

УДК 539.51

ББК

А21

*Рекомендовано Ученым советом  
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина  
(протокол № 10 от 24 октября 2008 г.)  
Рекомендовано Ученым советом  
Научного физико-технологического центра МОН и НАН Украины  
(протокол № 6 от 24 октября 2008 г.)*

Рецензенты: **Проценко И. Е.**, профессор, доктор физико-математических наук, Сумской государственной университет, г. Сумы;  
**Багмут А. Г.**, профессор, доктор физико-математических наук, НТУ «ХПИ».

**Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии:** Учебное пособие / Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Маликов Л. В., Турбин П. В. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2009. – 209 с.

ISBN

В учебном пособии приведена классификация наноразмерных структур, проанализированы их свойства. Обобщены сведения о проявлении размерных эффектов в физических, механических, термических и других свойствах наноструктурных материалов. Рассмотрены основные методы получения изолированных наночастиц, ультрадисперсных порошков, компактных нанокристаллических, нанопористых и аморфных материалов, фуллеренов, нанотрубок, а также наноструктурных покрытий. Кратко описаны методы исследований наноструктурных материалов. Изложены современные представления о формировании наноструктурных, нанокompозитных покрытий ионно-плазменными методами осаждения. Показаны возможности применения наноструктурных материалов и покрытий в технике. Для студентов, аспирантов и научных работников.

УДК539.51

ББК

© Харьковский национальный университет  
имени В. Н. Каразина, 2009

© Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д.,  
Маликов Л. В., Турбин П. В.

© Разработка дизайна обложки Дончик И. Н.,  
2009

ISBN

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
Литература .....	10
<b>РАЗДЕЛ 1. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>12</b>
1.1. Общие сведения о наноразмерных структурах .....	12
1.2. Механические свойства .....	19
1.3. Термодинамические свойства .....	23
1.4. Электрические свойства .....	24
1.5. Магнитные свойства .....	26
Контрольные вопросы .....	30
Литература к разделу 1 .....	30
<b>РАЗДЕЛ 2. НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....</b>	<b>32</b>
Контрольные вопросы .....	39
Литература к разделу 2 .....	39
<b>РАЗДЕЛ 3. АМОΡФНЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....</b>	<b>40</b>
3.1. Свойства аморфных металлических систем .....	49
Контрольные вопросы .....	53
Литература к разделу 3 .....	54
<b>РАЗДЕЛ 4. ФУЛЛЕРЕНЫ, ФУЛЛЕРИТЫ, НАНОТРУБКИ .....</b>	<b>55</b>
Контрольные вопросы .....	66
Литература к разделу 4 .....	66
<b>РАЗДЕЛ 5. НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....</b>	<b>68</b>
Контрольные вопросы .....	76
Литература к разделу 5 .....	76
<b>РАЗДЕЛ 6. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>78</b>
6.1. Порошковая металлургия получения наноматериалов .....	79
6.2. Получение аморфных материалов .....	85
6.3. Методы с использованием интенсивной пластической деформации .....	88
6.4. Тонкопленочные технологии модификации поверхности .....	90
6.4.1. Методы физического осаждения из паровой фазы (PVD) .....	91
6.4.2. Методы химическое осаждение из паровой фазы (CVD) .....	106
6.5. Методы получения фуллеренов, нанотрубок .....	110
6.6. Пучки заряженных частиц низких и средних энергий в нанотехнологиях .....	124
6.6.1. Особенности прохождения ускоренных заряженных частиц в веществе .....	125
6.6.2. Зондовые системы формирования пучков заряженных частиц ..	127
6.6.3. Взаимодействия ускоренных заряженных частиц с резистивными материалами .....	131

Контрольные вопросы .....	133
Литература к разделу 6 .....	134
<b>РАЗДЕЛ 7. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>139</b>
7.1. Методы структурного и химического анализа нанообъектов .....	140
7.2. Механические испытания твердых тел на нанотвердость .....	148
Контрольные вопросы .....	153
Литература к разделу 7 .....	153
<b>РАЗДЕЛ 8. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ .....</b>	<b>155</b>
8.1. Формирование нанокристаллических покрытий .....	155
8.1.1. Роль энергии в формировании наноструктурных пленок .....	156
8.2. Особенности формирования нанокристаллических покрытий .....	161
8.2.1. Влияние ионной бомбардировки на формирование покрытий .....	162
8.2.2. Процесс смешивания .....	163
8.2.3. Многослойные покрытия с наноструктурой .....	165
8.2.4. Наноккомпозитные покрытия .....	166
8.3. Нанокристаллические покрытия с высокой твердостью .....	168
8.4. Механические свойства нанокристаллических покрытий .....	171
8.5. Влияние температуры на свойства нанокристаллических покрытий .....	176
Контрольные вопросы .....	180
Литература к разделу 8 .....	180
<b>РАЗДЕЛ 9. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ТЕХНИКЕ .....</b>	<b>183</b>
9.1. Нанокристаллические покрытия в промышленности .....	183
9.2. Применение наноструктур для создания элементов приборных устройств .....	184
9.3. Области применения микро- и наноразмерных структур, созданных с помощью сфокусированных пучков заряженных частиц ...	186
9.4. Потенциальные возможности применения углеродных нанотрубок .....	192
9.5. Био-нанотехнологии. Искусственные материалы .....	196
9.6. Нанофильтрация как новый способ очистки питьевой воды .....	202
Контрольные вопросы .....	202
Литература к разделу 9 .....	203
<b>СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ .....</b>	<b>206</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы исследование субмикронных, нано- и кластерных материалов получило быстрое развитие благодаря существующим и/или потенциальным применениям во многих технологических областях, таких как электроника, катализ, магнитное сохранение данных, структурные компоненты и т.п.

Субмикронные и нанокристаллические металлические и керамические материалы в настоящее время широко применяются в качестве конструктивных элементов и функциональных слоев в современных микроэлектронных устройствах, деталях авиакосмической техники, в качестве твердых износостойких покрытий обрабатывающей промышленности. Чтобы удовлетворить технологические требования в указанных областях, размер структурных элементов необходимо уменьшить до субмикронного или нанометрового масштаба. При уменьшении размера структурного элемента до нанометрового диапазона материалы демонстрируют отличные от массивного новые физико-механические свойства. Изучение *нано-размерных структур* (наноструктур) относится к направлению *нанотехнологии*. Важными составляющими этого научно-технического направления являются разработка и изучение *наноструктурных материалов* (далее – наноматериалов), исследование свойств полученных наноструктур в различных условиях. По размерной шкале материалы, имеющие размер зерна от  $\sim 0,3$  до  $0,04$  мкм, относятся к субмикрокристаллическим [1 – 18]. Материалы, состоящие из структурных единиц меньших, чем указаны выше, относятся к наноматериалам.

Под наноматериалами (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нанофазными и т.д.) принято понимать материалы, структурные элементы (зерна, кристаллиты, волокна, слои, поры) которых не превышают нанотехнологической границы –  $100$  нм ( $1$  нм =  $10^{-9}$  м), по крайней мере, в одном пространственном направлении. Сами наноматериалы по размерам структурных единиц и числу атомов в них условно делятся на *нанокластеры* и *нанокристаллы*.

Нанокластеры, в свою очередь, делятся на *малые* (с числом атомов  $3$  –  $12$ ,  $100\%$  поверхностных атомов, без внутренних слоев), *большие* (с числом атомов  $13$  –  $150$ ,  $92$  –  $63\%$  поверхностных атомов,  $1$  –  $3$  внутренних слоя), *гигантские нанокластеры* (с числом атомов  $151$  –  $22000$ ,  $63$  –  $15\%$  поверхностных атомов,  $4$  –  $18$  внутренних слоя). Условно верхняя граница кластера соответствует такому числу атомов, при котором добавление еще одного атома уже не меняет физико-химические свойства кластеров. Как показали теоретические расчеты, подтвержденные экспериментальными исследованиями, для кластеров, содержащих менее  $300$  атомов, наиболее стабильной должна быть икосаэдрическая форма. Увеличение числа ато-

мов в кластере приводит к быстрому росту энергии упругой деформации, которая пропорциональна объему, следствием чего является дестабилизация икосаэдрической структуры в пользу развития гранецентрированной кубической решетки.

