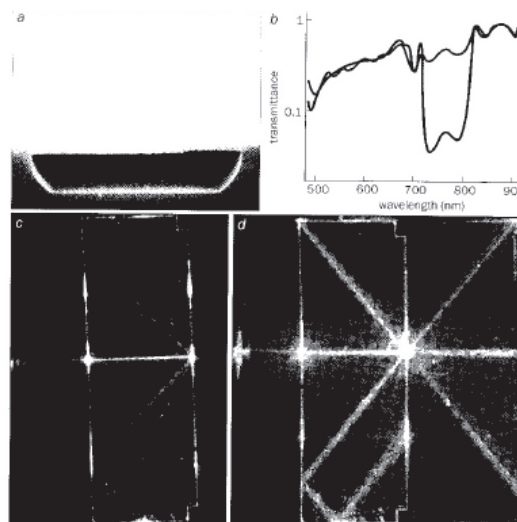
$$\frac{D_r}{D_f} = \frac{\omega \lambda^3}{\Delta \omega \Omega} = \frac{Q}{\Omega / \lambda^3} \quad (75)$$

Dimana $Q = \omega / \Delta \omega$ adalah faktor kualitas dari cekung resonan, Ω adalah volume berongga. Oleh karena itu, kemungkinan adanya emisi cahaya spontan di sekitaran itu mungkin terjadi ditingkatkan dalam ratusan kali.

13.5.3. Filter

Parker dari Universitas Southampton telah membuat PC di dasar kisi 2D dari saluran di Si3N4-substrat dengan resonator udara. PC memiliki celah pita fotonik di jangkauan inframerah. Jika cahaya menyebar di bidang cekungan saat vektor E sejajar dengan sumbu saluran, maka panjang gelombang TE-mode terletak pada kisaran $725 \text{ nm} < \lambda < 825 \text{ nm}$ jadi PC benar-benar menghalangi cahaya, sedangkan pada $\lambda > 825 \text{ nm}$ cahaya biasanya menyala melalui PC Hanya ini adalah filter optik (gambar 107).

Gambar. 107. Saringan optik berdasarkan kristal fotonik: a) kisi 2D berongga segitiga



aluran di Si₃N₄-substrat dengan resonator udara; B) spektrum transmisi yang menunjukkan band celah di kisaran 725 nm <math>\lambda < 825 \text{ nm}</math>; C, d) tampilan teratas pada PC saat c) jatuhnya λ di celah pita diblokir; Dan ketika d) λ berada di luar celah pita dan celah cahaya melalui PC (G. Parker, M. Charlton, Fisika Word, V.1, No 8, hal 29 (2000)).

13.5.4 Serat

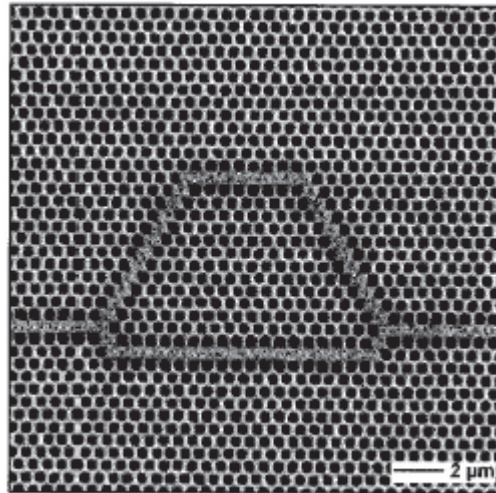
Serat fotonik kristal yang dibangun dari kabel yang dikemas, misalnya kawat silikon, dengan cacat masuk pusat dalam jenis kawat "cutted", dapat berfungsi sebagai waveguide pada frekuensi resonansi. Itu cahaya pada frekuensi ini dilokalisasi di dalam cacat dan dikirim melalui PC. Ini adalah serat optik fotonik dimana cahaya disebarkan karena Bragg difraksi daripada refleksi internal total seperti pada serat konvensional. Di berbeda dengan serat optik biasa pada serat optik fotonik dispersi cahaya $\omega(k)$ tidak hadir.

Cermin omnidirectional dibuat oleh Thomas dari Massachusetts Institute of Teknologi. Ini terdiri dari silinder kirim tahu koaksial dari 1 μk lebar bergantian dengan bantalan sil silinder polystyrene Dalam rentang IR, 1,0 $\mu\text{k} < \lambda < 1,5 \mu\text{k}$, cahaya tercermin dengan cara Bragg dari silinder tellurian dan melewati serat tanpa kehilangan. Seperti serat PC tubular serat optik fleksibel

13.5.5. Prisma, Lensa, Interferometer

Dalam 106d lensa dan prisma pada dasar PC diperlihatkan. Interferometer pada pangkal PC ditunjukkan pada gambar. 108. Perbedaan panjang jalur disetel dengan mudah oleh panjang splitted Waveguides.

Gambar. 108. Mach-Zener interferometer pada dasar kristal fotonik.



14. SEMIKONDUKTOR MICROLASER TENTANG DASAR NANOSTRUKTUR

14.1. Pengantar laser injeksi

Setiap laser memiliki dua unit utama, media gain dan resonator aktif. Yang pertama punya properti di bawah eksitasi oleh cahaya, arus, reaksi kimia, irradiasi sinkrotron untuk menghilangkan cahaya pada beberapa frekuensi tergantung dari struktur material elektronik, yaitu, $\nu_g = (E_i - E_j)/h$ Dimana E_i adalah level dengan populasi terbalik, E_j adalah level yang stabil. yang terakhir meningkatkan osilasi pada frekuensi khusus bergantung pada ukurannya misalnya, resonator Fabry-Perrot yang paling sederhana sejajar dengan panjang L $\nu_n = n (c/2L)$, Dimana n adalah bilangan bulat dari setengah gelombang yang dinotasikan frekuensi nada. Lasing atau pembangkitan cahaya dimungkinkan dengan kondisi $\nu_g = \nu_n$. Laser pertama dengan resonator panjang beroperasi dengan nada tinggi. Ternyata cahaya maksimal kerapatan dan kualitas resonator tertinggi dapat diperoleh pada mode utama pertama $n = 1$. karena panjang gelombang mode penguat λ_g memiliki ukuran nano satu dapat menyimpulkan itu resonator kualitas efektif harus juga ukuran nano.

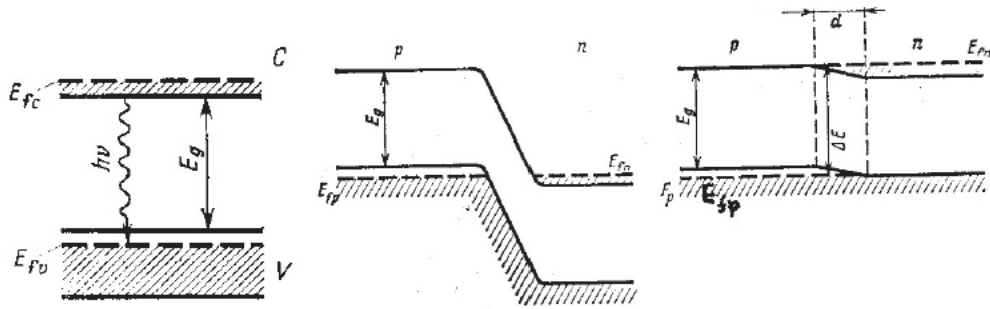
Ide ini berujung pada pengembangan microlasers berdasarkan dimensi rendah unit struktur menerangi rute baru di nanoelectronics dan nanophotonics. Dalam heterostruktur dimensi rendah seperti lapisan 2D kuantum-dinding, kabel 1D, 0D titik-titik, ukuran kurungan kuantum diketahui timbul secara radikal mengubah sifat-sifatnya semikonduktor dimensi rendah. Dalam lapisan kuantum pembawa muatan dibatasi dalam satu arah, maka mereka dapat dengan bebas bergerak dalam dua arah lain dari lapisan pesawat; dalam elektron kuantum kabel dibatasi dalam dua arah bergerak bebas hanya dalam satu arah; Sementara di titik kuantum mereka dibatasi dalam tiga arah. Secara periodic Kisi-kisi lapisan kuantum, kabel dan titik struktur pita energi diketahui muncul seperti pada kristal 3D biasa. Namun struktur band berdimensi rendah struktur nano memiliki beberapa kekhasan, khususnya, di titik kuantum 0D band sangat sempit dan diskrit seperti pada molekul, jadi mereka disebut supramolekul. Mereka memiliki ukuran mulai dari beberapa nanometer sampai beberapa puluh nanometer yang mengandung ca puluhan ribu atom.

Semikonduktor (SC) pada dasar senyawa IV-IV, III-V, II-VI ditunjukkan bahan yang paling sesuai untuk pengembangan microlasers karena emisi rekombinasi dimungkinkan terjadi pada kondisi populasi invers $\epsilon_{fc} - \epsilon_{fv} > h\nu$, di mana ϵ_{fc} dan ϵ_{fv} adalah tingkat Fermi elektron dalam konduktif.

Band dan lubang pada valence band respectivaly. Tampak pada ara. 109.1 adalah SC dengan populasi terbalik dihasilkan secara artifisial. Elektron tereksitasi dari band konduktif jatuh kembali ke band valensi yang rekombinasi dengan lubang di sana dan memancarkan foton koheren hasilnya. Makanya jika invers populasi dibuat di SC lalu penguat laser adalah mungkin yang diamati sebenarnya pada pertama kalinya pada tahun 1962.

Metode yang paling sesuai untuk pemompaan terbalik SC-laser adalah tega

ngan perpindahan diterapkan pada sambungan p-n sebagai dioda. Dalam SCS aktif konsentrasi akseptor dan donor begitu besar ($\sim 10^{18}$ atom / cm^3) tingkat Fermi lubang E_{fp} di daerah p berada dalam jangkauan dekat bagian atas pita valensi, sedangkan E_{fn} elektron di n-region terletak di dekat bagian bawah band konduktif Dengan tidak adanya tegangan perpindahan level ini dibayangkan di garis horizontal yang sama seperti yang ditunjukkan pada gambar. 109.2. Seperti laser SC dengan pemompaan dengan tegangan langsung melalui sambungan p-n yang mempengaruhi keduanya injeksi elektron ke pita valensi dan injeksi lubang ke pita konduksi, dimana rekombinasi mereka terjadi, disebut sebagai injeksi laser.

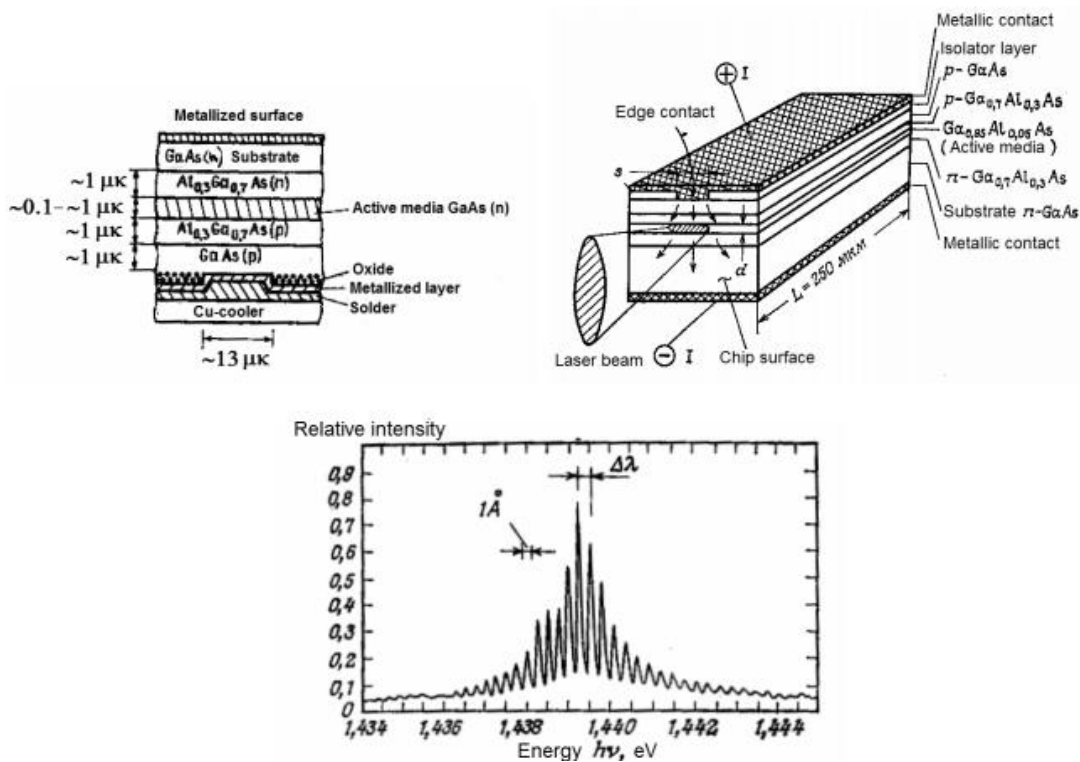


Gambar 109. Prinsip tindakan laser semikonduktor: 1 adalah skema rekombinasi penghapusan; 2 adalah sambungan p-n tanpa tegangan perpindahan, dan 3 adalah p-n persimpangan di bawah tegangan perpindahan ΔE . Di wilayah p-n junction gain aktif media d-width ditampilkan.

Laser injeksi SC pertama di dasar persimpangan p-n juga dinamai sebagai emisi ringan diode (LED), dikembangkan pada tahun 1962 oleh Nick Holonyak dari General Electric. Jores Alferov dari Ioffe Institute pada tahun 1963 telah menemukan bahwa gallium arsenide GaAs yang diolah dengan kotoran memiliki kinerja optimal yang membuatnya paling sesuai dan media gain yang mudah digunakan untuk fabrikasi populasi invers dan laser SC. Doped dengan kotoran donor (Si, Ge, dll) dibutuhkan konduktivitas n-tipe saat didoping dengan akseptor (Be, etc.) menjadi p-type SC. Selain itu, GaAs terbukti mudah bersifat teknologis dalam pertumbuhan heterostruktur kuantum dengan bentuk dan ukuran yang berbeda. Pada tahun 1971 Alferov juga telah menunjukkan peran kunci dari heterostructure AlGaAs / GaAs, di mana penurunan dimensi media gain secara signifikan menurunkan ambang batas saat ini dari emisi. Ukuran kurungan kuantum terbukti mampu menurunkan ambang batas penguat, melemahnya ketergantungan suhu ambang batas saat ini, tawarkan stabilitas suhu dan secara signifikan memperbaiki semua karakteristik laser lainnya. Bahkan penggunaan struktur nano menawarkan kemungkinan luas untuk menyetel frekuensi penguat atau warna emisi, kisaran spektrum penguat, dan faktor kualitas Q yang merupakan kunci karakteristik resonator laser sebagai hubungan energi total semua berdiri gelombang yang muncul dalam resonator terbagi menjadi kehilangan energi cahaya yang hilang dalam resonator. Tampak pada gambar 110 adalah perbandingan faktor kualitas pada basis dimensi rendah yang berbeda struktur menunjukkan preferensi mereka atas struktur 3D massal.

14.2 Laser dasar ganda heterojunction

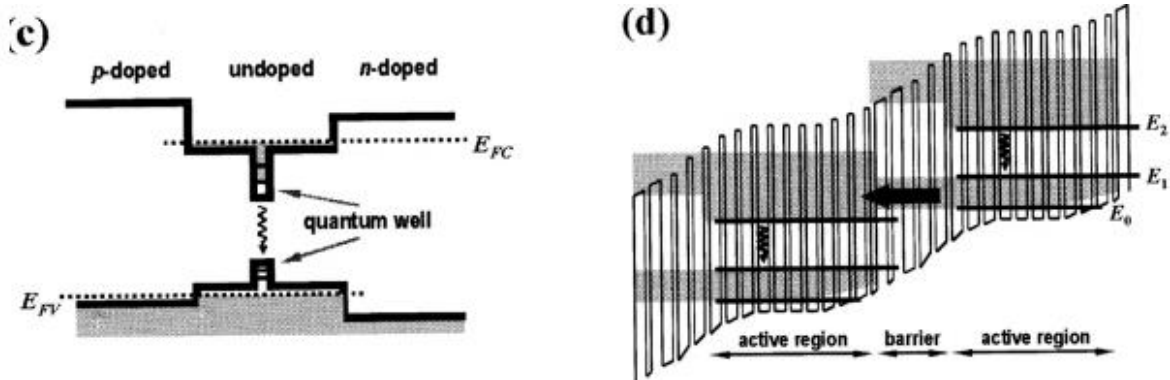
Single p-n junction merupakan jenis terbaik. J. Alferov menciptakan laser pertama menggunakan GaAs hetero ganda (n) / AlGaAs (n) / AlGaAs (p) / GaAs (p) (gbr. 111), untuk pengembangannya ia dianugerahi Nobel dalam fisika pada tahun 2003. lebar GaAs tunggal ($\lambda_g = 0,85 \mu\text{k}$) lapisan untuk mode penggerak pertama adalah sama dengan $L = n \lambda_g / 2nef = (n = 1, n ef = 3,6) = 0,118 \mu\text{k}$ dan yang habis dibagi. Dari hubungan ini mengikuti permintaan kekasaran terkecil pada wajah ujung resonator yang bertanggung jawab untuk perluasan mode laser dengan nilai $\Delta\lambda = \lambda_o^2 / 2nefL \sim 10 \text{ nm}$ (gbr. 111).