Большие по числу атомов структурные единицы с размером 3 – 40 нм относятся к нанокристаллам. Нанокристаллические материалы имеют разнообразные формы и обладают уникальными химическими, физическими и механическими свойствами. Выбор такого размерного критерия обусловлен тем, что верхний предел (максимальный размер элементов) для наноструктур должен быть связан с неким критическим параметром: длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса, размерами доменов/доменных стенок, диаметром петли Франка-Рида для скольжения дислокаций, длиной волны де Бройля и т.п. Наличие комплекса новых качеств и свойств наноструктурных систем свидетельствует о существовании особого конденсированного состояния вещества, которое реализуется в наноструктурных средах. Получение наноструктурных материалов на основе различных металлов и сплавов в настоящее время осуществляются специально разработанными технологическими методами.

За последние годы в области физики и технологии наноструктурных материалов достигнуты определенные успехи. В частности, важный этап развития исследований наноструктурных материалов связан с систематическим изучением микропроцессов, протекающих на межфазных границах при получении наноструктурных систем. Это позволило предложить методики расчета оптимальных технологических параметров перспективных способов формирования наноструктурных материалов.

В ряде изданий, монографий и статей [19 – 30] изложены сведения о технологии, структуре, свойствах и применении наноматериалов и наноструктур, однако там приведено лишь описание отдельных представителей классов и не отражены в полной мере особенности современного наноструктурного направления нанотехнологии в целом. Чем же обуславливается современный интерес к нанотехнологии вообще и к исследованию наноструктур в частности?

С одной стороны, методы нанотехнологии позволяют получать принципиально новые материалы, которые найдут применение как компактные и функциональные материалы новых технологий. Это первостепенно важно в связи с созданием новой элементной базы для выпуска наноустройств будущего, независимо от физических принципов их функционирования.

С другой стороны, нанотехнологии являются весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, технологии, направлений в области интеллектуальных/самоорганизующихся систем, высокотехнологичной компьютерной техники и т.д. Наконец, решение проблем нано-

технологии, в первую очередь исследовательских, выявило множество пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях. Все вышеперечисленное способствует концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

Во многих технологически продвинутых странах (США, Объединенная Европа, Япония, Китай, Россия) приняты и активно претворяются в жизнь национальные программы, предусматривающие интенсивное развитие различных научно-технических разработок, относящихся к области нанотехнологии и наноструктур.

Если говорить о наноматериалах, то принято выделять несколько основных разновидностей (рис. 1).

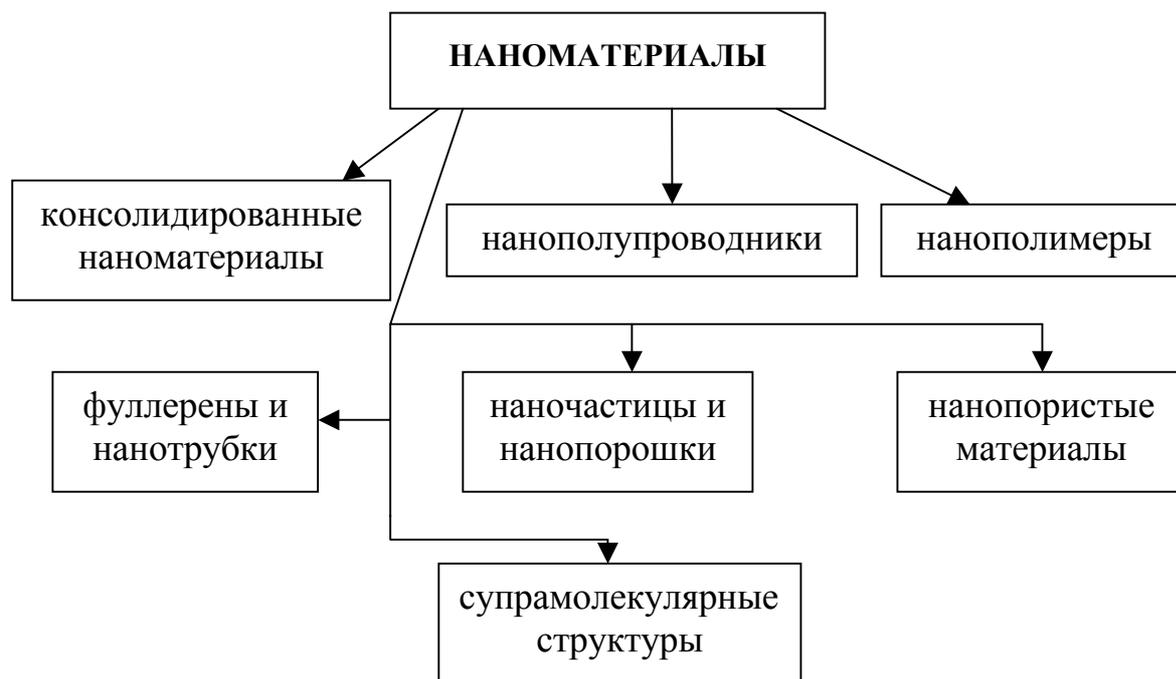


Рис. 1. Основные разновидности наноматериалов

*Консолидированные материалы* – компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами, например, порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

*Нанополупроводники, нанопolíмеры и нанобиоматериалы* могут быть в изолированном и частично в смешанном (консолидированном) состоянии.

*Фуллерены и нанотрубки* стали объектами изучения с момента открытия (Н. Крото, Р. Керлу, Р. Смолли, 1985) новой аллотропной формы углерода – кластеров  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , названных фуллеренами. Более пристальное внимание новые формы углерода привлекли к себе, когда были обна-

ружены углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита (С. Ишима, 1991).

*Наночастицы и нанопорошки* представляют собой квазинульмерные структуры различного состава, размеры которых не превышают, в общем случае, нанотехнологической границы. Различие состоит в том, что наночастицы имеют возможный изолированный характер, тогда как нанопорошки – обязательно совокупный. Похожим образом *нанопористые материалы* характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм.

*Супрамолекулярные структуры* – это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

Наноматериалы – не один «универсальный» материал, а обширный класс множества различных материалов, объединяющий их различные семейства с практически интересными свойствами. Заблуждением является и то, что наноматериалы – это просто очень мелкие, «нано»-частицы. На самом деле, многие наноматериалы являются не отдельными частицами, они могут представлять собой сложные микрообъекты, которые наноструктурированы на поверхности или в объеме. Такие наноматериалы можно рассматривать в качестве особого состояния вещества, так как свойства материалов, образованных с участием структурных элементов с наноразмерами, не идентичны свойствам объемного вещества.

Итак, наноматериалы характеризуются несколькими основными чертами, ставящих их вне конкуренции по сравнению с другими веществами, находящими практическое использование в деятельности человека.

Во-первых, все наноматериалы действительно состоят из очень мелких частиц, которые нельзя увидеть невооруженным глазом. Это – суперминиатюризация, приводящая к тому, что на единице площади можно разместить больше функциональных наноустройств, что жизненно важно, скажем, для наноэлектроники или для достижения очень плотной магнитной записи информации до 10 Тиррабит на 1 квадратный сантиметр.

Во-вторых, наноматериалы обладают большой площадью поверхности, ускоряющей взаимодействие между ними и средой, в которую они помещены. Например, каталитически активные материалы позволяют в десятки, тысячи и даже миллионы раз ускорить химические или биохимические реакции.

Интересное применение – разложение воды для водородной энергетики на водород и кислород в присутствии наночастиц диоксида титана, который всем нам известен, как компонент титановых белил. Нанофильтры позволяют отсеять бактерии или эффективно поглотить примеси или токсины.

В-третьих, наноматериалы уникальны по своим физико-механическим свойствам тем, что такое вещество находится в особом, «наноразмерном», состоянии. Изменения основных характеристик обусловлены не только малостью размеров, но и проявлением квантовомеханических эффектов при доминирующей роли поверхностей раздела. Эти эффекты наступают при таком критическом размере, который соизмерим с так называемым корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы и др.). Это делает, в частности, полупроводниковые материалы идеальными элементами совершенных энергосберегающих лазерных и светоизлучающих элементов. А индивидуальные углеродные нанотрубки обладают прочностью, в десятки раз превышающей прочность лучшей стали, при этом они во много раз выигрывают и по своей удельной массе. Все эти признаки вполне объясняют тот факт, что даже грамм наноматериала может быть более эффективен, чем тонна обычного вещества, и что их производство – вопрос не количества, не тонн или километров, а качества человеческой мысли, «ноу-хау» (английское know how – «знаю как»).

Нанотехнологии – чрезвычайно сложная профессиональная междисциплинарная область, объединяющая на равных усилия химиков, физиков, материаловедов, математиков, медиков, специалистов в области вычислительных методов и др. В области наноматериалов удивительным образом переплетены как глубоко фундаментальные научные основы, так и аспекты практического использования человеческих знаний.

В предлагаемом учебном пособии изложены основные сведения о получении, структуре, свойствах и применении современных наноматериалов.

В первом разделе даны общие понятия о наноматериалах, изложены сведения об особенностях структуры, влиянии размерных эффектов на ее формирование и физико-механические свойства.

Во втором и третьем разделах приведены сведения о структуре и свойствах нанопористых и аморфных материалов.

В четвертом разделе рассмотрены некоторые свойства фуллеренов и нанотрубок.

Нанокompозитам на основе полимеров посвящен пятый раздел.

В шестом разделе рассмотрены методы и технологии получения наноматериалов.

Новейшим физическим методам исследования наноматериалов посвящен седьмой раздел.

В восьмом разделе рассмотрены механические и термические свойства нанокристаллических пленок и нанокompозитных покрытий, полученных физическими методами осаждения.

Девятый раздел посвящен применению нанокристаллических материалов в технике.

За труд рецензирования учебного пособия авторы признательны профессору Проценко И. Е. и профессору Багмуту А. Г.

Профессору Гладких Н. Т., доценту Крышталю А. П., (ХНУ имени В. Н. Каразина), доценту Соболю О. В. (НТУ «ХПИ») научным сотрудникам Дробышевской А. А., Фурсовой Е. В. (НФТЦ МОН и НАН Украины) авторы благодарны за обсуждения, советы и замечания.

## Литература

1. Морохов И. Д., Трусков Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
2. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48, No. 1. – P. 1-29.
3. Seigel R.W. Nanostructured materials – mind over matter // *Nanostruct. Mater.* – 1993. – Vol. 3., No. 1-3. – P. 1-18.
4. Лариков Л. Н. Нанокристаллические соединения металлов // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 1995. – Т. 17, № 9. – С. 56-68.
5. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. – М.: Academia, 2005. – 164 с.
6. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. Роко М. К., Вильямса Р. С., Аливисатоса П.; пер. с англ. под ред. Андриевского Р. А. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
7. Лякишев Н. П., Алымов М. И. Наноматериалы конструкционного назначения // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – Т. 1, № 1-2. – С. 71-81.
8. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
9. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
10. Поздняков В. А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов. – М.: МГИУ, 2007. – 424 с.
11. Рагуля А. В., Скороход В. В. Консолидированные наноструктурные материалы. – К: Наукова думка, 2007. – 374 с.
12. Сергеев Т. Б. Нанохимия. – М.: МГУ, 2003. – 288 с.
13. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // *Физика металлов и металловедение*. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
14. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. – Т. 89, № 1. – С. 91-112.

15. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-64.
16. Носкова Н. И., Мулюкова Р. Р. Субмикрoкристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2003. – 279 с.
17. Суздaлев И. П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
18. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
19. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. хим. журн. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 50-56.
20. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. журн. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 57-63.
21. Андриевский Р. А. Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 10. – С. 967- 981.
22. Демиховский В. Я., Вугальтер Г. А. Физика квантовых низкоразмерных структур. – М.: Логос, 2000. – 248 с.
23. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Пер. с англ. под ред. Л.А. Ченазатонского. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
24. Помогайло А. Д., Позенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 67 с.
25. Шевченко С. В., Стеценко Н. Н. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства // УФМ. – 2004. – Т. 5. – С. 219-255.
26. Шик А. Я., Бакуева Л. Г., Мусихин С. Р., Рожков С. А. Физика низкоразмерных систем. – СПб.: Наука, 2001. – 160 с.
27. Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов в Российской Федерации (по материалам Первого Всероссийского совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий). – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 344 с.
28. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
29. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию. – М.: Машиностроение, 2003. – 112 с.
30. Шоршоров М. Х. Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов. – М.: Наука, 2001. – 155 с.

# РАЗДЕЛ 1

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### 1.1. Общие сведения о наноразмерных структурах

В последнее время возрос интерес к исследованию материалов с нанокристаллической структурой, так как обнаружилось, что уменьшение размера кристаллитов (или любых других структурных образований) ниже некоторой пороговой величины приводит к радикальному изменению физических свойств этих материалов. Началом новому витку исследований в этой области физического материаловедения послужили, с одной стороны, тенденции дальнейшей миниатюризации устройств микроэлектроники; с другой стороны, появление работ середины 80-х годов, в которых дана классификация таких материалов. При этом заслугой Глейтера (автора данных работ) можно считать не только объединение большого класса различных материалов (ультрадисперсных, композиционных, гранулированных, порошков и т.д.) в единый класс наноструктурных материалов, объединенных одним свойством – размером структурных образований, но и выявление особенностей свойств, характерных для них [1 – 3]. Эти особенности в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят. По этим признакам (табл. 1.1) и квалифицируют структуру наноматериалов. По форме кристаллитов наноматериалы можно разделить на слоистые (пластинчатые), волокнистые (столбчатые) и равноосные. Толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом принимают значения порядка 100 нм и менее. Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ, обычно выделяют четыре группы наноматериалов. К первой группе относят материалы – химический состав кристаллитов и границ раздела которых, одинаковы. Называют их однофазными. К таким материалам относятся чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры. Ко второй группе относят материалы – состав кристаллитов, которых различается, но границы являются идентичными по своему химическому составу. Третья группа – материалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав. Четвертая группа представляет собой материалы, в которых наноразмерные структуры (частицы, волокна, слои) распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся в частности дисперсно-упрочненные материалы.

Наиболее сильные изменения свойств наноматериалов и наночастиц наступают в диапазоне размеров кристаллитов порядка 10 – 100 нм. Для

наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (его толщину принимают порядка 1 нм), по сравнению с мезо- и микрочастицами заметно возрастает. Действительно, доля приповерхностных атомов будет пропорциональна отношению площади поверхности частицы  $S$  к ее объему  $V$ . Если обозначить характерный размер частицы (кристаллита) как  $D$ , то:

$$S/V \sim D^2/D^3 \sim 1/D. \quad (1.1)$$

Атомы на поверхности, в отличие от находящихся в объеме твердого тела, задействуют не все связи с атомами соседними. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки, а также может происходить смена типа решетки.

Таблица 1.1

### Классификация консолидированных наноматериалов

Хим. состав Форма	Состав и распределение			
	Однофазный	Многофазный		
		Статистическое		Матричное
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

Причиной изменения свойств наноматериалов является увеличение объемной доли границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов. При этом можно выделить объемную долю следующих составляющих: границ раздела, границ зерен и тройных стыков [4, 5]. Объемную долю границ раздела можно оценить по формуле:

$$\Delta V_{ГР} = 1 - [(D - s)/D]^3, \quad (1.2)$$

где  $s$  – толщина границ раздела (порядка 1 нм);  $D$  – характерный размер зерна или кристаллита. Объемная доля границ зерен оценивается по формуле:

$$\Delta V_{ГЗ} = [3s (D - s)^2]/D^3. \quad (1.3)$$

Объемная доля тройных стыков получается как разность:

$$\Delta V_{ТС} = \Delta V_{ГР} - \Delta V_{ГЗ}. \quad (1.4)$$

Кривые на рис. 1.1 представляют рассчитанные по указанным формулам зависимости соответствующих объемных долей.