Gambar. 111. Ragam hetero dan skema SC-laser pada dasarnya. Juga spektrum iluminasi khas seperti resonator Fabry Perrot ditunjukkan.

14.3. Laser kaskade berlapis-lapis

Tampil di gambar. 112 adalah laser kaskade terdiri dari berkala dikemas set kuantum, dinding biasanya 25 orang. Kurungan kuantum dalam kisi seperti dinding 2D menyebabkan pemisahan band dan menciptakan set dari konduksi sempit (~ 100 MeV)Mini sub bands sama dengan jumlah dinding terisolasi oleh celah pita. Kuantum cahaya yang dihasilkan di bawah transisi elektron dari tingkat utama terendah pertama subband E2 ke tingkat tertinggi lebih rendah subband kedua E1. Kemudian elektron cepat melemaskan dari atas ke bawah E0 tingkat band kedua hamburan fonon a. Sekali lagi transit daribagian bawah kedua subband E0 ke atas subband ketiga lebih rendah memancarkan fotonkedua. Proses semacam ini diulang di dinding berikutnya sampai elektron tidak mentransmisikan melalui semua subbands. Selama proses kaskade ini jumlah foton yang dihasilkan sama dengan jumlah dinding. Populasi Inverse disimpan karenyang sangat kecil waktu relaksasiyang lebih kecil maka seumur hidup dari tingkat inversi. Denganutama fitur yang membedakan dari laser kaskade adalah bahwa lebar celah pita ditentukan oleh lebar heterolayers aktif dan parameter berkala kaskade kisi. Oleh karena itu menyesuaikan struktur kisi di pasangan dengan jenis satu bahan dapat memungkinkan untuk mengontrol kinerja laser (frekuensi, faktor kualitas, daya, dll)



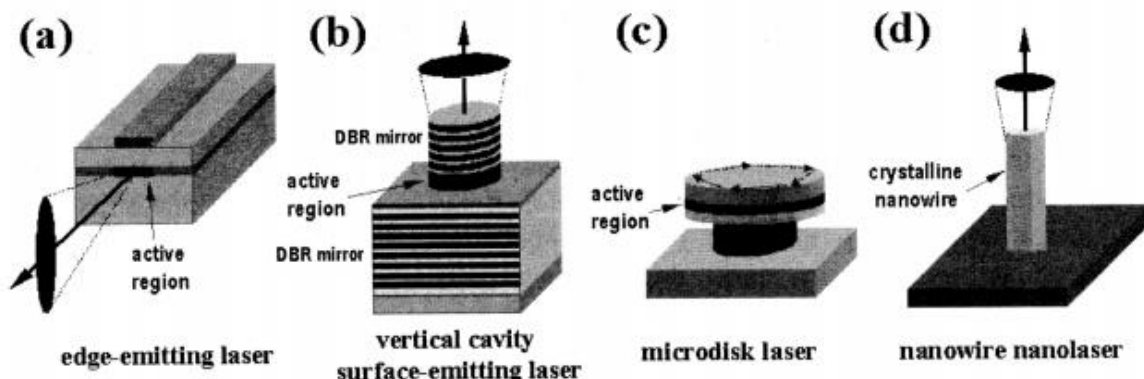
Gambar. 112. Skema laser kaskade berdasarkan pada set dinding kuantum.

Media aktif pertama SC-laser yang terdiri dari set piring pesawat pnp tepi yang berfungsi sebagai Fabry-Perrot resonator. Jenis laser telah disebut sebagai ujung-memancarkan laser (gbr. 113a). Karena relatif panjang $L \approx 100 \lambda_g$ resonator laser beroperasi dalam multi-mode rezim di nada tertinggi (gbr. 111). Faktor kualitas seperti resonatoritu relatif kecil karena teknologi yang sulit untuk mengarang paralel permukaan tepi unroughned dengan akurasi yang tinggi.

Kemajuan dalam pertumbuhan heterostructures membuat resonator laser yang memungkinkan untuk membuat bentuk-bentuk lain, khususnya, laser microdisk (gbr. 113c), Microwire Laser (gbr. 114), dan titik-titik kuantum laser yang (gbr. 119).

14.4. Microdisc Laser

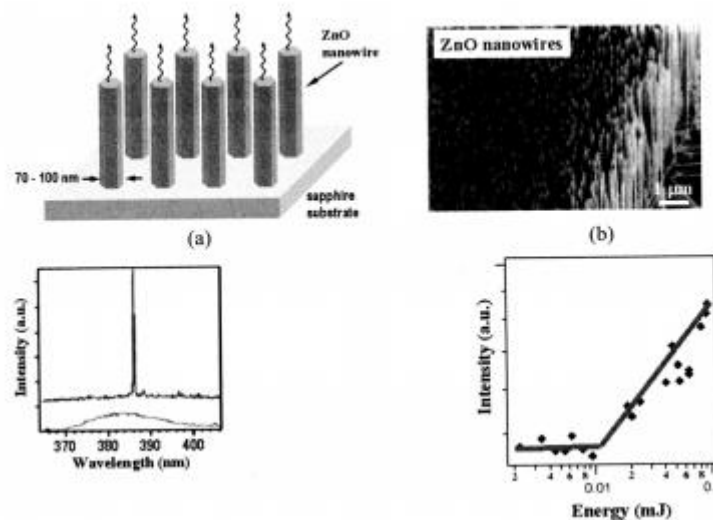
Microdisc laser yang memiliki resonator dalam bentuk disk dibuat dari semikonduktor dengan tinggi indeks bias n_{ef} (gbr. 113c). Dalam resonator seperti refleksi internal yang total terjadi mengakibatkan eksitasi dan amplifikasi hanya mode cincin melingkar milik disebut galeri modeberbisik. Mode ini adalah getaran berdiri alami ketika jumlah integer dari setengah gelombang disusun bersama panjang melingkar. Fitur khas mode berbisik ini atenuasi rendah karena gangguan dari insiden dan tercermin gelombang beredar di arah berlawanan di sepanjang cincin. Karena insiden kecil sudut koefisienrefleksi internal total adalah besar sementara kerugian dari mode berbisik kecilmengakibatkan faktor kualitas yang sangat tinggi di ~ 1000 waktu mengatasiFabry-Perrot. resonator Kerugian laser tersebut adalah kebocoran cahaya ke segala arah dipengaruhi oleh hamburan cahaya yang disebabkan oleh cacat permukaan.



Gambar. 113. Berbagai jenis resonator SC-laser: A adalah laser pemancar tepi; B adalah laser pemancar tepi vertikal; C adalah laser microdisk; D adalah laser kawat.

14.5. Nanowire Laser

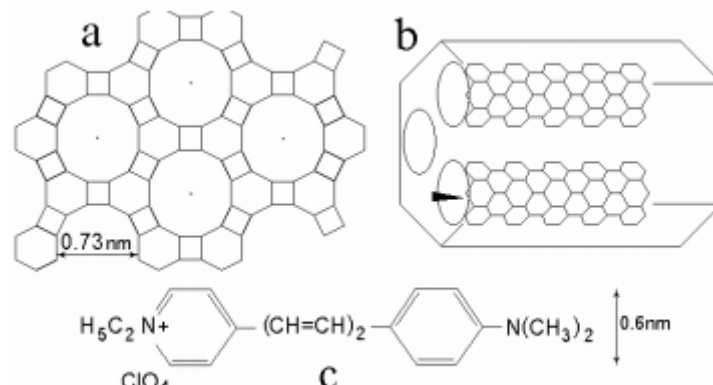
Kawat Laser (gbr. 113d, 114) terdiri dari kisi 2D kawat nano pada substrat, misalnya, ZnO-kabel dari $\sim 5 \mu\text{k}$ panjang dan 70-100 nm diameter pada sapphire substrat (gbr. 114). Kabel memainkan peran ganda baik sebagai resonator optik ketika panjang kawat dibagi pada jumlah bilangan bulat setengah-gelombang dan media aktif. Di bawah iradiasi Nd: YAG laser ($\lambda = 266 \text{ nm}$, durasi impuls adalah 3 ps) spontan emisimuncul ketika daya saat mengatasi beberapa hambatan penguat ($\sim 40 \text{ kW} / \text{cm}^2$). Hal ini disebabkan oleh rekombinasi excitons di proses exciton-exciton hamburan. Seperti nanowire ZnO laser memiliki ambang batas penguat relatif kecil karena parameter ZnO dan beroperasi di single-mode rezim karena panjang rendah kabel.



Gambar. 114. Laser mikrosfir pada dasar kawat nano-ZnO, dan spektrum emisinya di bawah dan di atas ambang pengukur.

14.6. Laser Zeolit-dye

Zeolit-dye laser yang (gbr. 115) adalah yang terkecil di antara laser kawat. Zeolit adalah alami atau mineral buatan yang terdiri dari nanopores silinder yang sangat kecil dengan diameter nanometer. Pori-pori dapat mudah diresapi oleh pewarna aktif cair memperoleh Media keuntungan dengan demikian aktif dalam jenis serat dalam nanopores silinder yang pada gilirannya bermain juga peran resonator. Dengan cara seperti ini, laser di dasar Alpo4-zeolite dengan Pyridine-2 kabel ($\lambda = 685 \text{ nm}$) dari 0,74 nm diameter. Sampai dengan tahun 2005 itu rekor laser kecil di dunia terkecil ukuran $\sim 8 \mu\text{k}$ dengan kabel prima.

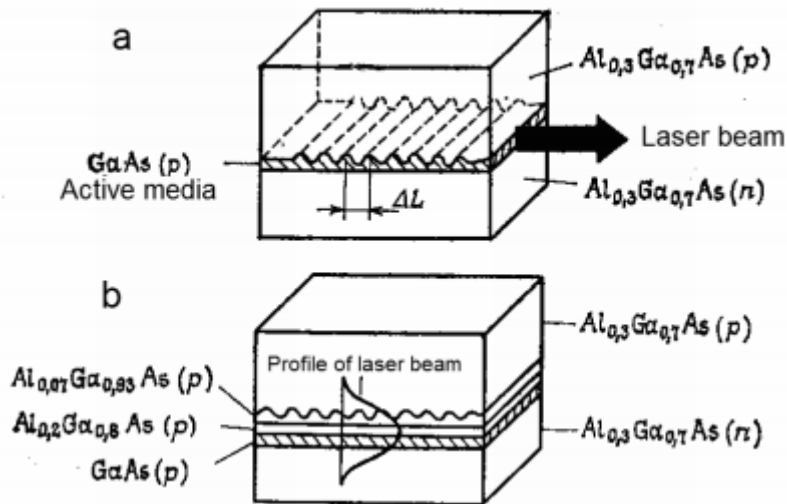


Gambar. 115. Media aktif laser pada kabel pewarna Pyridine-2 dasar di dalam pori silindris AlPO4-zeolit.

14.7. Laser dengan umpan balik yang didistribusikan (DFB)

Laser dengan umpan balik didistribusikan (DFB) dikembangkan dengan tujuan untuk meningkatkan total refleksi internal yang akan meningkatkan faktor kualitas dalam hasil (gbr. 116). Pada batas aktif

media lapisan berkerut khusus tumbuh menyerupai layar difraksi dengan langkah panjang yang sama dengan panjang setengah gelombang aktif media yang $\Delta L = \lambda / 2n$. didistribusikan Refleksi muncul di bawah Bragg refleksi sinar laser ketika indeks bias berubah pada lapisan berkerut yang bertindak sebagai antena fasa-terkunci didistribusikan.



Gambar. 116. Skema SC-laser dengan umpan balik terdistribusi di mana struktur berkerut ditumbuhkan a) pada satu permukaan lapisan GaAs yang aktif, atau b) pada lapisan AlGaAs tambahan di dekat media aktif.

14.8. Vertikal permukaan rongga memancarkan laser – VCSEL

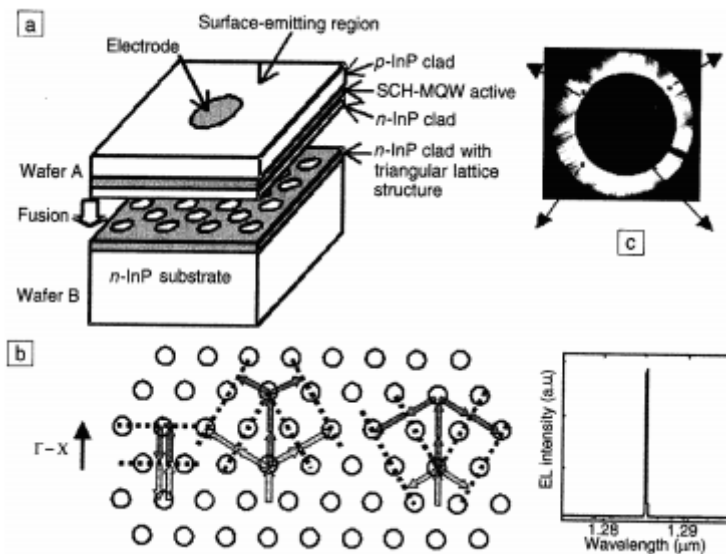
Vertikal rongga permukaan memancarkan laser (VCSEL, ara 113B) pertama ditemukan pada tahun 1979 sebagai laser pertama dengan Bragg resonator ukuran yang dari urutan gelombang panjang memancarkan cahaya. Berlapis-lapis hetero mana lebar lapisan sama atau dibagi dengan panjang setengah gelombang cahaya berfungsi sebagai Bragg cermin dari resonator di mana cahaya memiliki kelipatan refleksi di ini berganti-ganti beberapa lapisan. Cermin semacam itu disebut sebagai didistribusikan Bragg reflektor.

14.9. Permukaan-emitting 2D Laser fotonik-kristal dengan multi arah didistribusikan-umpan balik

kristal fotonik (PC) yang kisi periodik terdiri dari nol, satu, atau struktur dua dimensi yang telah periodik berganti-ganti lapisan dengan yang berbeda dielektrik atau / dan susceptibilitas magnetik daripada untuk matriks. Sebagai contoh mungkin akan kisi lubang di hetero berlapis. Dipertimbangkan di sini laser pada dasar PC tersebut.

Noda dari Jepang telah mengembangkan jenis laser, permukaan-emitting 2D photonic crystal Laser dengan multiarah didistribusikan-umpan balik (gbr. 117). Berbeda dengan laser konvensional di PC-laser refleksi Bragg digunakan sebagai pengganti internal refleksi total. Laser ini terdiri dari dua wafel junctioned. Waffle A adalah aktif gain media, $\lambda = 1.285 \mu\text{m}$. Waffle B adalah segitiga kristal fotonik aktif sebagai didistribusikan umpan balik karena periode kisi dalam arah $\Gamma - X$ sama dengan gelombang panjang yang media aktif. Kondisi Bragg

di PC segitiga ini) $2d \cos \theta (\pm 60, \pm 20 = n\lambda$ dipatuhi selama 6 sudut di pesawat yang ditunjukkan pada gambar 117b.



Gambar. 117. (a) Skema laser fotonik kristal foton pemancar permukaan dengan multidirectional Umpan balik terdistribusi, SCH-MQW adalah heterostruktur berlapis dari dinding kuantum; (B) Skema amplifikasi multidirectional dan spektrum emisi; (C) tampilan atas laser memancarkan ke segala arah.

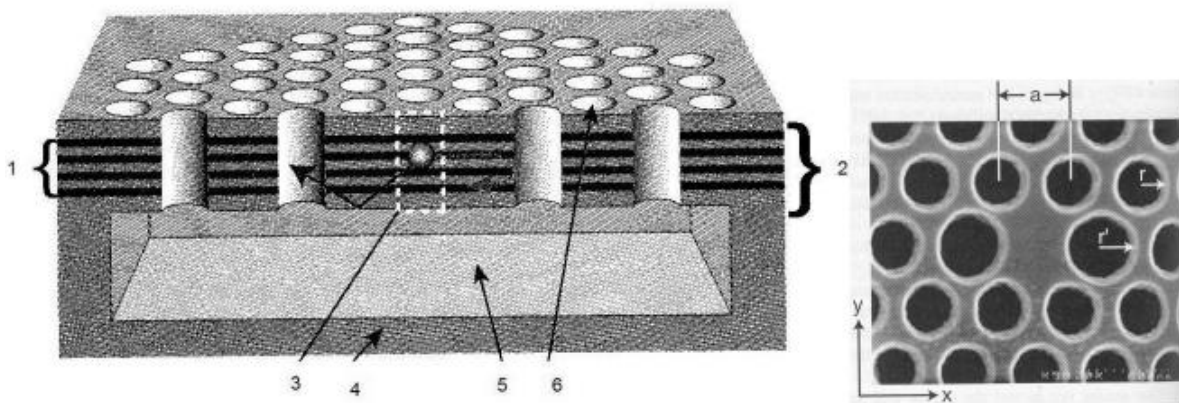
Oleh karena itu amplifikasi yang koheren karena gangguan dalam tiga setara Γ X arah menyebabkan emisi cahaya dalam 6 arah pada bidang media aktif.