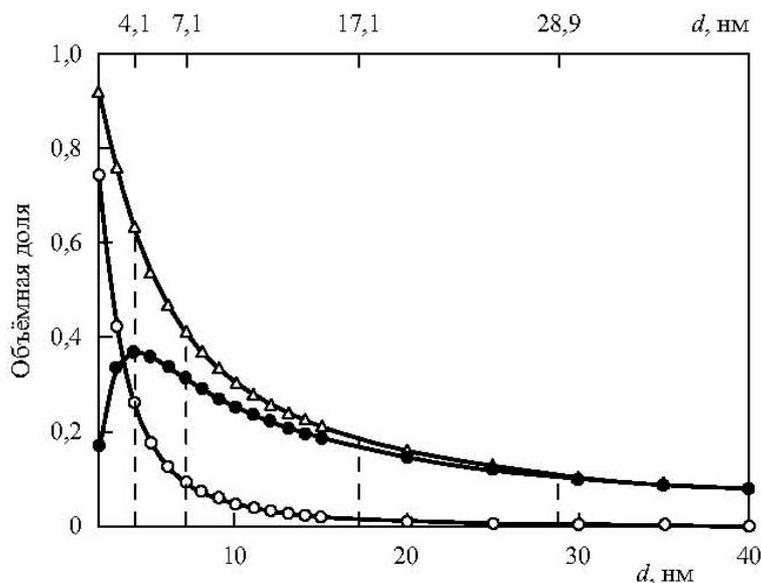


Рис.1.1. Зависимость объемных долей границ раздела, границ зерен и тройных стыков наструктурных материалов [8]

Видно, что с уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренной компоненты (границ раздела) увеличивается от 0,3 до 87,5 %. Объемные доли межзеренной и внутризеренной компонент достигают одинакового значения ~ 50% при размере зерна порядка 5 нм. После уменьшения размера зерна ниже 10 нм начинает сильно возрастать доля тройных стыков. С этим связывают аномальное падение твердости в данном интервале размеров зерна [5 – 8].

Исследования показали, что границы зерен находятся в неравновесном состоянии, обусловленным присутствием зернограничных дефектов с высокой плотностью (рис. 1.2) [5, 8]. Неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зерен и наличием дальнедействующих упругих напряжений. Границы зерен имеют кристаллографическое упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограничные дислокации и их комплексы [6, 7]. Неравновесность границ зерен вызывает возникновение высоких напряжений и искажения кристаллической решетки, изменение межатомных расстояний и появление значительных

смещений атомов, вплоть до потери дальнего порядка [6]. Результатом является значительное повышение микротвердости.

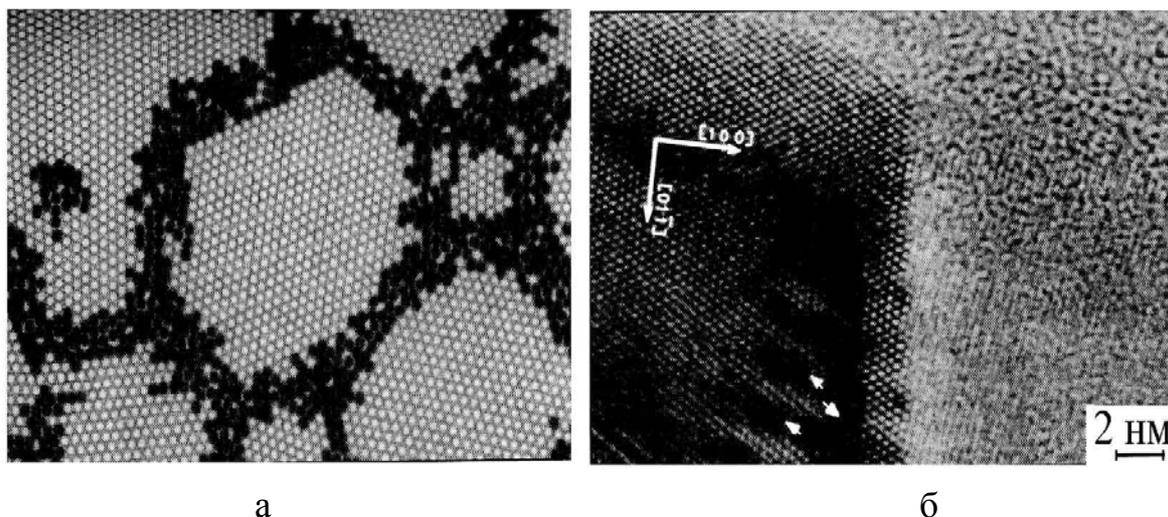


Рис.1.2. Структура нанокристаллического материала: а – модель наноструктурного материала (черным обозначены атомы зернограничной области, у которых смещение превышает 10 % от межатомных расстояний) [6]; б – границы зерна в наноструктурной меди (просвечивающая электронная микроскопия), значками отмечены внесенные зернограничные дислокации [7]

Вполне очевидно, что при термических воздействиях, а также в силовых полях неизбежны релаксационные процессы. Все это должно сказываться на физико-химических, физико-механических и других свойствах, влияя, тем самым, на эксплуатационные ресурсы наноматериалов и определяя важность их изучения. В разных наноматериалах могут иметь место те или иные структурные особенности проявления эффектов, связанных с малыми размерами составляющих их структур. Перейдем теперь к рассмотрению влияния структурных элементов на основные физические свойства нанокристаллических систем.

Общая характеристика такого влияния приведена на рис. 1.3. Как видно на рис. 1.3, большинству физических характеристик присуще экстремальное поведение при достижении определенного критического размера

Следует также отметить, что физические свойства наноматериалов определяются не только размерами элементов структуры, но и граничными условиями, в которых данный элемент находится. Большую роль играет структура границ, внутренние напряжения, которые обусловлены влиянием соседних зерен. Например, тепловые характеристики твердого тела – температура Дебая, объемный коэффициент термического расширения не совпадают для наночастиц и наноматериалов, хотя в обоих случаях они существенно отличаются от этих характеристик в массивном состоянии.

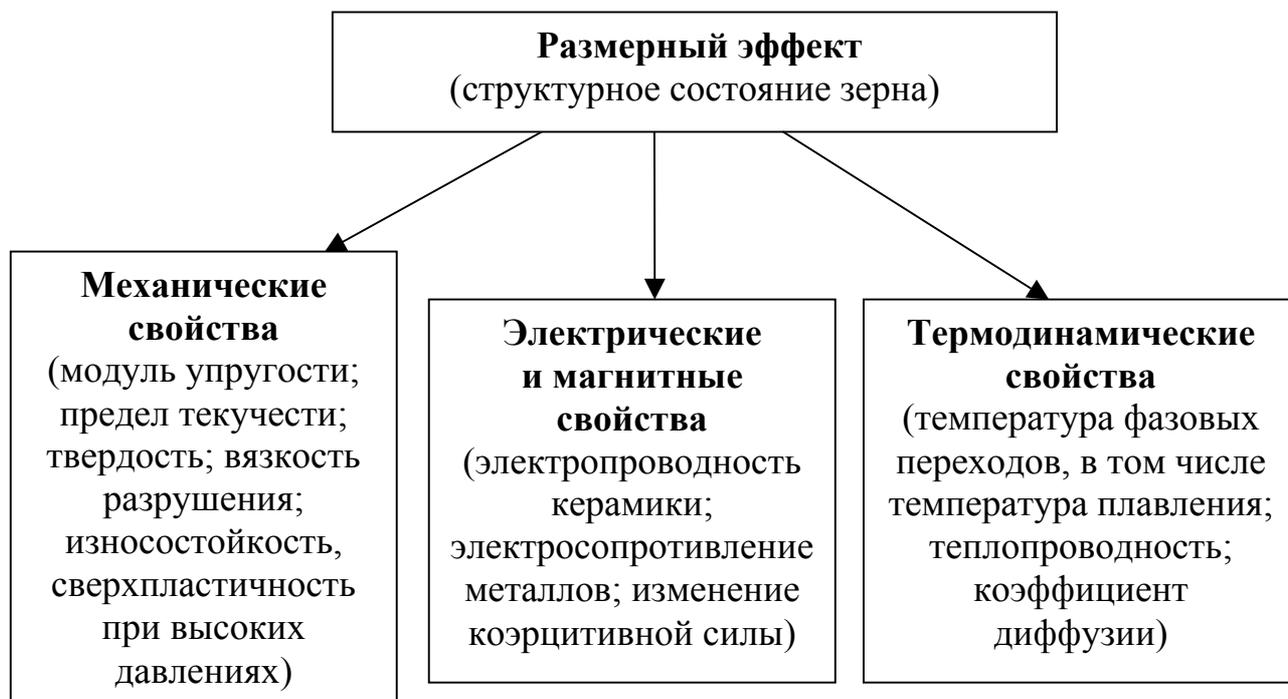


Рис. 1.3. Влияние структурного состояния зерна на физико-механические свойства наноматериалов