14.10. Laser pada modus cacat kristal fotonik

Cacat kristal fotonik adalah localisators foton dalam cara yang sama seperti cacat kristal dalam semikonduktor yang localisators elektron atau lubang. Hadir lubang-lubang atau lubang diameter lain di PC berongga dapat berfungsi sebagai contoh dari cacat. Painter dari Caltech pada tahun 1999 telah dibuat laser pertama pada mode cacat kristalfotonik (gbr. 118). heterostructure Layered adalah media yang aktif sedangkan segitiga kisi lubang bentuk kristal fotonik mana lapisan dengan rongga umum berfungsi sebagai resonator. dalam PC ini band gap fotonik timbul dari $1,32 \mu\text{m}$ lebar. Tampil di gambar. 118, tepat, adalah cacat dalam PC berongga di k ind absen berongga tunggal dan duaterdekat cekung dari diameter lain. Cacat ini adalah tempat di mana cahaya terlokalisir dengangelombang panjang $L = 1,504 \mu\text{m}$ di bawah memompa di $\lambda = 830 \text{ nm}$. Cahaya terlokalisir dalam yang sangat kecil

volume dari cacat ini $\sim \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 = 0,03 \mu\text{m}^3$ dan kemudian dipancarkan dalam arah normal vertikal. Faktor kualitas resonator tersebut mungkin sangat tinggi $Q \sim 200-1500$ tergantung dari parameter PC.

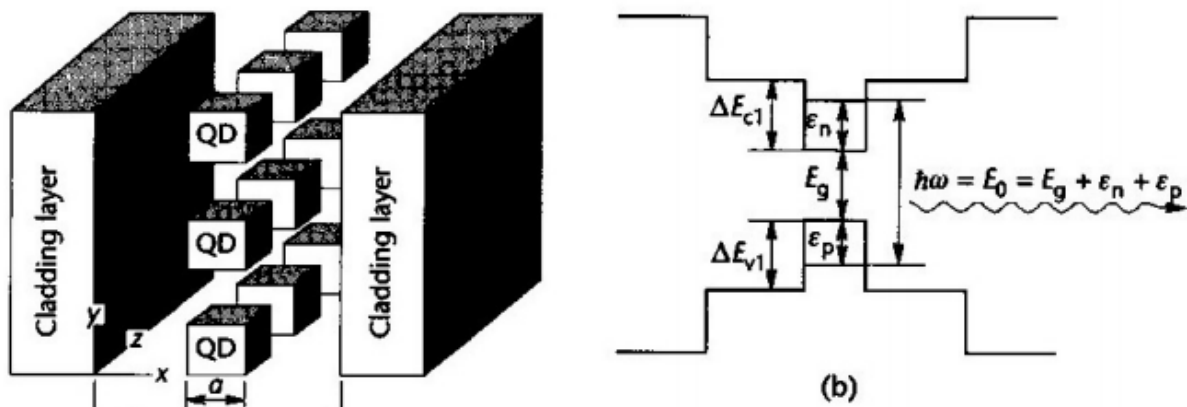
Jenis laser memiliki sejumlah keunggulan dan mencatat kinerja, yaitu, tingkat kebisingan yang rendah, ambang penguat rendah, kesempatan mudah untuk menyesuaikan frekuensi modus gain.



Gambar. 118. 1 - adalah media aktif dari 4 dinding kuantum gallium antimonite dan Arsenide fosfor InGa / AsP masing-masing dengan lebar 9 nm dan indeks bias $n = 3.4$; 2 - adalah Resonator Bragg $\lambda / 2$ -layered cahaya dalam arah vertikal; 3 - adalah cacat pada PC Ditunjukkan benar; 4 - adalah substrat InP ($n = 3.2$); 5 - adalah resonator rongga ($n = 1$); 6 - adalah Lubang udara PC ($n = 1$).

14.11. Laser Quantum dots

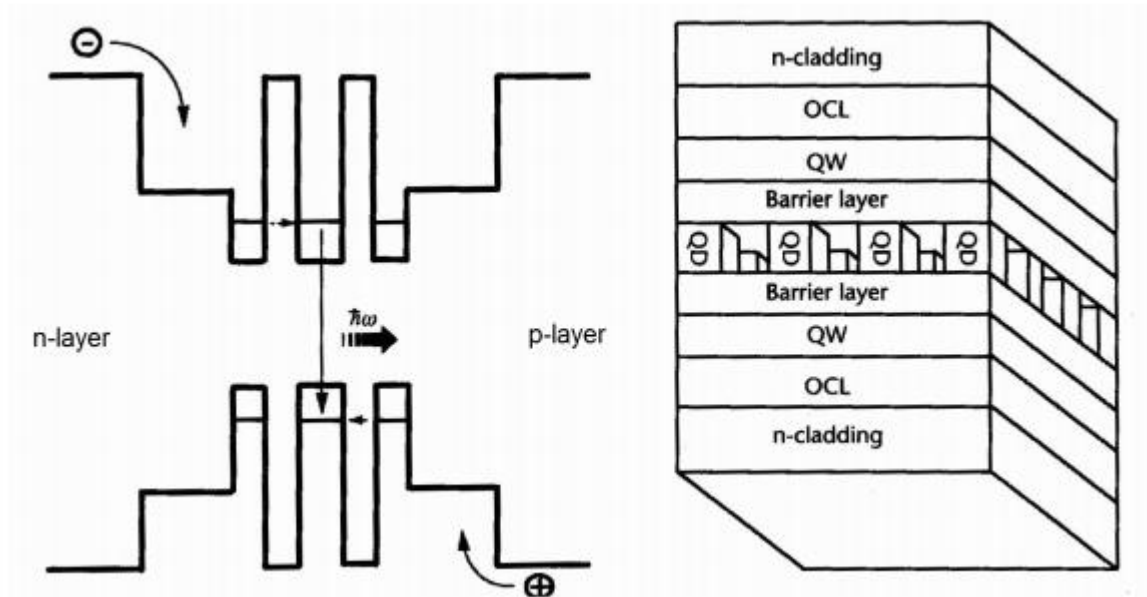
Tampil di gbr. 119 adalah titik-titik kuantum laser yang terdiri dari kisi titik-titik kuantum (qds) melayani media aktif dikelilingi oleh cladding lapisan semikonduktor yang berfungsi sebagai resonator. Cahaya yang dihasilkan di qds dengan cara rekombinasi elektron dengan lubang difrekuensi $\hbar\omega_0 = E_g + \epsilon_n + \epsilon_p$ bawah transisi antara tingkat energi ϵ_n dan ϵ_p muncul di QDs karena kurungan. Kepadatan ini menyatakan dikenal sangat tajam di 0D qds mengarah ke spektrum emisi delta-seperti itu merupakan keuntungan aneh QDs lasers tersebut.



Gambar. 119. Skema struktur (a) dan tingkat energi (b) pada laser berdasarkan kuantum dots. Namun untuk realisasi keuntungan ini semua QDs harus sangat mirip dan homogen. Ini adalah masalah teknologi yang sangat sulit sehingga nyata QDs berbeda dalam ukuran, bentuk dan deformasi lokal. Ini unhomogeneity menyebabkan pelebaran δ - seperti memancarkan spektrum dan memburuknya karakteristik laser lainnya. Kelemahandari qds-laser pergeseran suhu modulus penguat muncul di hasil eksitasi suhu elektron dan lubang $\hbar\omega = \hbar\omega_0 + kT$.

Untuk mencegah rekombinasi parasit ini ide *injeksi* terowongsaat ini operatortelah diusulkan, yaitu qds harus ditutupi oleh lembaran tipis melalui

mana operator tidak perjalanan tetapi terowongan melalui lapisan. Dalam hal ini ambanginjeksi terowongan ditentukan oleh ketinggian dan permitivitas penutup terowongan tergantung perlahan suhu. Skemaseperti titik-titik kuantumlaser denganterowongan injeksi operator saat ini ditunjukkan pada gambar. 120.



Gambar. 120. Skema struktur (kuantum titik kuantum laser dengan injeksi terowongan pembawa arus, dan skema tingkat energinya (6)).

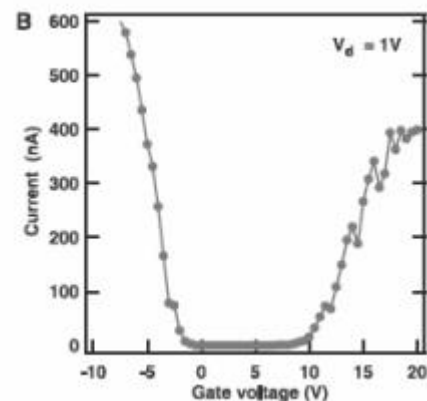
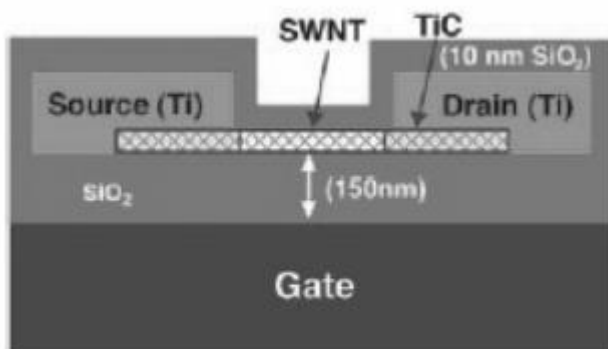
n-cladding adalah $\text{Al}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}\text{Se}$ sebagai lapisan 1,5 μm tebal; OQL adalah optikkuantum GaAs lapisan 65 nm tebal; QW adalah kuantum Dalam $0,25\text{Ga}_{0,75}\text{Se}$ sebagai dinding 9,5 nm tebal; Lapisan penghalang adalah $\text{Al}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}\text{Se}$ sebagai lapisan 2 nm tebal; QD adalah kuantum Dalam $0,4\text{Ga}_{0,6}\text{Se}$ sebagai titik.

14.12. Dioda cahaya laser pada dasar nanotube

Misewich di al. telah mengembangkan cahaya injeksi pertama emitting diode (LED) pada basis dari

nanotube karbon semikonduktor di transistor ambipolar (gbr. 121).

Karbon nanotube semikonduktor dari 1,4 nm diameter diatur dititanium elektrodatumbuh pada lapisan silikon berdasarkan substrat silika dari 150 nm tebal.logam Substratdi bawah SiO_2 lapisan memainkan peran gerbang ketiga elektroda sebagai keserakahan dalam katup triode



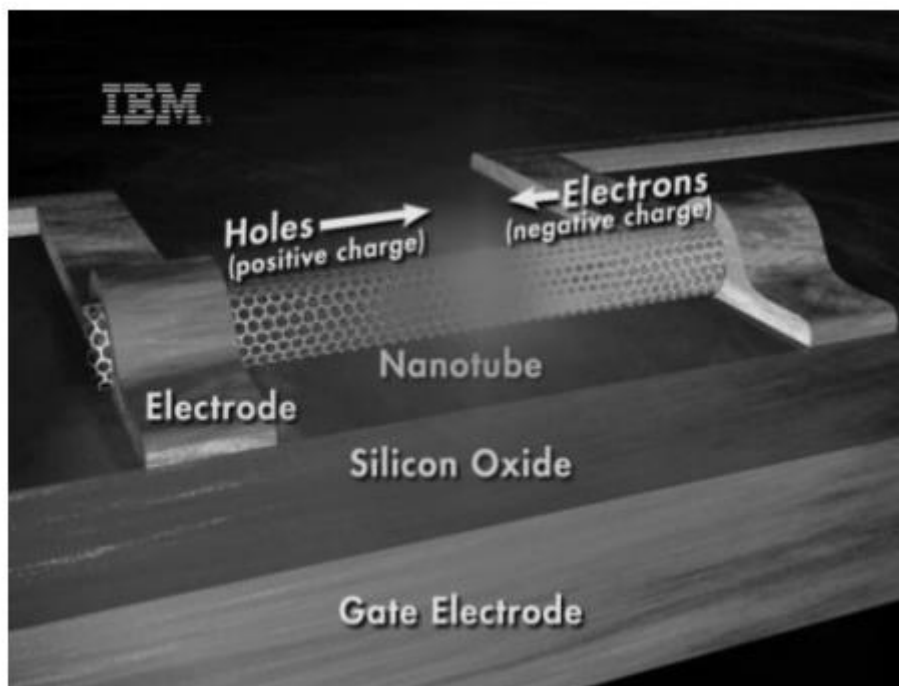
Gambar. 121. Skema transistor ambipolar berdasarkan basis semikonduktor dinding tunggal Nanotube dan tegangan arus ketergantungan melalui C-NT di bawah tegangan perpindahan $V_d = 1$ V. (J. A. Misewich et al. Ilmu Pengetahuan, 300, 783 (2003)).

Kurva arus-tegangan memiliki sifat ambipolar, yaitu, di bawah tegangan negatif elektron berfungsi sebagai pembawa arus sementara pada tegangan positif lubang adalah pembawa.

Hal ini dijelaskan oleh ketergantungan kuantum elektro konduktivitas NTS. Pada antarmuka NT dengan elektroda logam penghalang Schottky muncul di hasil yang fungsi kerjaberbeda. Hasil ini dalam penampilan dari tingkat kuantum permukaan melalui mana elektron terowongan. Besarnya tingkat ini tergantung pada tanda dan nilai tegangan perpindahan. Ini menawarkan kemungkinan untuk mendorong jenis konduktivitas melalui Schottky barrier, yaitu untuk mengaktifkan / menonaktifkan tunneling elektron dan lubang.

Untuk membentuk media yang aktif itu perlu untuk menyinkronkan injeksi elektron dan lubang ke NT untuk rekombinasi mereka. Injeksi dicapai dalam kasus teganganperpindahan mengatasi tegangan gerbang. Sebagai contoh, jika tegangan diterapkan 10 V untuk melepaskan elektroda dan 5 V ke gerbang elektroda pada sumber elektroda pbumian, maka perbedaan potensi antara elektroda harus sama, 5 V besarnya tetapi berlawanan tanda, ke pintu gerbang tegangan pada kontak. Bidang pada sumber elektroda harus merangsang injeksi elektron sedangkan lapangan di discharge elektroda harus merangsang injeksi lubang. Dalam hasil konduktivitas n dan tipe-p timbul disekitar sumber dan respectivaly wilayah debit yang dapat ditentukan sebagaipn. Transisi Pada

kondisi injeksi simultan dari elektron dan lubang di bawah transisi mereka melalui sambungan pn seperti rekombinasi elektron jelas untuk terjadi mengakibatkan generasi foton dalam nanotube. Skema laser ini emitting diode pada dasar nanotube ditunjukkan pada gambar. 122.



Gambar. 122. Skema dioda pemancar laser berdasarkan basis karbon nanotube (J. A. Misewich et

Al. Sains, 300, 783 (2003))

Panjang gelombang memancarkan ditentukan oleh lebar celah pita, bahwa dalam kasus ditunjukkan pada yang gambar adalah $\lambda = 1650$ nm bawah $E_g = 0,75$ eV. Karena yang terakhir tergantung pada nanotube diam eter adalah mungkin untuk menyesuaikan frekuensi memancarkan cahaya. Memancarkan cahaya dengan nanotube itu terbukti linear terpolarisasi.

**15. elektrodinamika dari “LEFT-HANDED” metamaterials
DENGAN $\epsilon < 0$ DAN $\mu < 0$**

15.1. Pernyataan umum dan penentuan

Mari kita mempertimbangkan kekhasan kepentingan hukum dispersi umum menghubungkan permitivitas dielektrik $\epsilon(\omega)$ dengan permeabilitas magnetik $\mu(\omega)$

Tuliskan persamaan Maxwell untuk media apapun tanpa biaya dan arus.

$$\begin{aligned}\bar{D} &= \epsilon \bar{E}, \text{div} \bar{D} = 0, \text{rot} \bar{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \bar{B}}{\partial t} \\ \bar{B} &= \mu \bar{H}, \text{div} \bar{B} = 0, \text{rot} \bar{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \bar{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

Untuk pesawat gelombang monokromatik:

$$\bar{E} = E_0 e^{i\bar{k}\bar{r} - i\omega t}, \bar{H} = H_0 e^{i\bar{k}\bar{r} - i\omega t}$$

waktu derivatif adalah:

$$\begin{aligned}\text{rot} \bar{E} &= -\frac{1}{c} \mu(-i\omega) \bar{H} = \frac{i\omega\mu}{c} \bar{H} \\ \text{rot} \bar{H} &= \frac{1}{c} \epsilon(-i\omega) \bar{E} = -\frac{i\omega\epsilon}{c} \bar{E}\end{aligned}$$

dan turunannya spasial adalah:

$$\text{rot} \bar{E} = i[\bar{k}\bar{E}]; \text{rot} \bar{H} = i[\bar{k}\bar{H}]$$

Sehingga

$$\begin{aligned}i[\bar{k}\bar{E}] &= i \frac{\omega\mu}{c} \bar{H}, & c[\bar{k}\bar{E}] &= \omega\mu\bar{H} \\ i[\bar{k}\bar{H}] &= -i \frac{1}{c} \omega\epsilon\bar{E}, & c[\bar{k}\bar{H}] &= -\omega\epsilon\bar{E}\end{aligned}$$

H dari (80a) disubstitusi (80b):

$$c[\bar{k}[\frac{c}{\omega\mu}[\bar{k}\bar{E}]]] = -\omega\epsilon\bar{E}, \quad \frac{c^2}{\omega^2\mu\epsilon}[\bar{k}[\bar{k}\bar{E}]] = -\bar{E}, \quad [\bar{k}[\bar{k}\bar{E}]] = (k(kE)) - Ekk = -k^2\bar{E}$$

Dari situlah setelah manipulasi aljabar kita memperoleh hubungan dispersi umum:

$$k^2 = \epsilon(\omega)\mu(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}$$

Yang benar-benar berlaku untuk semua media, dari mana indeks bias ditentukan sebagai:

$$n^2 = \epsilon\mu$$

Sekilas hukum dispersi ini dari sudut pandang yang lain. Perhatikan bahwa persamaan (82) dipatuhi tidak hanya di $\epsilon > 0$ dan $\mu > 0$ tetapi juga di arti $\epsilon < 0$ dan $\mu < 0$. Hal ini logis dan tidak bertentangan hukum alam termasuk persamaan Maxwell. Apa kasus $\epsilon < 0$ dan $\mu < 0$ berarti?

1. Mungkin sifat materi tidak bergantung pada perubahan simultan tanda-tanda ϵ dan μ ? Jawabannya tidak, karena secara logika seharusnya tidak terjadi karena sifat fisik materi dengan $\epsilon < 0$ dan $\mu < 0$ harus berbeda dari sifat. Dari materi dengan $\epsilon > 0$ dan $\mu > 0$.
2. Mungkin ada beberapa batasan fundamental untuk eksistensi hal tersebut? Itu Jawabannya bukan, karena tidak ada batasan fisik, batasan atau keterbatasan fisik Pelarangan.

Oleh karena itu, masalah dengan $\epsilon < 0$ dan $\mu < 0$ secara teoritis harus ada. Namun untuk membenci waktu tidak ada bahan seperti itu kecuali pada tahun 2000 Jone Pendry

Dan David Smith dari Universitas San-Diego pada awalnya telah membuat materi Dengan permeabilitas dielektrik negatif $\epsilon < 0$ dan permeabilitas magnetik $\mu < 0$ pada Dasar kristal fotonik. Itu diakui di American Physical Society Meeting Sebagai penemuan unik dalam fisika di tahun 2000.

Menarik untuk dicatat bahwa keberadaan zat tersebut dengan $\epsilon < 0$ dan $\mu < 0$ telah ada Diprediksi oleh L. Mandelstam, sementara teori tersebut telah dikembangkan pada awal tahun 1967 oleh Victor Veselago, profesor Institut Teknik Fisika Moskow, memanggilnya sebagai bahan yang tidak dikenal. Ini merata menunjukkan tingkat tinggi ilmu-ilmu fundamental di bekas Soviet

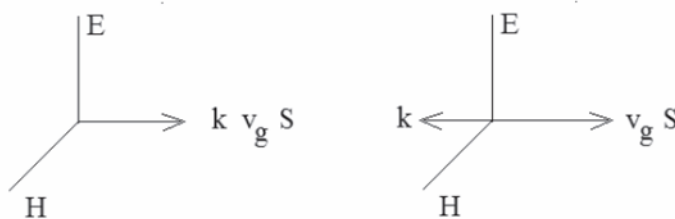
Serikat itu adalah yang kedua setelah Amerika Serikat, meskipun dana itu sesuai dengan peraturan besarnya lebih kecil dari di Amerika Serikat. Mengapa? Alasan seperti tingkat tinggi pada kemiskinan ini Pendanaan adalah sebuah kedermawanan, kecerdasan, kreativitas, akal pikiran dalam berpasangan kepentingan praktis atas permintaan pemerintah ketimbang uang. Ini pelajaran yang sangat bermanfaat.

Teori Veselago Tentang Bahan Left-Handed

Jelas pada persamaan (81), bahwa pada $\epsilon > 0$ dan $\mu > 0$ vektor $\vec{E}, \vec{H}, \vec{k}$ (*right-handed*) merupakan tiga vector yang mengarah ke sebelah kanan sedangkan pada $\epsilon < 0$ dan $\mu < 0$ vektor $\vec{E}, \vec{H}, \vec{k}$ merupakan vector yang mengarah ke sebelah kiri. Oleh karena itu dinamakan sebagai bahan *Left-Handed* atau *Metamaterial*.

Pada dasarnya arah vektor $\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E}\vec{H}]$, menentukan aliran energi gelombang, dengan vektor \vec{E} , dan \vec{H} selalu mengarah ke sebelah kanan.

Oleh karena itu, untuk muatan *right-handed*, vektor-vektor S dan k diarahkan ke arah yang sama, sedangkan untuk bahan left-handed diarahkan berlawanan (Gambar 123).



Gambar.123 Arah vektor untuk bahan right-handed dan left-handed

Vektor kecepatan $\vec{v} = \frac{\omega}{k}$ akan selalu searah dengan vektor k, sementara arah kecepatan grup dinyatakan

bergantung pada tanda turur
$$\vec{v}_g = \frac{d\omega(\vec{k})}{d\vec{k}} = \frac{\vec{k}}{k} \frac{d\omega(k)}{dk} \tag{83}$$

negative ketika $\frac{d\omega(k)}{dk} < 0$. Ini menunjukkan bahwa bahan left-handed adalah bahan dengan kecepatan group nya kurang dari nol. Susah untuk membayangkanya, tapi ha tersebut logis.

Anggap $v_g < 0$. Kemudian vektor $\vec{E}, \vec{H}, \vec{k}$ didefinisikan sebagai sebuah matriks dengan determinannya adalah

$$p = \det \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{pmatrix} \quad (84)$$

dengan $p = 1$ untuk bahan right-handed dan $p = -1$ untuk bahan left-handed

15.3. Efek Doppler Inverse

Efek doppler adalah perubahan frekuensi gelombang elektromagnetik atau akustik pada kecepatan sumber yang relatif bergerak terhadap penerima. Hal ini dijelaskan oleh hubungan umum yang berlaku baik untuk bahan right-handed maupun bahan left-handed.

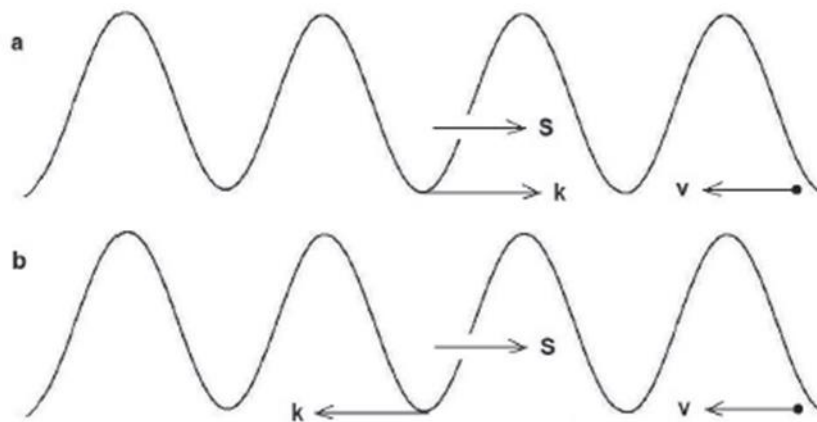
Hubungan tersebut bergantung

$$\omega = \omega_0 \left(1 + p \frac{v}{c} \cos \theta \right) \quad (85)$$

Untuk bahan right-h

meningkat saat mendekati sumber dan menurun saat menjauhi sumber, hal itu disebut sebagai *Blue Shift*.

Untuk bahan left-handed, $p = -1$ dan $\theta = 0$; sehingga $\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{v}{c} \right)$, ini disebut *Red Shift* yang merupakan kebalikan dari *Blue Shift*.



Gambar.124 Skema dari Efek Doppler pada bahan right-handed dan left-handed

Efek Invers Cherenkov

Efek Cherenkov adalah iradiasi gelombang elektromagnetik dengan partikel bergerak pada suatu bidang dengan kecepatan yang melebihi kecepatan cahaya, $\frac{c}{n} < v < c$. Partikel tersebut menurunkan energi yang berlebih dan menjaga kecepatan normal $\frac{c}{n}$.

Pada bidang right-handed, vektor kecepatan v dan fluks energi S diarahkan pada sisi / bidang yang sama dengan sudut lancip θ , hal tersebut bergantung pada kecepatan (**Gambar.125**). Vektor gelombang memiliki komponen $k_z = k \cos \theta$, $k_r = \sqrt{k^2 - k_z^2}$ dan karena sudut antara k_z dan S lancip, maka arah vektor diarahkan ke searah dengan k_z . Oleh Sehingga, sudut iradiasi mengarah ke depan.



Gambar.125 Skema Iradiasi Cherekhov untuk bahan right-handed dan left-handed

Untuk bahan left-handed, vektor k dan S berlawanan arah, sehingga sudut θ antara k_z dan S tumpul, dan sehingga iradiasi terbalik.

Secara umum, kasus bahan right-handed dan left-handed, sudut radiasinya dinyatakan sebagai

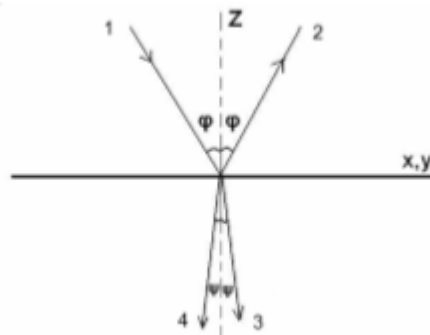
$$\text{Hukum Invers Snellius atau } \cos \theta = p \frac{c}{\omega n} \quad (86)$$

Kondisi batas di bawah perantara terlepas dari hak mereka atas media kanan dan kiri:

$$E_{t1} = E_{t2}, H_{t1} = H_{t2} \quad (87)$$

$$\epsilon_1 E_{n1} = \epsilon_2 E_{n2}, \mu_1 H_{n1} = \mu_2 H_{n2} \quad (88)$$

Berdasarkan (87), komponen tangensial x, y pada vector E dan vector H menghasilkan araha pada bidang bahan right-handed dan left-handed. Ketika komponen- z beganti tanda pada bahan left-handed. Ini berarti bahwa dalam transisi pada suatu medium dengan medium yang lain, vektor E dan H tidak hanya mengubah nilainya sesuai dengan ϵ dan μ tetapi juga membiaskannya terhadap batas antara medium tersebut. Hal yang sama pada vector k , refleksi simultan dari ketiga vector tersebut berkaitan dengan perubahan tanda pada nilai $\det G = p$. Lintasan sinar ditunjukkan pada gambar. 126. Semua sinar simetris terhadap garis normal.



Gambar. 126 Skema pembiasan pada perpindahan sinar dari medium right handed ke left handed. 1- Sinar datang, 2- sinar pantul, 4- sinar bias (Medium right) 3- sinar bias (medium left) Berdasarkan hukum Snell, diperoleh:

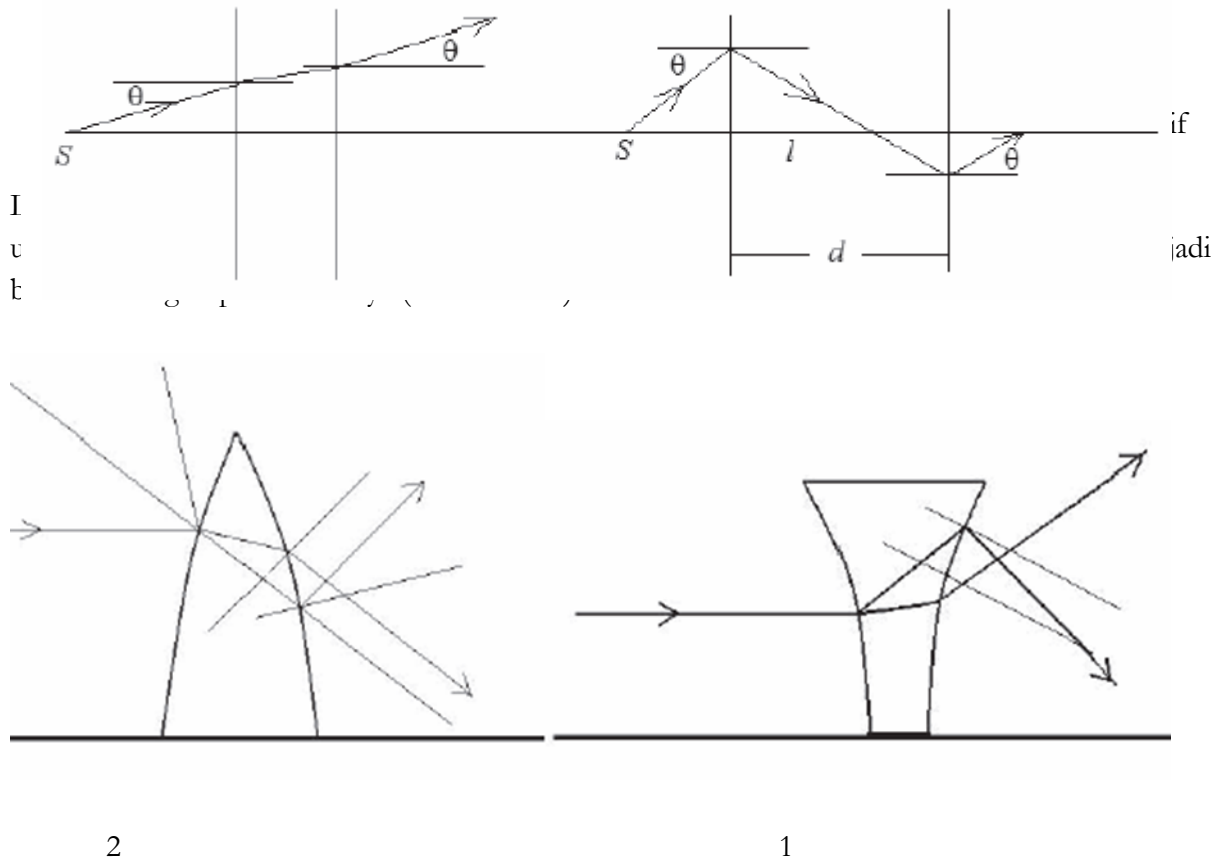
$$\text{Di sini, untuk menghitung am Fresnel, maka nilai } \epsilon, \mu, n, \varphi \text{ d } \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = n_{1,2} = \frac{p_2}{p_1} \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}} \quad (89)$$

Ternyata, pada transisi berbagai medium yang berbeda, indeks bias mungkin negatif. Khususnya pada keadaan vacuum, indeks bias medium left-handed bernilai negatif.

Sinar yang dipantulkan selalu diarahkan pada sisi yang sama baik untuk medium right-handed dan left-handed. Tapi untuk sinar yang dipantulkan dalam transisi dari medium right-handed ke left-handed, $\sin \psi$ kurang dari 0, dan sudut refraksi adalah sudut tumpul ($\psi > 90$). Ini berarti bahwa pada medium left-handed, sinar tersebut merubah arah bias sumbu datang, seperti yang ditunjukkan pada **Gambar.126**.

15.6. Satuan Optik pada Medium Left-Handed

Plat sejajar dengan indeks bias negatif $n = -1$ dapat memfokuskan cahaya dimana ketebalannya mencapai panjang fokus $d > l$, maka pelat bertindak sebagai lensa (Gambar 127).



Gambar.128 Lintasan sinar pada lesa dengan indeks bias negative: 1-pada lensa cekung, 2- pada lensa cembung

5.7. Tekanan Cahaya dari Medium Left-Handed

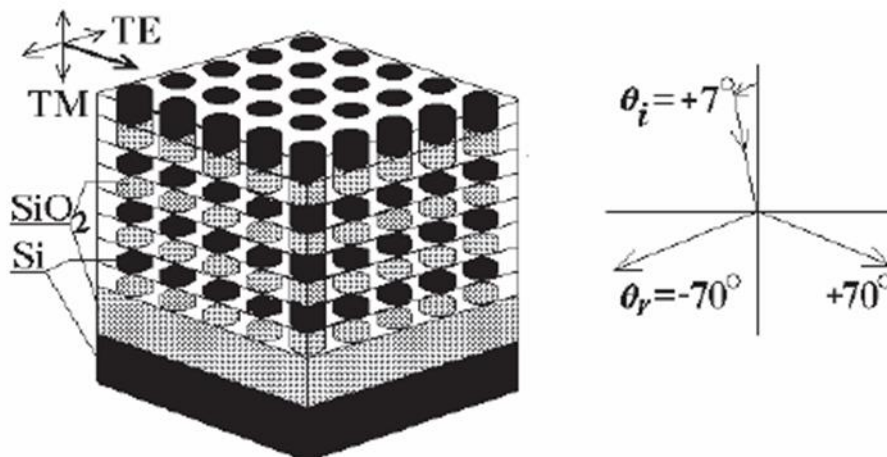
Tekanan cahaya dari bahan left-handed menghilang dan menjadi gaya, karena impuls cahaya pada foton $\vec{p} = 2n\hbar\vec{k}$ berubah yang disebabkan oleh indeks bias negatif $\vec{p} = -2n\hbar\vec{k}$, maka impuls cahaya yang dipantulkan diarahkan ke belakang cahaya sumber.