Особый интерес в практическом отношении представляют электронные свойства наноструктур, обусловленные квантовыми эффектами. Квантовые размерные эффекты начинают оказывать влияние на электронные свойства, когда размер области локализации свободных носителей становится, соизмерим с длиной волны де Бройля

$$\lambda_e = \hbar / \sqrt{2mE}, \quad (1.5)$$

где  $m$  – эффективная масса электронов;  $E$  – энергия носителей;  $\hbar$  – постоянная Планка.

Известно, что для металлов, в которых эффективная масса электронов близка к массе свободных электронов  $m_0$ , а энергия Ферми составляет несколько электрон-вольт,  $\lambda_B = 0,1 - 10$  нм, влияние размера зерен нанометаллов на электронные свойства может проявляться лишь для очень малых структурных элементов или в очень тонких пленках. Для этих низкоразмерных структур характерна квадратичная зависимость плотности электронных состояний  $N(E)$  от энергии.

В наноструктурах свободное движение электронов ограничено, по крайней мере, в одном, двух или трех направлениях, как это следует из решения уравнения Шредингера с соответствующими граничными условиями и сопровождается изменением характера электронной плотности. Так электрон, помещенный в ограниченную область пространства, может

занимать только дискретные энергетические уровни, при этом самое низкое состояние имеет энергию:

$$E = \hbar^2 \pi^2 / 2m\alpha^2, \quad (1.6)$$

где  $\hbar$  – редуцированная постоянная Планка ( $\hbar = \hbar/2\pi$ );  $m$  – эффективная масса электрона, которая в твердых телах обычно меньше, чем масса покоя электрона  $m_0$ .

Эта энергия всегда больше нуля. Ненулевая минимальная энергия и отличает квантовомеханическую систему от классической системы, для которой энергия частицы, находящейся на дне потенциальной ямы, тождественно равна нулю.

Конечное минимальное значение энергии электронов и дискретность разрешенных энергетических состояний для них в наноструктуре, возникающие как следствие квантово-волнового поведения электрона в замкнутом пространстве является эффектом квантового ограничения. Он характерен как для электронов, так и для дырок.

В твердых телах квантовое ограничение может быть реализовано в трех пространственных направлениях. То количество направлений в твердотельной структуре, в которых квантовое ограничение отсутствует, используется в качестве критерия для квалификации элементарных наноструктур по следующим группам – квантовые пленки, квантовые проволоки, квантовые точки (рис. 1.4).

Квантовые пленки – двумерные ( $2D$ ) структуры, в которых квантовое ограничение действует только в одном направлении – по толщине пленки (направление  $z$ ). Носители заряда свободно движутся в плоскости  $xy$ . Плотность электронных состояний в квантовой пленке в зависимости от энергии имеет ступенчатый вид, который заменяет типичную параболическую зависимость для свободных электронов в трехмерных ( $3D$ ) структурах. Электроны в квантовых пленках обычно называют двумерным электронным газом.

Квантовые проволоки – одномерные ( $1D$ ) структуры, в которых квантовое ограничение действует в двух направлениях, при этом носители заряда могут свободно двигаться в квантовой проволоке только в одном направлении – вдоль оси проволоки. Следовательно, кинетическая составляющая только вдоль одного направления и квантовые значения энергии вносят вклад в общую энергию носителя заряда. Плотность электронных состояний имеет зависимость от энергии вида  $E^{-1/2}$  для каждой дискретной пары состояний в направлении квантового ограничения.

Квантовые точки – нульмерные ( $0D$ ) структуры, в которых движение носителей заряда ограничено во всех трех направлениях. Энергетическое состояние при этом оказывается квантованным во всех трех направлениях, а плотность состояний представляет собой серию острых пиков, наподобие

бие того, как это имеет место у атомов. Благодаря такому сходству с атомами квантовые точки иногда называют искусственными атомами.

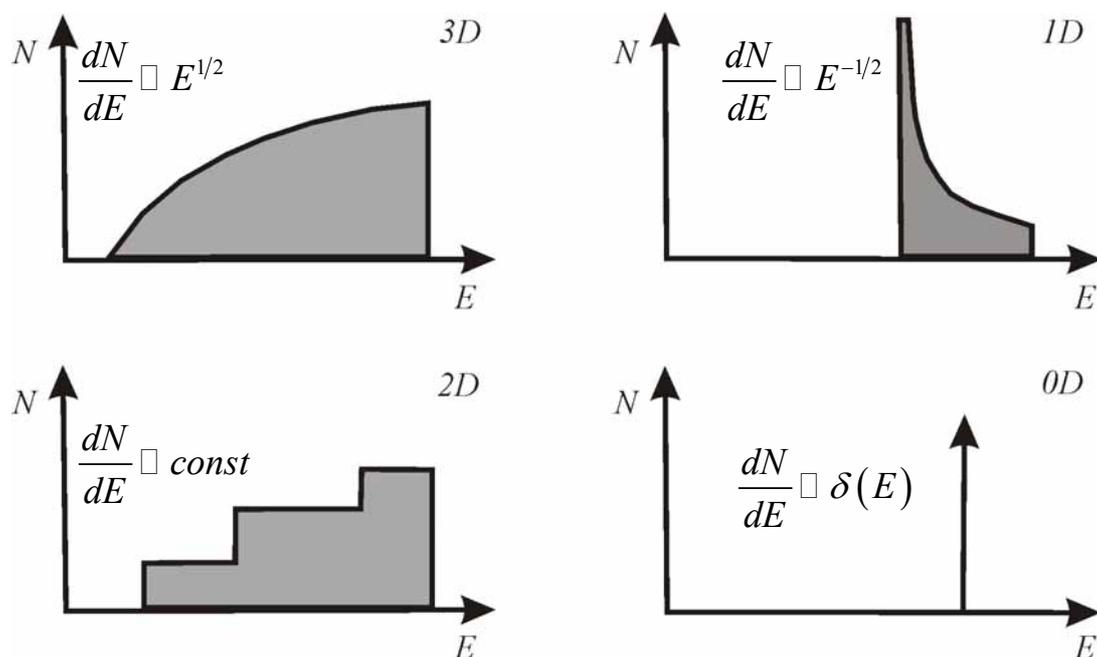


Рис. 1.4. Плотность состояний  $N(E)$  для носителей зарядов в структурах с различной размерностью

Значительные перспективы применения наноматериалов, связаны с развитием нанoeлектроники. В основе действия устройств нанoeлектроники лежат квантовые эффекты, определяющие поведение подвижных носителей заряда (как электронов, так и дырок) в наноструктурах.

На рис. 1.5 показаны схемы структуры наноконпозитов, состоящих из различно заряженных кристаллитов. Приложение внешнего электрического поля изменяет заряд поверхностей раздела, соответственно и электронное строение.

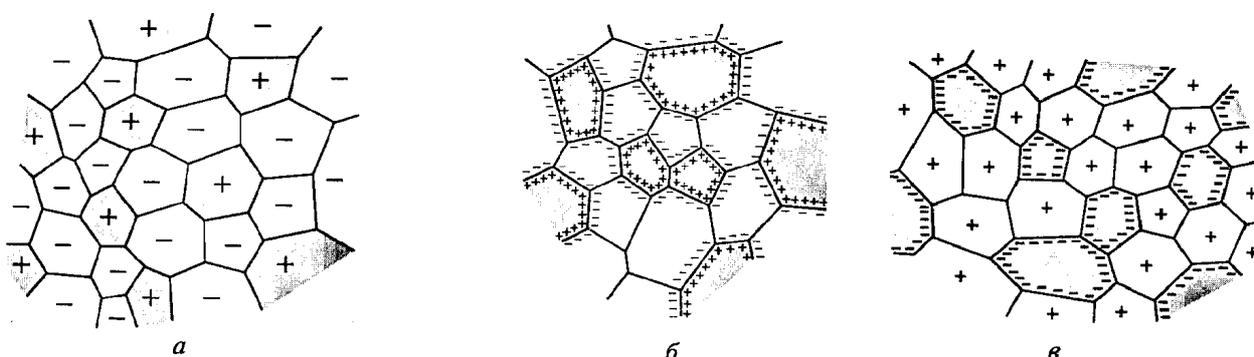


Рис.1.5. Схемы структуры наноконпозитов, содержащие фазы различного заряда: а – кристаллиты дырочные полупроводники (+) и электронные (-); б – металлические фазы с различной энергией Ферми; в – кристаллиты металлические (+) и полупроводниковые (-) [9]

Так, к примеру, приложение внешнего электрического поля к нанокристаллам платины ( $L \sim 10$  нм) приводит к появлению избыточного заряда (до 0,3 заряда электрона на каждый атом).

## 1.2. Механические свойства

Формирование нанокристаллических структур приводит к изменению свойств по сравнению с массивными аналогами, в частности, к значительному повышению механических характеристик нанокристаллических материалов, среди которых, в первую очередь, необходимо отметить необычайно высокую твердость. Так как твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела, например, алмаза, то существует пропорциональная связь между твердостью и пределом текучести материала ( $\sigma_y$ ).

Исторически именно предел текучести материала был первым детально проанализирован на его размерную зависимость, в результате чего получено соотношение, называемое законом Холла–Петча:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y D^{-n}, \quad (1.7)$$

где  $\sigma_0$  – внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокации;  $k_y$  – коэффициент, связанный с проницаемостью границы зерна движению дислокаций;  $D$  – размер зерна; величина  $n$  изменяется от 1/2 (классический закон Холла–Петча) до значений, лежащих в интервале 1/4 – 1. Считается, что каждому значению показателя степени  $n$  соответствует характерный механизм взаимодействия дислокаций с границами зерен. При размерах зерен, превышающих  $10^{-6}$  м, для металлов и сплавов наблюдается достаточно хорошее выполнение классического закона с показателем  $n = 1/2$ .

Идея повышения твердости материалов за счет придания им наноструктурного состояния на самом деле оказалось не такой уж простой. Проведенные исследования твердости материалов в зависимости от размеров зерен выявили аномальную зависимость, а именно снижение твердости с уменьшением размера зерна.

На рис. 1.6 приведена схема изменения твердости, предел текучести при уменьшении размера зерна до критического размера (около 10 нм).

При уменьшении размера зерен до 7 нм и ниже вместо повышения твердости наблюдается обратный эффект Холла–Петча, т.е. имеет место разупрочнение с уменьшением размера зерна.

Природа экстремальной зависимости показателя прочности нанокристаллических тел от размера зерен оказалась довольно сложной. Чтобы ее понять, необходимо учитывать специфику механизма деформирования наноструктурных материалов, а именно – взаимное проскальзывание зе-

рен по границам (иногда называемое ротационным разупрочнением), которое носит не дислокационный характер.

Критичность достижения размера зерна порядка 10 нм для работы дислокационного источника подтверждается данными высокоразрешающей электронной микроскопии.

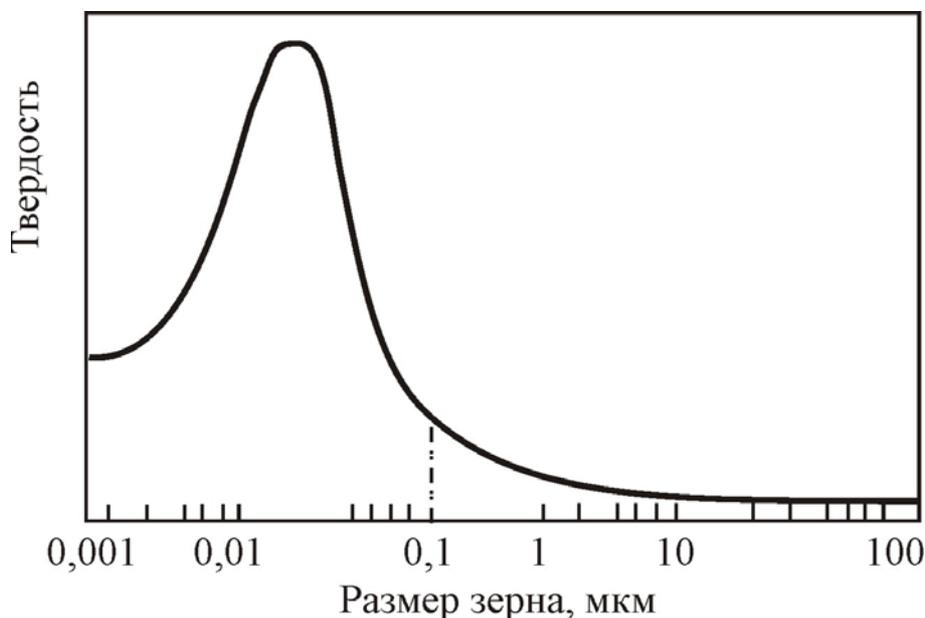


Рис. 1.6. Схема изменения твердости, предела текучести при уменьшении размера зерна [10]

В кристаллитах с размером  $d < 10$  нм отсутствуют дислокации, а зернограничная фаза близка по структуре аморфной.

В таблицах 1.2, 1.3 приведены результаты изменения механических свойств металлов в зависимости от размеров зерна.

Таблица 1.2

Механические свойства обычного и нанокристаллического никеля

Свойства	Обычный, 10 мкм	Нано–Ni	
		100 нм	10 нм
Прочность, МПа (25° С)	103	690	> 900
Предельная прочность на растяжение, МПа (25° С)	403	1100	> 2000
Твердость по Викерсу, кг/мм <sup>2</sup>	140	300	650

Прочность нанокристаллических материалов при растяжении в 1,5 – 2 раза выше, чем у крупнозернистых аналогов. Однако было замечено падение твердости с уменьшением размера зерна ниже некоторого критиче-

ского размера, что, вероятнее всего, связано с увеличением доли тройных стыков границ зерен.

Для больших зерен рост прочности и твердости при уменьшении их размера обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций. При малых наноразмерных зернах рост прочности происходит благодаря низкой плотности имеющихся дислокаций и трудности образования новых. На рис. 1.7 представлено соотношение между прочностью и пластичностью для сталей.

Таблица 1.3

Изменение механических свойств в зависимости от размеров зерна

Материал	Размер зерна, мкм	T, °C	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение до разрушения, %
Титановый сплав BT1-00	50	20	380	29
	0,1		730	18
Титановый сплав BT6	10	20	1050	9
	0,4		1300	7
	10	600	585	46
	0,4		200	200
Титановый сплав BT8	5	20	1050	45
	0,06		1400	53
Никелевый сплав RSR Rene 80	100	20	375	30
	0,2		850	33
Сплав Al-Mg-LiSc-Zr	10	20	450	5
	0,2		600	6
Сталь Fe-25%Cr-0,2%Ti-0,12C	50	20	485	26
	0,2		730	17

Нанокристаллическая сталь 12X18H10T обладает хорошим соотношением прочности и пластичности. В отдельных случаях низкая пластичность нанокристаллических материалов вызывается, по-видимому, сложностью образования, размножения и движения дислокаций, а также наличием пор, микротрещин и включений в этих материалах. Износостойкость алюминиевых сплавов с нанокристаллической структурой значительно выше, чем крупнозернистых (рис. 1.8).