Gambar.129 Arah impuls cahaya yang datang dan dipantulkan pada bahan righ-handed (kiri) dan left-handed (kanan)

15.8. Fenomena Superprizm

Kosiaka asal Jepang telah menemukan fenomena "superprizm", di mana hukum Snell pada kristal fotonik tidak berlaku, seperti pada PC dengan bahan left-handed. Kristal fotonik 3D terlihat seperti kisi berbentuk grafit heksagonal yang dibuat dari mikrodisk Si dan SiO₂ dengan masing-masing indeks bias $n = 3,24$ dan $n = 1,46$ (gambar 1.30). Parameter kisinya adalah $0,40 \mu\text{m}$, di mana frekuensi tambahan yang ternormalisasi adalah $\Omega = \frac{\omega}{\lambda} = v \frac{\omega}{c}$. cahaya terpolarisasi dengan $\lambda = 0,956 \mu\text{m}$ dari laser pada PC membentuk sudut tajam.



Gambar.130 Skema Kristal fotonik sebagai bahan left-handed pada superprizm yang dijadikan sebagai bias negative (Kosiaka et al)

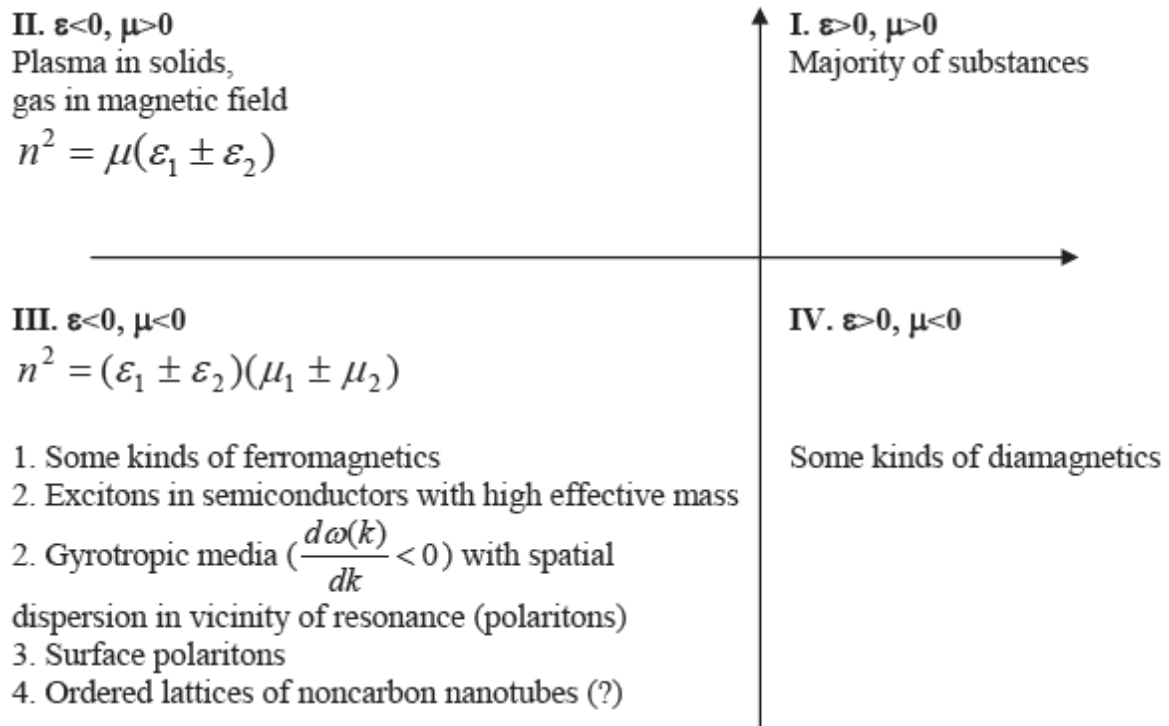
Variasi sudut datang pada rentang $-7^\circ < \varphi < 7^\circ$ ditunjukkan secara eksperimen untuk merubah sudut rfraksi pada rentang -70° ke 70° (Gambar.,130). Oleh karena itu sesuai dengan hukum Snell, indeks bias PC tersebut bernilai negative.

Fenomena pembiasan negatif seperti yang ditunjukkan oleh Mandelstam merupakan sifat umum sebuah gelombang yang berbeda dengan kecepatan yang berlawanan. Sehingga kita mungkin mengasumsikan bahwa gelombang akustik, elektronik, dan spin mungkin memiliki pembiasan negatif juga.

15.8 Diagram Umum ϵ - μ

Perancangan dan penelitian tentang bahan-bahan baru left-handed sekarang ini adalah topik penelitian yang sangat menjanjikan. Semua hukum fisika pada ruang hampa telah ditemukan sekarang ini. Oleh karena itu, untuk menemukan fenomena baru diperlukan perancangan media baru di mana yang fenomena terwujudkan.


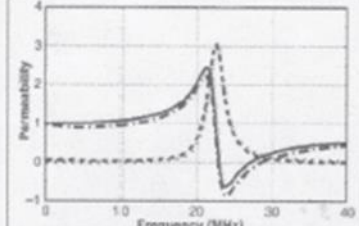

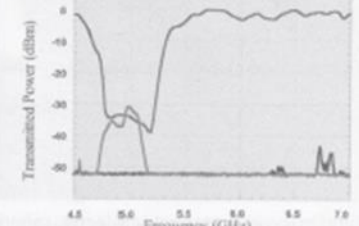
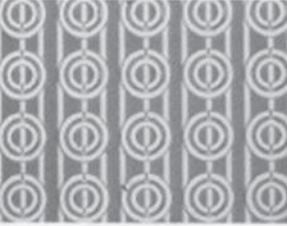
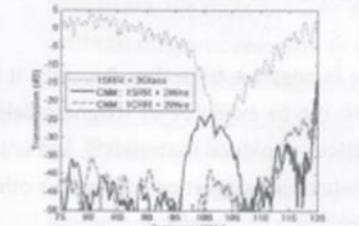
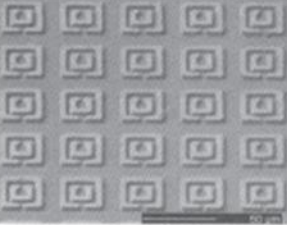
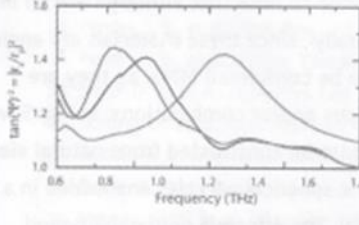

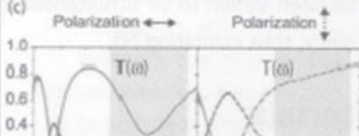

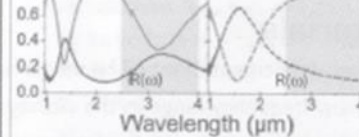

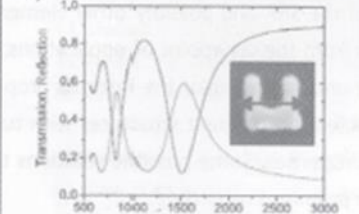
Perlu adanya diagram untuk membandingkan semua jenis bahan dengan menggunakan parameter fisika ϵ - μ seperti pada (Gambar.131).



Gambar.131 Diagram ϵ - μ secara umum

Bahan left-handed pada umumnya diperkirakan untuk mencari media gyrotropic dengan kecepatan $\frac{d\omega(k)}{dk} < 0$, di mana permitivitas memiliki sifat tensor. Sekarang ini, jelas bahwa metamaterials harus dibuat secara artifisial berbasis heteronanostructures, misalnya tipe 2D/3D. V.Pokropivny telah menyarankan bahwa nanotube merupakan metamaterial left-handed yang alami karena: 1) beberapa di antaranya memiliki tipe simetri helicoidal, yang bagus untuk media hyrotropic dengan kecepatan kurang dari nol; 2) semua nanotube adalah struktur nano 1D yang lapsi oleh multilayer 2D, sehingga pada nanotube noncarbon, eksitasi pada permukaan plasmopolaritons mungkin terjadi. Efek left-handed dapat peroleh pada beberapa frekuensi gelombang elektromagnetik pada metamaterials 2D dalam kawat logam 1D yang memiliki frekuensi $\epsilon < 0$ di bawah plasma dengan lapisan 2D pada resonator cincin split ganda 0D yang memiliki $\mu < 0$. Seperti nanocomposites yang sangat kompleks seperti halnya nanodevises yang beberapa diantaranya ditunjukkan pada Gambar.132.

Setelah dikarakterisasi dengan beberapa parameter, metamaterials ini memberi kita kemungkinan untuk mengendalikan sifat dan rentang frekuensi tertentu di mana material tersebut menjadi bahan left-handed. Pada dasarnya, sebuah material bisa menghasilkan neoelektronik dengan frekuensi yang tinggi dengan ukuran Tera-Hertz. Sekarang ini, desain untuk bahan berstruktur nano semacam itu berkembang pesat, jadi kita bisa berharap penemuan fenomena dan pencapaian yang baru pada bidang ini. Ini adalah bidang minat dan perspektif dasar penelitian yang paling menarik pada fisika modern dan ilmu material.

<p>Radio Frequency 21 MHz Ref. [5]</p>		
<p>Microwave Frequency 5 GHz Ref. [1]</p>		
<p>mm-Wave 100 GHz Ref. [6]</p>		
<p>Terahertz 1 THz Ref. [7]</p>		
<p>Mid Infrared 100 THz Ref. [8]</p>		
<p>Mid Infrared 100 THz Ref. [8]</p>		
<p>Near Infrared 200 THz Ref. [10]</p>		

Gambar.132 Tipe metamaterial dengan rentang panjang gelombang yang berbeda. Sebelak kiri kolom menunjukkan rentang frekuensi. Kolom tengah adalah struktur bahan, kolom sebelah

kakan adalah karakteristik bahan. Row atas adalah bahan kabel untuk mengontrol aliran magnetic (M.C. Wiltshire et al. Science **292**, 77 (2001)); row kedua adalah bahan yang pertama kali dikembangkan oleh D.R.Smith et al. (Phys.Rev.Lett. 84, 4184 (2000));

16. SCANNING PROBE MICROSCOPY

16.1 Pendahuluan – From Hook to Binning

Instrumen pertama yang diberi nama "mikroskop" diyakini dibuat pada abad ke-17 oleh Robert Hooke. Alat sederhana ini, dengan sistem lensa dan disebut "mikroskop cahaya", telah membuat sebuah revolusi nyata dalam ilmu pengetahuan alam. Namun, resolusi maksimumnya dibatasi oleh panjang gelombang cahaya tampak ($\sim 0,5 \mu\text{m}$) dan tidak dapat memenuhi semua keperluan sains modern.

Selanjutnya, terobosan ilmiah hebat lainnya dibuat pada tahun 1930an ketika mikroskop elektron dikembangkan, di mana berkas elektron digunakan sebagai pengganti foton untuk mendapatkan pembesaran gambar yang jauh lebih baik. Tapi tetap saja para ilmuwan mencoba untuk mencari alat yang lebih bagus lagi, berharap tidak hanya untuk melihat, tapi juga "merasakan" dan bahkan memanipulasi material pada skala nano dan atom.

Pada tahun 1981, instrumen dasar yang baru - Scanning Tunneling Microscope (STM) - ditemukan oleh G. Binnig dan H. Rohrer (Hadiah Nobel 1986). Penemuan ini telah mengangkat ilmu pengetahuan dengan mengungguli semua hasil eksperimen yang diperoleh sejauh ini dengan menggunakan teknik lain. Beberapa tahun kemudian, alat yang lebih hebat lagi, Atomic Force Microscope (AFM), dikembangkan. Banyak teknik ilmu terkemuka lainnya yang didasarkan pada prinsip serupa telah dikembangkan sejak saat itu. Semua teknik ini termasuk Scanning Probe Microscopy (SPM).

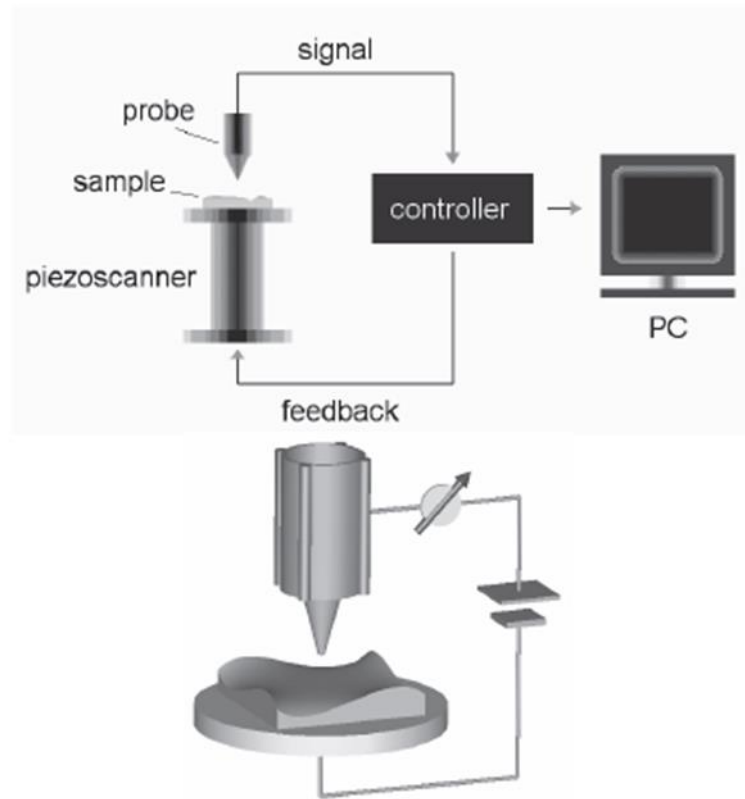
16.2 Dasar SPM

Sesuai dengan namanya, bagian inti pada semua Scanning Probe Microscopes adalah probe khusus. Probe tersebut dilengkapi dengan ujung yang sangat tajam, yang berfungsi sebagai sensor yang sangat sensitif. Pilihan jenis probe, serta material dan geometri ujungnya, tergantung pada aplikasi tertentu.

Prinsip umum operasi SPM secara sederhana digambarkan pada Gambar.133. Sampel dipindai dengan probe yang sesuai dan interaksi lokal antara ujung apeks dan permukaannya terdeteksi resolusi spasial yang sangat tinggi (dalam kasus tertentu hingga ke tingkat atom). Pada waktu tertentu, resolusinya sangat tergantung pada geometri dan jari-jari kelengkungan ujung probe, dimana semakin tajam ujung probe, semakin baik resolusinya. Idealnya, ujung probe tersebut diakhiri dengan atom tunggal.

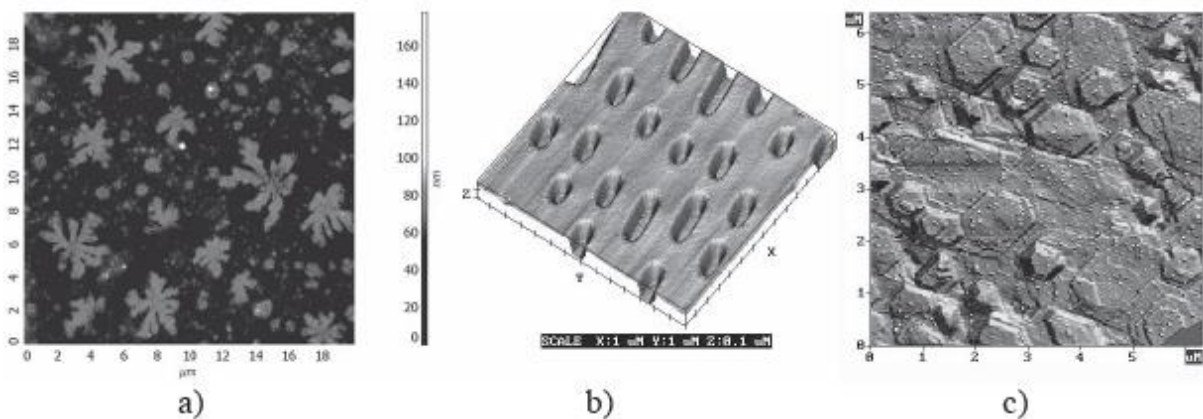
Probe digerakkan sepanjang garis pertama kedepan dan kemudian sebaliknya, lalu diteruskan ke baris berikutnya (serupa dengan berkas elektron pada TV). Gerakan ini dilakukan dengan cara piezoscanner, dimana dapat ditempatkan baik di bawah sampel atau di atas probe tergantung model mikroskop. Pada piezoscanner SPM, piezoelemen ditempatkan sedemikian rupa, sehingga dengan memasang tegangan dapat memungkinkan menekuk dan mneggeser pemindai (scanner), yang dapat memindai di bidang X, Y dan mengubah jarak antara ujung dan sampel.