Такие хрупкие материалы, как интерметаллиды, становятся пластичными при уменьшении размеров зерен ниже критических размеров, что можно объяснить наличием специфических механизмов зарождения и распространения микротрещин. Итак, наноразмерные структуры материалов открывают уникальные возможности для получения нового уровня

свойств: высокой прочности, твердости, износостойкости при достаточно высокой пластичности.

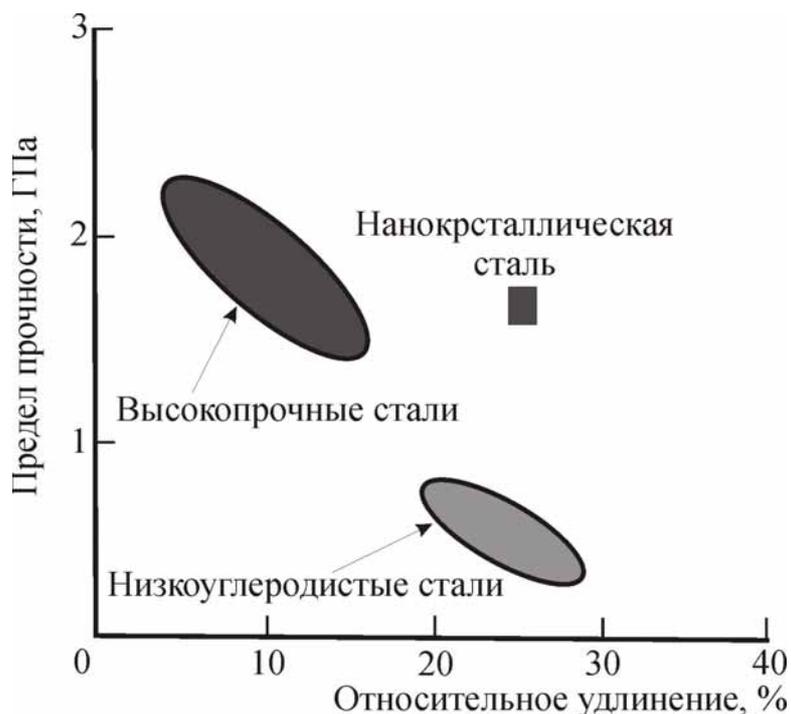


Рис. 1.7. Блок-схема изменения механических свойств различных материалов [11]

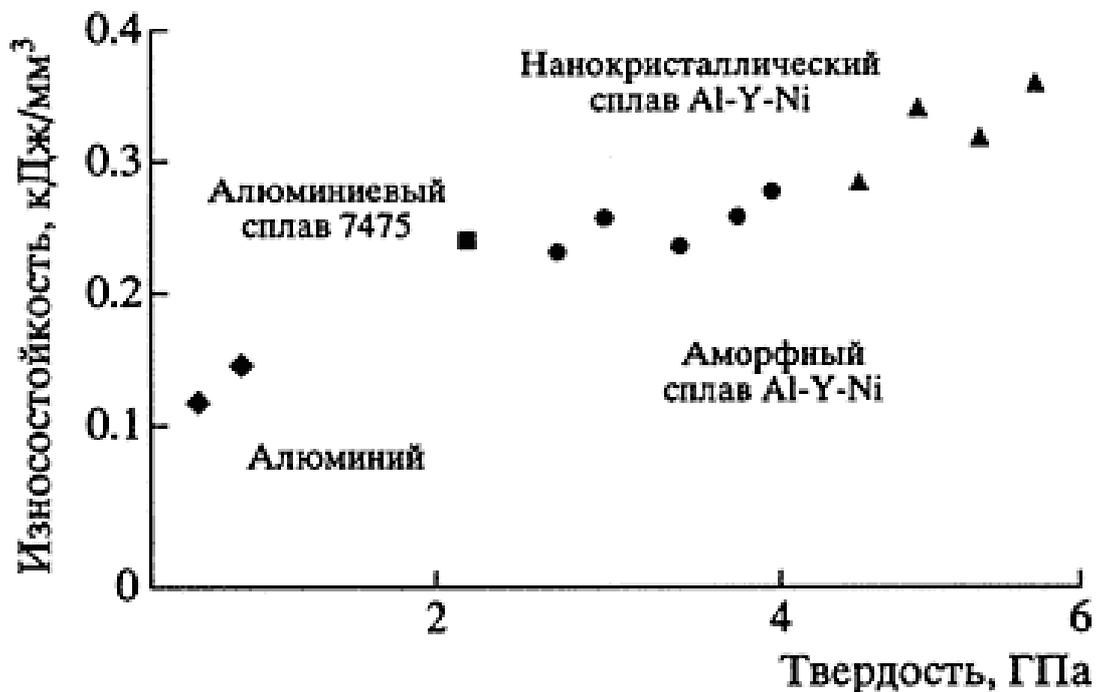


Рис. 1.8. Износостойкость алюминиевых сплавов [11]

Результаты изучения влияния температуры отжига на структуру и свойства нанобразцов  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [19] показывают, что рост зерен сопровождается изменением физико-механических свойств, однако при этом меня-

ются и другие параметры структур (внутреннее микроискажение, степень порядка и др.).

Установление соответствующих размерных закономерностей открывает возможности перехода к новому поколению материалов, свойства которых меняются с помощью регулирования размеров и формы составляющих их структурных элементов. Эти особенности также можно использовать при создании элементов приборных устройств.

### 1.3. Термодинамические свойства

Что касается особенностей термодинамических свойств и фазовых равновесных состояний, то на этот счет определенного однозначного толкования нет. Для частиц размером более 10 нм традиционные понятия о поверхностной энергии более применимы. Однако в случае размеров 1 – 10 нм общие закономерности изменения термодинамических свойств требуют отдельного уточнения, а при размерах менее 1 нм вся частица приобретает свойства поверхностного слоя и требует специального подхода. В первом приближении эти соображения применимы для термодинамики консолидированных наноматериалов. Уменьшение межатомных расстояний может достичь критической величины, при которой осуществляется фазовый переход, связанный с перестройкой кристаллической решетки. В табл. 1.4 приведены некоторые данные о фазовых переходах в оксидных системах, обусловленные размерным эффектом. Здесь используются следующие обозначения структуры фаз: М – моноклинная; Т – тетрагональная; С – кубическая; О – орторомбическая.

Таблица 1.4

Влияние размеров частиц на фазовые переходы  
в оксидных веществах [12]

Вещество	Фазовый переход	Структурное состояние	Критический размер, нм
ZrO <sub>2</sub>	М – Т	Порошок	30
	Т – С	Порошок	20
BaTiO <sub>3</sub>	Т – С	Порошок	100 – 120
	Т – С	Керамика	40 – 50
PbTiO <sub>3</sub>	Т – С	Порошок	90 – 100
	Т – С	Керамика	8 – 12
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	О – С	Порошок	8 – 10

Что касается влияния размера частиц на температуру плавления твердых тел, то термодинамические оценочные расчеты, проведенные Андриевским Р. А., показали, что размерный эффект должен обеспечить

относительное снижение эвтектической температуры. В табл. 1.5 приведены данные о снижении эвтектической температуры в зависимости от дисперсности одного из компонентов для систем TiC-TiB<sub>2</sub> и TiN-TiB<sub>2</sub>. Для крупнокристаллических образцов TiC-TiB<sub>2</sub> эвтектическая температура  $T_E = 2790$  К, для TiN-TiB<sub>2</sub> соответственно  $T_E = 2870$  К.

Оценочный характер расчетов показывает, что существенное различие наблюдается при размере зерен дисперсного компонента в несколько десятков нанометров.