Untuk kontrol jarak tip dengan sampel yang tepat, gunakanlah sistem umpan balik. Perubahan jarak tip dengan sampel selama pemindaian menyebabkan perubahan pada sinyal yang tertangkap. Sistem umpan balik mencoba untuk menjaga nilai sinyal konstan dengan memindahkan sampel (atau probe) ke arah vertikal. Pada mikroskop probe modern jaraknya bisa dikontrol dengan akurasi hingga 10^{-3} nm .



Gambar.133 Prinsip dari SPM dan STM

Sinyal yang terukur masuk ke controller dan mentransmisikannya ke komputer, di mana interaksi antara ujung probe dengan sampel direkam sebagai fungsi posisi. Kemudian informasi diproses agar dapat disimpan dalam bentuk yang diinginkan. Dengan cara seperti itu, gambar bergambar topografi permukaan atau sifat permukaan dapat diperoleh. Jenis interaksi terbaca bergantung pada jenis probe, mode operasi, dan jenis SPM. Ini menunjukkan bahwa gambar tersebut tidak hanya mewakili topografi permukaan, namun struktur elektronik, medan listrik atau medan magnet, suhu atau karakteristik lainnya. Visualisasi data hasil pemindaian dilakukan dengan grafis komputer dan dapat disajikan baik sebagai gambar 2D atau gambar 3D. Dalam gambar 2D, kebenaran relatif detail pada permukaan sesuai dengan besarnya sinyal yang terukur (khususnya, tinggi struktur permukaan) (Gambar 134a). Gambar dengan permukaan 3D dapat diplot pada bentuk axonometrik (Gambar 134b). Cara lain untuk interpretasikan data dalam bentuk 3D adalah mensimulasikan iluminasi permukaan oleh sumber titik yang terletak di beberapa titik pada ruang kosong di atas permukaan (Gambar 134c).



Gambar.134 Visualisasi dari karakteristik permukaan sampel yang berbeda dengan mode gambar 2D (a) dan 3D (b,c)

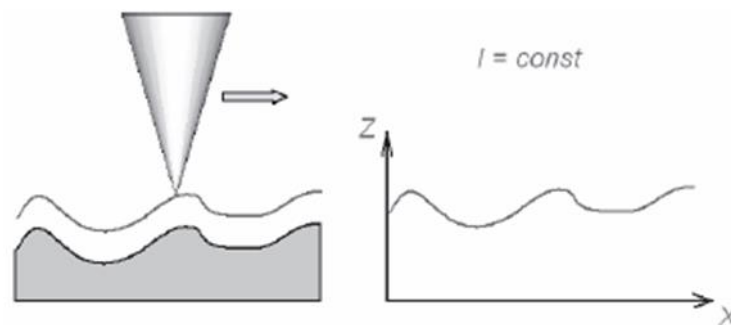
16.3. Teknik SPM

16.3.1 Scanning tunneling microscopy

Prinsip pengoperasian Scanning Tunneling Microscope didasarkan pada fenomena kuantum yang luar biasa yang dikenal sebagai efek terowongan. Tegangan bias (biasanya <1 V) dipasang antara tip dan sampel. Celah udara dianggap sebagai penghalang energi bagi elektron. Pada pemisahan tip dan sampel, arus terowongan terlihat. Besarnya (I) tergantung secara eksponensial pada jarak (d), sehingga sensitivitas terhadap defleksi vertikal sangat tinggi. Nilai arus pada pengoperasian terowongan sebesar ~ 1 nA dan jaraknya beberapa angstrom. Nilai arus dan sparsasi dapat terbaca secara terus menerus selama scanning dengan akurasi tinggi dan memberikan informasi tentang topografi permukaan. STM menghubungkan posisi geometris atom dengan struktur elektronik yang dihasilkannya.

Pembentukan gambar STM tergantung pada mode operasi. Modus dasar adalah mode arus konstan dan mode ketinggian konstan.

Pada Constant Current Mode (CCM), arus tunneling dijaga konstan oleh rangkaian umpan balik selama proses scanning. Hal ini diperoleh dengan dengan menggerakkan atas dan bawah tip sesuai topografi permukaan, sehingga arusnya konstan selama proses pemindaian secara keseluruhan. Dalam kasus ini, pemindahan scanner secara vertikal (sinyal umpan balik) mencerminkan topografi permukaan (Gambar 135). Kecepatan scanning pada CCM lebih rendah dari pada mode ketinggian konstan, namun pada CCM memungkinkan untuk menganalisa sampel dengan relief yang kompleks.



Gambar.135 Mode Arus konstan (CCM)

Pada Constant Height Mode (CHM), gerakan tip hanya digerakan pada bidang X-Y dan posisi vertikal (Z) dijaga konstan, sehingga arus akan berubah sesuai dengan topografi permukaan (Gambar 136). Hal ini memungkinkan untuk meningkatkan kecepatan pemindaian, namun hanya pada permukaannya sangat rata. Jika tidak permukaan tidak rata, tip tersebut akan rusak.

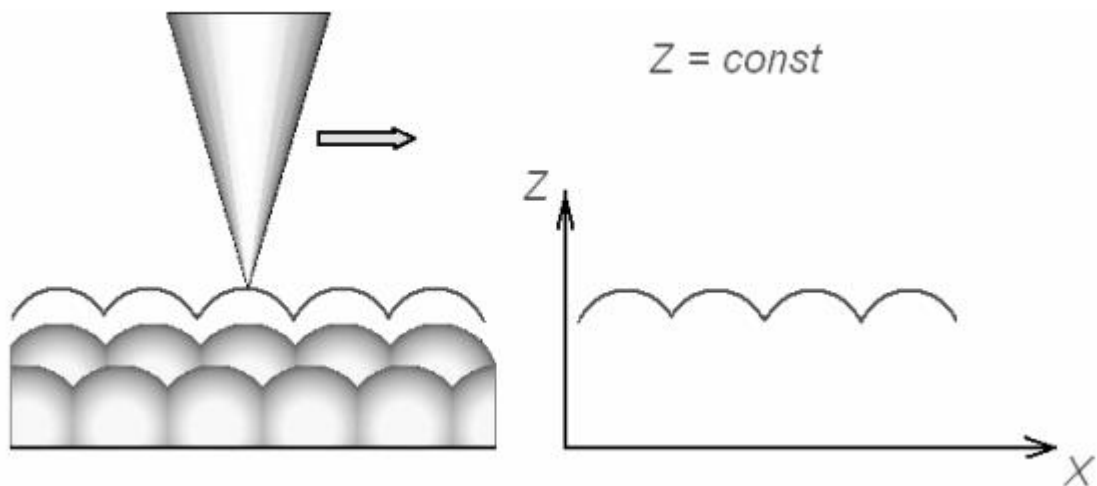


Fig.136 Mode ketinggian konstan

Mode penting lainnya termasuk pencitraan Local Barrier High (LBH), Kepadatan Lokal Spektroskopi Amerika Serikat (LDOS), $I(z)$ dan Spektroskopi $I(V)$ (atau Pencitraan Spektroskopi Tunneling).

Bidang aplikasi STM cukup lebar. Selain disebutkan di atas, STM bisa Digunakan untuk mempelajari mekanisme transportasi muatan dalam molekul atau struktur kecil lainnya. Penerapan penting lainnya dari STM adalah investigasi pertumbuhan kristal. Selanjutnya, STM bisa dijadikan alat untuk modifikasi permukaan. Hal itu bisa dilakukan oleh Indentasi permukaan dengan ujung atau oleh emisi elektron. Pada suhu rendah itu Bahkan mungkin untuk memindahkan atom tunggal dengan akurasi tinggi menggunakan tip STM.

Karena ketergantungan eksponensial arus terowongan pada jarak, resolusinya Dari STM ke arah normal ke permukaan sangat tinggi dan mencapai fraksi Angstrom bahkan pada kondisi sekitar. Resolusi lateral sangat bergantung pada Geometri atom dari puncak apeks. Tip STM terbaik memiliki satu atom atau cluster kecil Dari atom di puncaknya, sehingga arus terowongan mengalir tepat di antara atom-atom ini di puncaknya dan atom permukaan tertentu. Dalam hal ini, asalkan tip itu bersih, atom Resolusi bisa tercapai.

Meski memiliki resolusi yang bagus, teknik STM memiliki kelemahan yang serius - Pilihan bahan untuk penyelidikan dengan STM dibatasi oleh persyaratan untuk mereka Melakukan.

Hal lain yang penting adalah kondisi permukaan, terutama kebersihannya. Apa saja Partikel insulator pada permukaan yang diselidiki akan menyebabkan arus terowongan menurun Dan, sebagai hasilnya, akan terlihat pada gambar STM sama seperti rongga. Untuk alasan yang sama Permukaan daerah dengan konduktivitas rendah (nonconductive impurities) juga membuat penafsiran citra STM lebih sulit. Untuk resolusi tinggi logam dan semikonduktor, STM biasanya dioperasikan dalam vakum ultrahigh untuk menghindari kontaminasi atau Oksidasi permukaan

16.3.2. Atomic force microscopy (AFM)

Dalam Atomic Force Microscopy (gambar 137) permukaan dipindai dengan probe yang terbuat dari sebuah Kantilever mikroskopis elastis dilengkapi dengan ujung tajam kecil (gambar 138). Yang paling Bahan umum untuk probe adalah Si, SiO₂ dan Si₃N₄.

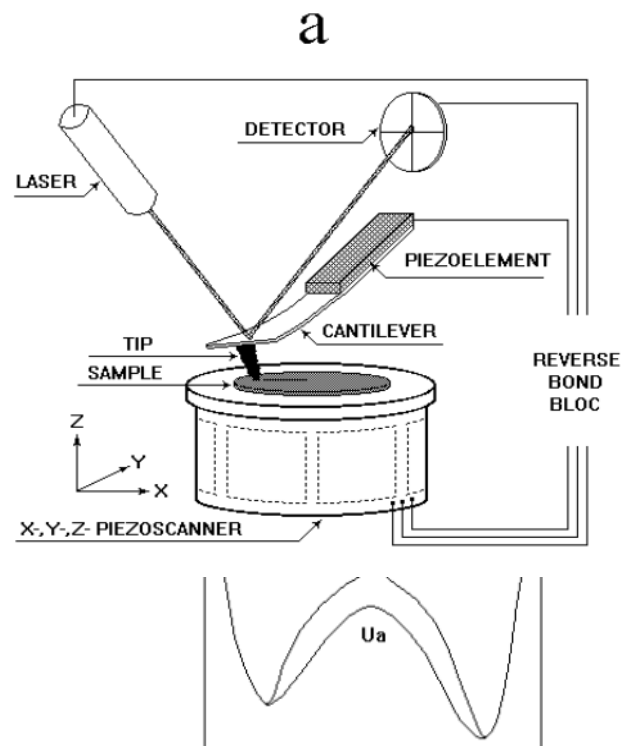


Fig. 137. Skema mikroskop kekuatan atom (a) dan potensial interatomik Interaksi antara tip dan sampel (b).

Kekuatan atom antara ujung apeks dan atom permukaan (gambar 137) sudah cukup Cukup untuk menekuk kantilever (gambar 138). Dengan mengukur laju lentur, interaksi sampel ujung dievaluasi.

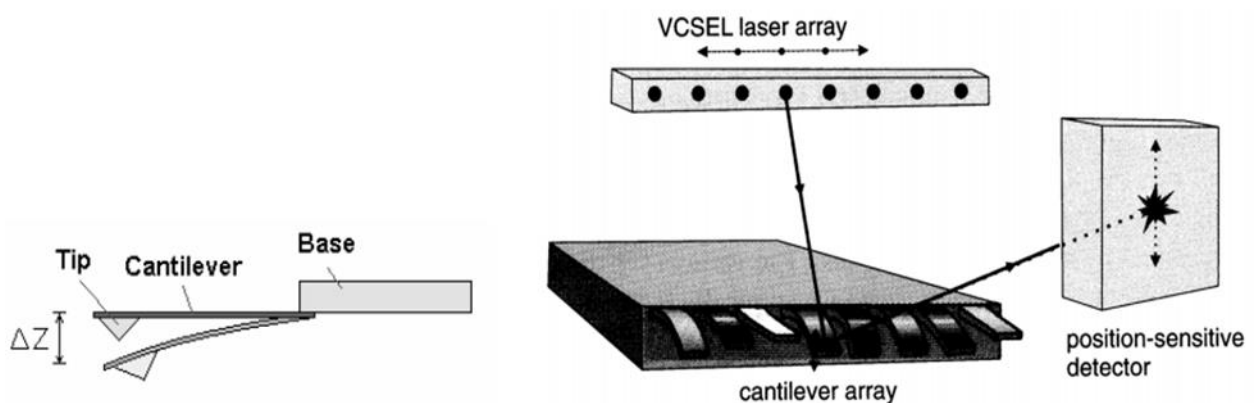


fig. 138. Skema probe dan sistem pendeteksi optik Atomic Force Microscope

Lentur dapat diukur dengan cara yang berbeda. Saat ini yang paling umum adalah optic Metode (beam-bounce). Sinar laser difokuskan pada kantilever, yang dilapisi Dengan film refleksi. Bila kantilever berada dalam posisi diam, sinar yang dipantulkan adalah Diarahkan tepat ke pusat photodetektor tersegmentasi. Saat kantilever mendekati Permukaan itu membungkuk di bawah aksi kekuatan interatomik dan sinar yang

dipantulkan Dibelokkan. Lendutan didaftarkan oleh photodetektor, yang memungkinkan konstruksi Mendaftarkan defleksi vertikal dan lateral balok, dan, akibatnya, Menghitung komponen lateral vertikal dan lateral.

Dalam aspek lain, prinsip kerja AFM mirip dengan STM. Pergerakan dari Probe atau sampel diimplementasikan dengan menggunakan piezoscanner. Untuk kontrol yang tepat Dari pemisahan tip-sample, sistem umpan balik digunakan. Sinyal ditransmisikan ke komputer tempat penyimpanan dan pengolahannya

Ada banyak jenis interaksi antara ujung dan sampel. Itu Yang terpenting adalah elastis, Van der Waals dan kapiler. Interaksi elastis (Kekuatan menjijikkan) mendominasi dalam mode kontak. Pasukan Van der Waals adalah kekuatan utama pada pemisahan ujung-sampel dari urutan beberapa nanometer. Kapiler (atau meniskus) Kekuatan muncul saat lapisan air teradsorpsi pada permukaan benda yang terpapar pada udara terbuka. Untuk mengukur kekuatan lain, gaya meniskus harus dieliminasi Bekerja di lingkungan dengan kelembaban rendah atau dengan mencelupkan sampel dan ujung ke dalam cairan

Ada tiga mode operasi AFM umum - mode kontak, mode non kontak, Dan mode "semi-kontak" (juga disebut "mode kontak intermiten" atau "mode penyadapan"). Dalam mode kontak ujungnya bersentuhan langsung dengan permukaan, dan kantilever. defleksi di bawah pemindaian mencerminkan gaya yang menjijikkan dan digunakan untuk membayangkan sampel Profil permukaan Modus kontak hanya digunakan dalam kasus yang cukup halus dan keras. Sampel Jika tidak tip atau sampel bisa rusak.

Dalam mode non kontak kontak antara ujung dan sampel dihindari, berikan Kecepatan pemindaian tertinggi dan ujung terpanjang kehidupan. Tapi, pada saat yang sama, mode kontak tidak ada Sensitivitas dan resolusi terendah

Pada mode semi contact kantilever beresilasi pada frekuensi resonannya. Interaksi dengan Permukaan menyebabkan perubahan fasa dan amplitudo osilasi. Perubahan ini digunakan untuk mendapatkan topografi permukaan.

Selain itu, pengukuran di atas dapat dilakukan baik pada gaya konstan Atau pada jarak rata-rata konstan (atau tinggi konstan). Setiap mode memiliki keunggulan dan kerugian.

Pada gaya konstan, nilai tikungan kantilever dijaga konstan oleh sistem umpan balik. Modus gaya konstan memungkinkan untuk mengukur dengan resolusi tinggi bersamaan dengan Topogra-phy beberapa karakteristik lain seperti mis. Kekuatan gesek, menyebarkan resistensi dll. Namun, kecepatan pemindaian dibatasi oleh waktu respon system umpan balik. Mode ketinggian konstan memberikan kecepatan pemindaian tinggi, namun probabilitas tip atau sampel Kerusakan tinggi

Menggunakan probe dan mode operasi khusus, tidak hanya topografi, tapi juga yang lainnya Sifat permukaan dapat divisualisasikan dengan AFM. Apalagi AFM memungkinkan untuk tampil Nanolithography dengan resolusi tinggi. Aplikasi yang paling penting dan perspektif SPM dan AFM dikembangkan baru-baru ini Adalah manipulasi struktur nano dan modifikasi permukaan yang ditunjukkan pada gambar. 139.

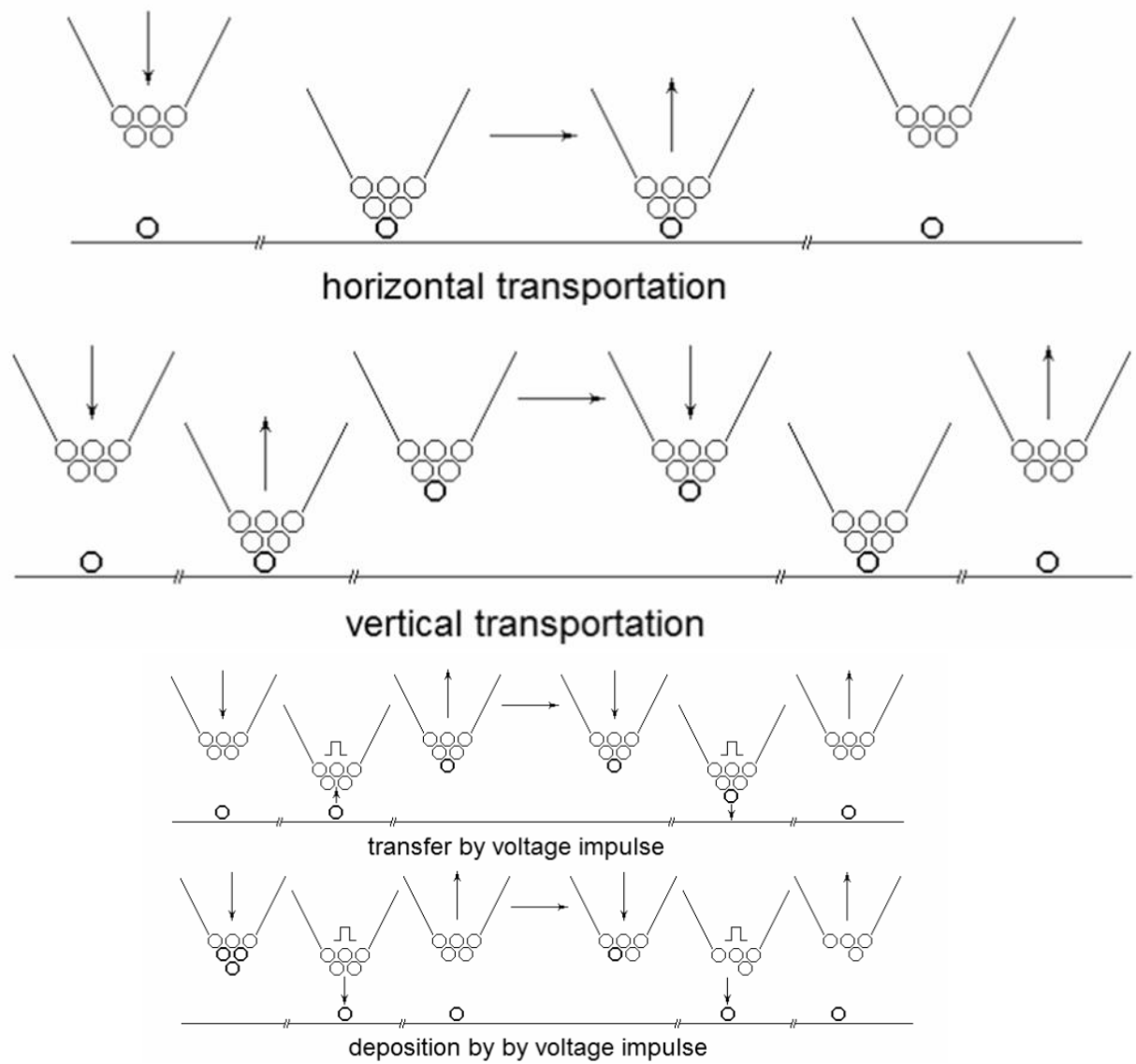


fig. 139. Metode manipulasi dan modifikasi struktur nano permukaan oleh SPM (T. Tsong, Mater ChemPhys V.33, hal.1 (1993))

17. MEMS DAN NEMS

17.1. pendahuluan

Istilah MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) pertama kali mulai digunakan di 1980 dan diterapkan pada seperangkat teknologi yang luas dengan tujuan miniaturisasi Sistem elektro-mekanis. Baru-baru ini, dengan pengembangan teknologi nano, itu Menjadi mungkin untuk mengurangi ukuran sistem tersebut sampai skala nano dan istilahnya NEMS (Nano Electro-Mechanical Systems) mulai digunakan. Saat ini MEMS dan NEMS adalah Bidang yang berkembang pesat berhubungan dengan penciptaan perangkat skala mikro dan nano umumnya. Pada substrat silikon melalui teknologi microfabrication. Tidak seperti konvensional Sirkuit terpadu, perangkat ini bisa memiliki banyak fungsi berbeda. Bahkan yang lengkap Sistem-on-a-chip dimungkinkan. Dan seperti mikroelektronika pernah melakukannya, MEMS dan Teknologi NEMS akan menyerap kehidupan kita sehari-hari dalam waktu terdekat.

17.2. Pembuatan MEMS dan NEMS

Ada banyak cara untuk membuat MEMS dan NEMS. MEMS yang paling umum Teknologi fabrikasi adalah Permukaan Micromachining dan Bulk Micromachining, dan Substrat yang paling umum adalah silikon. Rasio kekuatan terhadap beratnya lebih tinggi daripada banyak bahan teknik lainnya. NEMS dapat dibuat dengan pendekatan top-down atau bottom-up. Pendekatan terdiri dari penskalaan teknologi MEMS yang ada ke dalam kisaran nm. Di

Perangkat pendekatan bottom-up yang terbuat dari struktur nano seperti nanotube atau nano Kabel Berikut adalah gambaran singkat dari proses pembuatan MEMS dan NEMS yang khas.

17.2.1. Permukaan micromachining

Mikromachining permukaan silikon menggunakan peralatan dan proses yang sama dengan Industri semikonduktor elektronik dan pertama kali ditunjukkan pada tahun 1967. Dengan demikian, Pengalaman serius, peralatan yang tepat dan operator terampil tersedia Menerapkan teknologi micromachining permukaan untuk fabrikasi MEMS dan NEMS. Dan perangkat mikromekanikal pertama yang dibuat dengan micromachining permukaan dipresentasikan pada tahun 1987. Teknologi mikromachining permukaan terdiri dari endapan lapisan pengorbanan dan Bahan struktural pada permukaan substrat diikuti dengan pola pengorbanan bahan oleh pencitraan fotolitografi dan diakhiri dengan etsa film secara selektif topeng. Bila bahan pengorbanan dilepaskan, dibentuk dan dirakit seluruhnya Perangkat mekanis yang tersisa

17.2.2. Micromachining Massal

Bulk Micromachining adalah metode pembuatan struktur dengan selektif etsa secara langsung Di dalam substrat (wafer silikon). Sifat anisotropika silikon digunakan untuk etch Struktur yang berbeda Micromachining Massal juga membuat penggunaan ikatan wafer secara ekstensif, dimana wafer silikon yang berbeda digabungkan. Dua teknik pengikat yang paling umum-183 Ques adalah ikatan anodik dan ikatan sekering silikon. Saat beberapa micromachined curah wafer terikat bersama, berbagai macam dan kompleksitas struktur mekanik bisa dibuat.

17.2.3. Fabrication stages

17.2.3.1. Deposition

Deposisi bahan pengorbanan dan struktural pada substrat adalah tahap pertama dalam mikromachining permukaan dan dapat dilakukan baik dengan proses kimia seperti CVD (Chemical Vapor Deposition), Electrodeposition, VPE (Episode Lumpur Fasa) dan oksidasi termal atau dengan proses fisik seperti PVD. (Physical Vapor Deposition) dan pengecoran.

Pada CVD, sebuah substrat ditempatkan di dalam reaktor dimana sejumlah gas disuplai dan dipanaskan ke suhu yang relatif tinggi (paling sedikit 300 ° C). Prinsip dasar proses adalah reaksi kimia terjadi di antara gas-gas sumber. Produk dari reaksi tersebut adalah bahan padat dengan pengembangan pada semua permukaan di dalam reaktor. CVD menghasilkan film tipis dengan cakupan yang bagus. Berbagai bahan bisa diendapkan dengan teknologi.

Proses kimia lain adalah elektrodeposisi dan biasanya terbatas pada bahan konduktif elektrik dan oleh karena itu sangat sesuai untuk membuat film logam seperti tembaga, emas dan nikel. Pada dasarnya ada dua teknologi untuk pelapisan elektrodeposisi - elektroplating dan elektrolisis. Dalam substrat lempeng listrik ditempatkan dalam larutan elektrolit dan potensial listrik diterapkan antara substrat dan elektroda. Proses Redoks berlangsung sehingga terjadi pembentukan lapisan material pada substrat. Dalam proses pelapisan elektrolisis larutan kimia yang lebih kompleks digunakan, dimana pengendapan terjadi secara spontan pada permukaan yang membentuk potensi elektrokimia yang cukup tinggi dengan solusinya. Proses ini tidak memerlukan potensi listrik eksternal dan kontak ke media selama pemrosesan. Namun, juga lebih sulit dikendalikan.

Proses selanjutnya, Vapor Phase Epitaxy, sangat mirip dengan CVD - sejumlah gas diperkenalkan di reaktor dimana, berbeda dengan CVD, hanya substrat yang dipanaskan. Jika substrat adalah kristal semikonduktor yang dipesan, ia bertindak sebagai benih untuk pengendapan dan memungkinkan untuk terus membangun substrat dengan orientasi kristalografi yang sama. Dalam kasus permukaan substrat amorf / polikristalin, film ini juga akan berbentuk amorf atau poli-kristal. VPE memungkinkan tingkat pertumbuhan tinggi dan terutama digunakan untuk pengendapan silikon.

Oksidasi termal adalah teknologi klasik yang digunakan untuk membentuk silikon dioksida pada substrat silikon. Proses itu sendiri hanyalah oksidasi permukaan substrat di atmosfer oksigen pada suhu 800 ° C-1100 ° C dan hanya membentuk film yang merupakan oksida dari material itu. Oksidasi termal biasanya digunakan untuk membentuk film yang digunakan untuk isolasi listrik.

Deposisi Uap Fisik (PVD) adalah teknologi pengendapan dimana bahan dilepaskan dari sumber dan dipindahkan ke substrat melalui penguapan atau sputtering. Untuk logam, proses PVD jauh lebih umum daripada CVD, karena dapat dilakukan lebih murah dan pada risiko proses yang lebih rendah. Namun, kualitas filmnya lebih rendah dari pada CVD.

Dalam penguapan, substrat dan sumber material ditempatkan di dalam ruang vakum. Bahan sumber diuapkan dengan memanaskan dengan berkas elektron (gambar 140) atau secara elektrik dengan arus tinggi. Bahan menguap mengental pada semua permukaan.

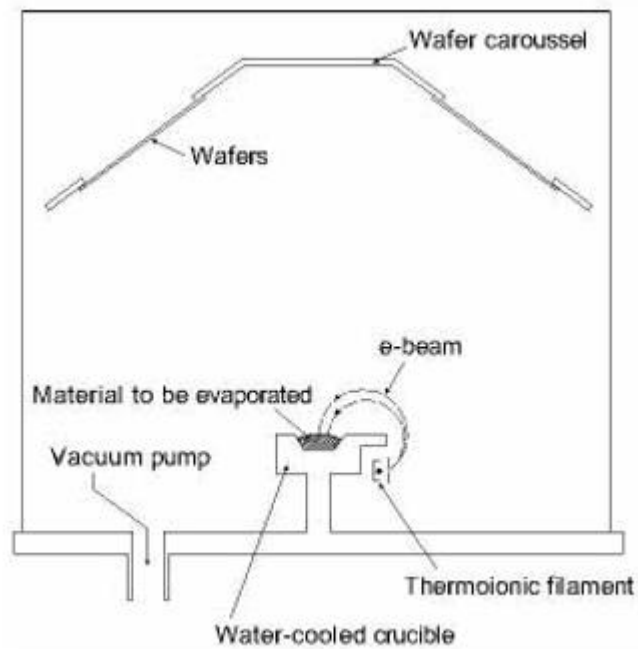


Fig. 140. A schematic diagram of a typical system for e-beam evaporation (What is MEMS? <http://www.memsnet.org/mems/what-is.html>).

Sputtering adalah teknologi di mana bahan dilepaskan dari sumber pada suhu yang jauh lebih rendah daripada penguapan. Substrat dan bahan sumber (target) ditempatkan di atmosfer gas inert pada tekanan rendah. Gas tersebut kemudian diionisasi oleh sumber listrik RF dan ion-ion diakselerasikan ke arah target dengan kecepatan tinggi sehingga atom terlepas dari permukaan dan dikondensasi pada semua permukaan termasuk substrat.

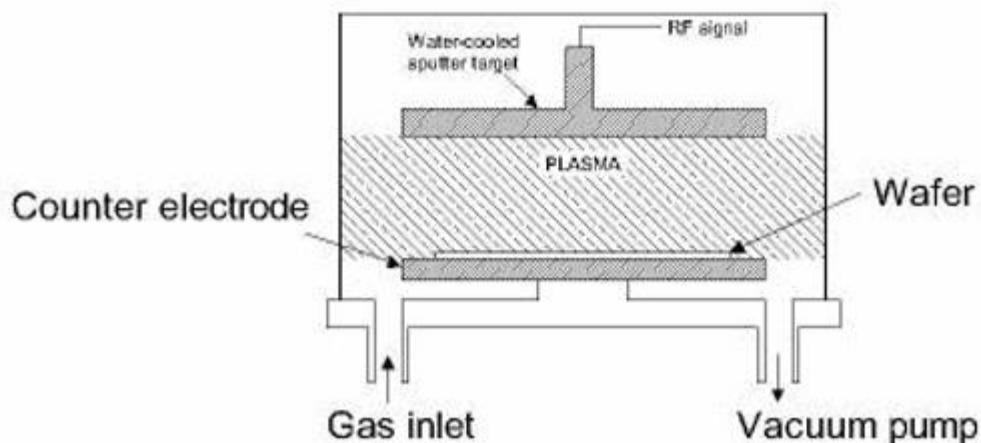


Fig. 141. Typical RF sputtering system (What is MEMS? <http://www.memsnet.org/mems/what-is.html>).

Dalam proses ini material yang akan didepositkan dilarutkan dalam pelarut dan diaplikasikan ke substrat dengan menyemprot atau memintal (gambar 142). Setelah penguapan pelarut, lapisan tipis material tetap berada di substrat. Ketebalan lapisan berkisar dari monolayer tunggal molekul

sampai puluhan mikrometer. Pengecoran dapat digunakan untuk berbagai bahan (kebanyakan polimer dan merupakan bagian integral dari fotolitografi).

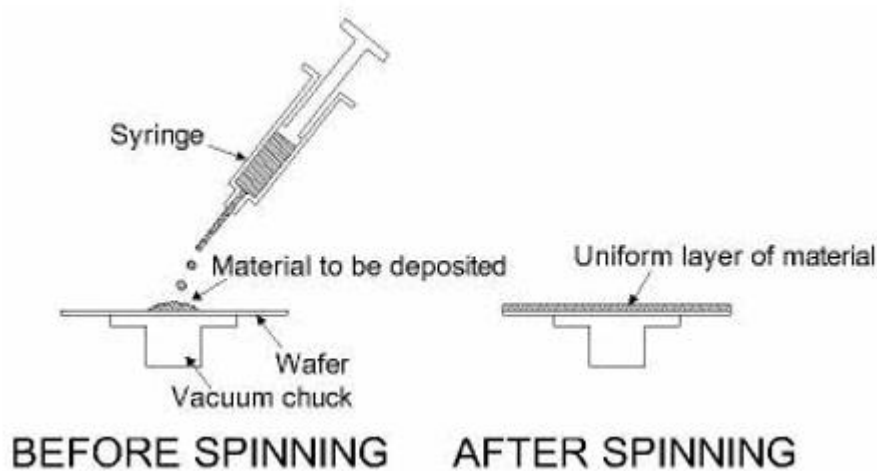


Fig. 142. The spin casting process as used for photoresist in photolithography (What is MEMS? <http://www.memsnet.org/mems/what-is.html>)

17.2.3.2. Patterning

Pola adalah tahap penting berikutnya dalam micromachining permukaan. Hal ini dilakukan dengan litografi, yang biasanya adalah perpindahan pola ke bahan fotosensitif dengan paparan selektif (melalui topeng) ke radiasi, sehingga sifat daerah yang terpapar dan tidak terpapar berbeda. Setelah terpapar dimungkinkan untuk mengikis baik area terbuka atau hanya daerah yang tidak terpapar dari bahan fotosensitif (gambar 143).

Jika bahan yang terbuka terukir oleh pengembang dan wilayah yang tidak terpapar tahan lama, bahan tersebut dianggap tahan positif. Jika bahan yang terbuka tahan terhadap pengembang dan wilayah yang tidak terpapar terukir, itu dianggap sebagai penolakan negatif.

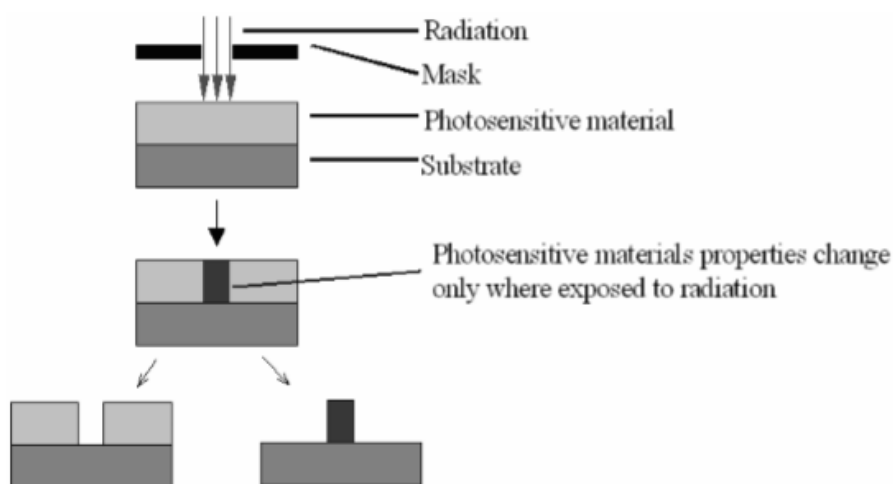
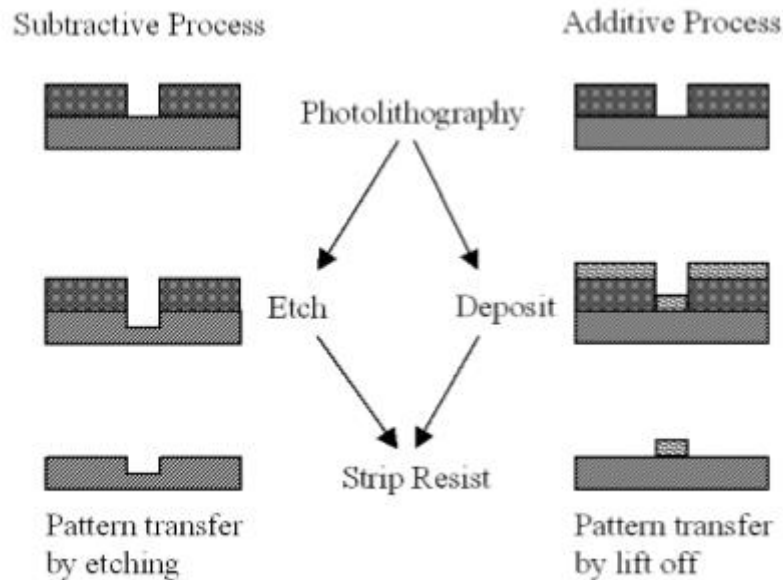


Fig. 143. Transfer of a pattern to a photosensitive material and selective etching. Sayangnya, senyawa fotosensitif, yang biasanya bersifat organik, tidak mencakup keseluruhan spektrum sifat yang dibutuhkan untuk perangkat mikro dan nano. Namun, lapisan fotosensitif

sering digunakan sebagai masker sementara saat menetsa lapisan yang mendasarinya, sehingga polanya dapat dipindahkan ke lapisan dasarnya (gambar 144). Photoresist juga dapat digunakan sebagai template untuk bahan pola yang disimpan setelah litografi (gambar 144). Tahan tersebut kemudian dietsa, dan material yang disimpan pada resist adalah “Terangkat”.



Gambar. 144. a) Perpindahan pola dari photoresist berpola ke lapisan yang mendasari oleh etsa, b) Perpindahan pola dari photoresist berpola ke lapisan atasnya oleh lift-off (MEMS & NEMS Micro / Nano-Electro-Mechanical Systems, Silicon Valley Technical Institute, www.svtii .com)

17.2.3.3. Etching

Untuk membentuk struktur fungsional pada substrat, perlu untuk menetsa film tipis yang sebelumnya diendapkan atau untuk menetsa substrat itu sendiri. Secara umum, ada dua kelas proses etsa: etsa basah dimana bahan dilarutkan saat direndam dalam larutan kimia, dan etsa kering dimana bahannya teragap atau dilarutkan dengan menggunakan ion reaktif atau etion fase uap.

Etsa basah adalah teknologi etsa yang paling sederhana dan termurah. Ini hanya membutuhkan kapal dengan cairan belang. Namun, etsa basah memiliki ciri khas, namun dalam beberapa kasus mungkin tidak diinginkan - bentuk keseluruhan terukir akan bergantung pada jenis etchant dan bahan substrat. Dalam kasus beberapa bahan kristal seperti silikon, bentuk keseluruhan akan bergantung pada orientasi kristalografi. Fenomena ini dikenal sebagai etsa anisotropik dan merupakan teknologi etsa silikon yang paling umum. Biasanya etanol alkali seperti KOH digunakan untuk menetsa arah kristalografi yang berbeda pada tingkat yang berbeda, dengan beberapa orientasi larut hingga 1000 kali lebih cepat daripada yang lain. Pesawat kristalografi yang terukir sangat lambat disebut stop plane. Sejumlah struktur yang mengejutkan dapat dibuat dengan menggunakan etch stop plane pada silikon kristal. Etsa anisotropik biasanya menghasilkan alur berbentuk V, piramida, dan saluran ke permukaan wafer silikon (gambar 145). Jika etsa dilakukan dengan benar, permukaan lobang ini bisa halus secara atomik. Etsa isotropik,

sebaliknya, mengetsa semua arah dengan tingkat yang hampir sama, dan menghasilkan konstanta membulat di permukaan wafer yang biasanya menyerupai belahan dan silinder (gambar 145).

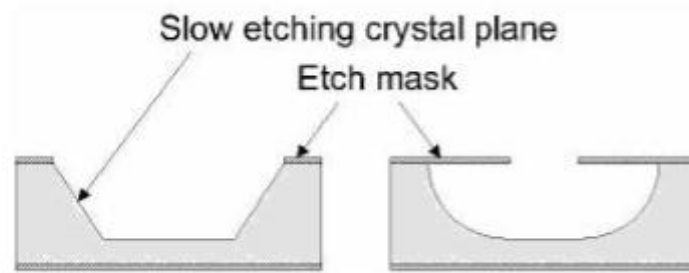


Fig. 145. Example of anisotropic (left) and isotropic (right) etching.

Etsa kering jauh lebih mahal, namun memungkinkan etsa hampir lurus ke bawah tanpa undercutting, yang memberikan resolusi jauh lebih tinggi. Teknologi etsa kering dapat dibagi dalam tiga kelas terpisah yang disebut etsa ion reaktif (RIE), etsa tergigit, dan etsa fase uap.

Di RIE, substrat ditempatkan di dalam reaktor dengan campuran gas. Campuran gas diionisasi oleh sumber listrik RF. Ion kemudian dipercepat ke permukaan substrat dan dapat bereaksi dan membentuk bahan gas lain (bagian kimia) atau, jika ion memiliki energi yang cukup, mereka dapat mengetuk atom keluar dari bahan (bagian fisik). Proses pertama adalah isotropik dan yang kedua sangat anisotropik. Dengan menyesuaikan keseimbangan antara dua proses adalah mungkin untuk membentuk dinding samping yang memiliki bentuk dari bulat ke vertikal.

Sebuah subkelas populer RIE adalah dalam RIE (DRIE). Dalam proses ini, kedalaman etsa ratusan mikron dapat dicapai dengan dinding samping hampir vertikal. Teknologi ini didasarkan pada apa yang disebut "proses Bosch", di mana dua komposisi gas yang berbeda digabungkan dalam reaktor. Komposisi gas pertama menghasilkan polimer pada permukaan substrat, dan komposisi gas kedua mengetsa substrat. Permukaan polimer teragap oleh bagian fisik etsa. Dinding sampingnya tidak terpengaruh. Karena polimer hanya larut sangat lambat di bagian kimia etsa, ia terbentuk di dinding samping dan melindungi mereka dari etsa. Akibatnya, rasio aspek etsa dari 50 menjadi 1 dapat tercapai. Proses ini dapat dengan mudah digunakan untuk etch sepenuhnya melalui substrat silikon, dan tingkat etching 3-4 kali lebih tinggi dari etsa basah.

Sputter etsa pada dasarnya adalah RIE tanpa ion reaktif. Perbedaannya adalah bahwa substrat sekarang mengalami pemboman ion, bukan target material yang digunakan dalam deposisi teragap.

Uap fase etsa adalah metode etsa kering lainnya, yang dapat dilakukan dengan peralatan sederhana daripada yang dibutuhkan RIE. Dalam proses ini wafer terukir ditempatkan di dalam ruang, di mana satu atau lebih gas diperkenalkan. Bahan yang akan dietsa dilarutkan di permukaan dalam reaksi kimia dengan molekul gas. Dua teknologi etsa fase uap yang paling umum adalah etsa silikon dioksida yang menggunakan etsa HF dan silikon menggunakan XeF₂, keduanya bersifat isotropik.

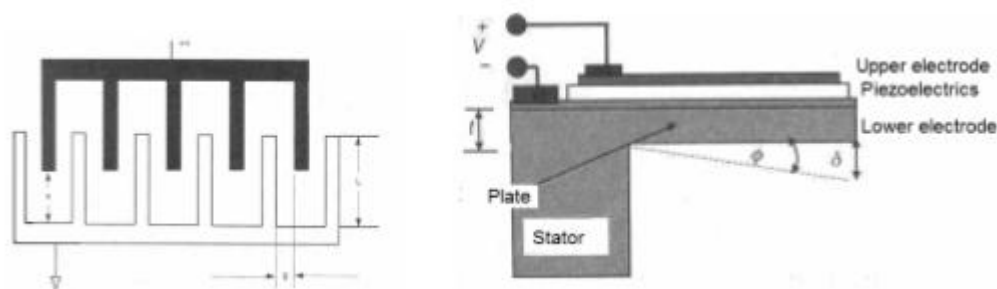
17.3. Contoh

Aktuator adalah MEMS yang mengubah gaya mekanik, bekerja dan beralih ke arus listrik atau voltase dan sebaliknya menggunakan teknik elektrostatik, piezoelektrik, termoelektromekanis, elektromagnetik dan mekanisme percakapan energi lainnya.

Aktuator yang paling sederhana adalah kapasitor elektrostatik. Sebagai respons dari tegangan yang diterapkan V antara pelat bermuatan, kekuatan elektrostatik $F = \frac{\epsilon S}{2(d-z)^2} V^2$ dimana ϵ adalah konstanta dielektrik bahan interplat, S adalah daerah pelat, d adalah jarak antara pelat, z adalah defleksi pelat yang disebabkan oleh tegangan.

Berbeda dengan kapasitor konvensional di dalam aktuator satu pelat dapat dipindahkan relatif satu, atau dibelokkan dalam bentuk kantilever di AFM. Di bawah tegangan yang diterapkan, kantilever tertarik ke permukaan pada jarak z yang digunakan untuk mengemudikan izin, misalnya pada pengalih. Pada sisir aktuator disajikan pada gambar. 146, kekuatan interaksi konstan, oleh karena itu sisir bagian atas tergantung di sisir yang lebih rendah (levitasi).

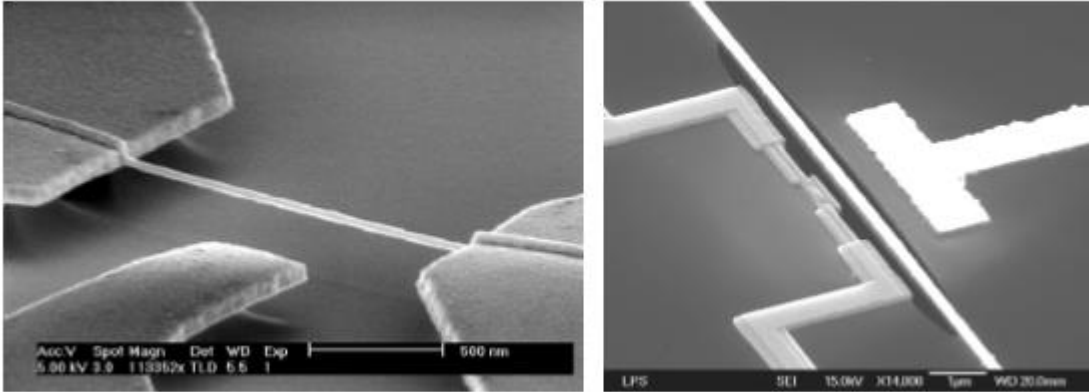
Piezoaktuator ditunjukkan pada gambar. 146 menyebabkan defleksi deformasi pada sudut ϕ atau perpindahan pelat piezoelektrik pada tegangan V yang diterapkan karena piezoeffect pada piezomaterial, seperti BaTiO₃, ZnO, AlN, PZT, dll.



Gambar 146. Skema sisir elektrostatik (kiri) dan piezoelektrik (kanan) aktuator.

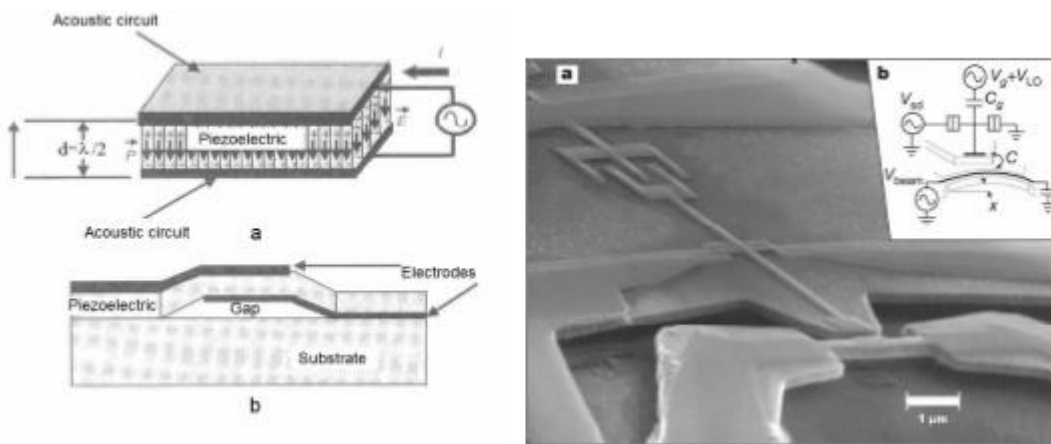
MEMS memiliki banyak aplikasi yang berbeda seperti mis. Penginderaan, komunikasi, aktuasi, dan banyak digunakan di bidang kedirgantaraan, otomotif, bioteknologi, instrumentasi, robotika, manufaktur dan bidang lainnya. Misalnya, rangkaian frekuensi tinggi sangat bermanfaat dari teknologi MEMS. Komponen listrik seperti induktor dan kapasitor yang dapat merdu dapat ditingkatkan secara signifikan dibandingkan dengan pasangan terpadu mereka. Kinerja rangkaian komunikasi dapat ditingkatkan, sedangkan total area sirkuit, konsumsi daya dan biaya berkurang. Switch mikro dan nanomekanik memiliki faktor kualitas yang jauh lebih tinggi daripada yang sebelumnya tersedia. Motor yang digerakkan secara elektrik lebih kecil dari diameter rambut manusia sudah dimungkinkan. Accelerometers MEMS dengan cepat mengganti accelerometers konvensional untuk sistem penyebaran kantung udara mogok di mobil. Mereka jauh lebih kecil, lebih fungsional, lebih ringan, lebih dapat diandalkan, dan diproduksi seharga biaya elemen akselerometer makroskop konvensional.

Contoh MEMS ditunjukkan pada buah Gambar. 147-150.



Gambar 147. Nanotube ditempatkan di antara dua elektroda gerbang (Physics of Nanoelectromechanical Systems: Introduction, <http://www.nottingham.ac.uk/~ppxada/research.html>) Gambar.

Gambar 148. Transistor elektron tunggal Nanomekanik (Fisika Sistem Nanoelectromekanis: Pendahuluan, <http://www.nottingham.ac.uk/~ppxada/research.html>)



Gambar 149. Prinsip resonansi akustik lapisan (a) dan skema resonator tipe membran (b).

Gambar 150. Penginderaan perpindahan skala nanometer menggunakan satu elektron transistor. Balok GaAs dijepit ganda dan elektroda aluminium (berwarna) membentuk transistor elektron tunggal dan elektroda balok. Sambungan terowongan Al / AlOx / Al memiliki kira-kira 50 x 50 nm² tumpang tindih

(a). Skema operasi mekanis dan elektrikal perangkat (b) (penginderaan perpindahan skala Nanometer menggunakan satu transistor elektron, (http://www.nature.com/nature/journal/v424/n6946/fig_tab/nature01773_F1.html) .

NEMS secara intensif mengembangkan bidang yang belum memiliki aplikasi sebanyak yang dimiliki oleh MEMS. Namun, banyak penelitian telah menunjukkan bahwa NEMS dapat berhasil digunakan sebagai transistor nano, sebagai sensor yang sangat sensitif untuk kekuatan dan deteksi massa hingga ke tingkat molekul tunggal, karena resonator frekuensi tinggi sampai kisaran GHz, sangat cepat. , Saklar daya rendah, dan banyak lagi. Sudah jelas, bahwa jumlah aplikasi untuk NEMS akan meningkat sangat cepat dengan pengembangan teknologi nano lebih jauh.