Таблица 1.5

Изменение эвтектической температуры для псевдобинарных систем TiC-TiB<sub>2</sub> и TiN-TiB<sub>2</sub> [13]

Размер кристаллов, нм	TiC(TiN)-TiB <sub>2</sub> (дисперсность)	TiB <sub>2</sub> -TiC(TiN) (дисперсность)
200	45	35
100	90	70
20	450	350
10	900	700

Одной из характеристик материалов является теплопроводность, которая чувствительна к изменению структурных, в том числе и размерных факторов. Теплопроводность, как известно, складывается из электронной и решеточной составляющей. Для металлоподобных материалов первая составляющая является преобладающей, а для полупроводников и диэлектриков перенос тепла осуществляется за счет фононов. При этом уменьшение размера структурных элементов значительно снижает теплопроводность нанометалла за счет рассеяния электронов на межзеренных границах. Например, теплопроводность нанокристаллического серебра с размером зерен порядка 20 – 47 нм в 3,5 – 4 раза ниже таковой для крупнокристаллического серебра [14].

#### 1.4. Электрические свойства

Электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном рассеянием электронов на фононах, дефектах структуры и примесях. Значительное повышение удельного электросопротивления  $\rho$  с уменьшением размера структурного элемента отмечено для многих металлоподобных наноматериалов (Cu, Pd, Fe, Ni, Ni-P, Fe-Cu-Si-B, Ni-Al, нитридов и боридов переходных металлов и др.). Причиной являются повышение роли дефектов, а также особенности фононного спектра. Практически для всех металлоподобных наноматериалов характерно большое остаточное электросопротивление при  $T \approx 1 - 10$  К и малое значение температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭ). За-

метное изменение электросопротивления возникает при  $L \leq 100$  нм. Оценки показывают, что удельное электросопротивление на межзеренной границе составляет  $\rho_{z.m.} \sim 3 \times 10^{-12}$  Ом $\times$ см и является практически одинаковым для нано- и крупнокристаллических материалов [15]. Таким образом, электрическое сопротивление наноматериала можно рассчитать по формуле:

$$\rho_{\Sigma} = \rho_0 + \rho_{z.m.} (S/V), \quad (1.8)$$

где  $\rho_0$  – электросопротивление монокристаллического материала с заданным содержанием примесей и дефектов;  $S$  – площадь межзеренных границ;  $V$  – объем.

Для определения электросопротивления также важен учет пористости, содержания примесей и других факторов.

Электросопротивление тонких пленок зависит от рассеяния электронов внешними поверхностями, от топографии, особенности структуры. Важную роль играют толщина пленки и размер структурного элемента, нормированные на длину свободного пробега.

При исследовании сверхпроводимости наноматериалов на примере тугоплавких соединений (NbN, VN, TiN, NbCN) было отмечено существенное влияние размера частиц на критическое магнитное поле [16], замечено понижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

В полупроводниках, как отмечалось ранее, уменьшение размера частиц приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до уровня диэлектриков (например, для GaAs). Также на свойства полупроводников влияют многие факторы (природа и повышение числа сегрегаций на поверхностях раздела, изменение в отклонении от стехиометрии, совершенство межзеренных границ и др.).

Поэтому зависимость электросопротивления и диэлектрической проницаемости от размера структурного элемента может быть неоднозначной.

Интересны свойства гибридных материалов на основе наноконпозиций. Например, для непроводящей матрицы с металлическими наночастицами наблюдается резкое повышение проводимости при определенном процентном содержании проводящего компонента, что обусловлено либо барьерным переходом, либо, преимущественно, туннелированием (прыжковым переходом).

Для термоэлектрических наноматериалов характерно повышение добротности. Учет нарастающего влияния квантовых эффектов (осцилляции и др.) на проводимость наноструктур особенно важен при проектировании таких устройств, как: нанодиоды, нанотранзисторы, нанопереключатели и т.п.

## 1.5. Магнитные свойства

Магнитные характеристики также являются чувствительными к критическому размеру структурного элемента и в настоящий момент активно исследуются. Наибольшее внимание привлечено к магнитным свойствам малых частиц хорошо известных ферромагнетиков: железа, никеля и кобальта. Необходимо дать ответ на вопрос: остаются ли неизменными такие свойства, как коэрцитивное поле  $H_c$ , магнитная анизотропия  $K$ , начальная магнитная проницаемость  $\mu$ , температура Кюри  $T_C$  и другие, если объем ферромагнетика уменьшается до ничтожно малой величины, равной  $10^3 - 10^4$  атомов? Какое минимальное число атомов ферромагнетика, например железа или кобальта, надо собрать вместе, чтобы у частицы появились ферромагнитные свойства?

Прежде чем перейти к обсуждению ферромагнитных свойств малых частиц, рассмотрим физический смысл используемых терминов «температура Кюри» и «магнитная анизотропия». Как известно, ферромагнитное состояние металлов и сплавов возникает в результате действия сил электростатической природы, приводящих магнитные моменты атомов в упорядоченное состояние. При этом образуются домены – области с параллельным расположением магнитных моментов атомов. При нагревании ферромагнетика тепловое движение атомов постепенно начинает влиять на упорядоченное расположение атомных магнитных моментов и при некоторой температуре полностью его разрушает. Температура, при которой полностью разрушается упорядоченность ориентации магнитных моментов внутри доменов, получила название температуры Кюри в честь выдающегося французского ученого-физика Пьера Кюри. Выше  $T_c$  упорядоченное расположение магнитных моментов отсутствует и ферромагнитное состояние сменяется парамагнитным.

Перейдем к рассмотрению понятия магнитной анизотропии. Представим, что имеется монокристаллический образец такого ферромагнетика, как железо. Вследствие упорядоченного расположения атомов в монокристалле его магнитные свойства сильно зависят от направления приложенного к образцу внешнего магнитного поля. Эксперименты показали, что для монокристалла железа существуют два выделенных (в отношении магнитных свойств) направления: вдоль одного кристалл намагничивается легче всего (ось легкого намагничивания), вдоль другого – труднее всего (ось трудного намагничивания). Это явление называется магнитной анизотропией. Константа анизотропии  $K$  представляет собой разность энергий, которые затрачиваются на намагничивание единицы объема ферромагнетика по осям трудного и легкого намагничивания. Значение  $K$  для железа при комнатной температуре составляет  $4,2 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>.

Когда объем магнитного материала уменьшается, магнитный порядок претерпевает значительные изменения. Концептуально это может быть понято как возрастание неопределенности механического момента  $p$  и энергии электрона в некоторой области пространства  $d$ . Вспомним, что электрон является носителем спинового и орбитального магнитных моментов. Область существования ферромагнитного состояния уменьшается согласно соотношению Гейзенберга  $\Delta p = \hbar/d$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка. При малых  $d$  энергия является неопределенной, что приводит к размыванию дальнего магнитного порядка. Для железа магнитный порядок должен разрушаться при  $d = 1$  нм.

Что показывают экспериментальные результаты по изучению ферромагнитных свойств малых частичек железа, никеля и кобальта? Обнаружено, что переход в парамагнитное состояние зависит от размера частиц и температуры. Ферромагнетизм исчезает при размерах частичек железа и никеля около 6 – 7 нм. Ниже этих размеров они становятся парамагнитными. Частичка железа размером 6 нм переходит в ферромагнитное состояние только при  $T_c = 170$  К. Для сравнения: массивные образцы железа имеют температуру Кюри  $T_c = 1090$  К.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что диаметр частиц, при котором дальний магнитный порядок нарушается, значительно превышает оценки, вытекающие из соотношений Гейзенберга (для железа  $d = 1$  нм). Следует, однако, отметить, что эти оценки сближаются, если учесть, что при уменьшении размеров частиц значительная часть атомов оказывается на поверхности. Так, для частиц диаметром 2,5 нм более 50 % всех атомов лежат на поверхности (предполагается, что поверхность покрывается двумя слоями атомов). Коэрцитивное поле  $H_c$  наночастиц также зависит от размера. На рис. 1.9, взятом из [17], видно, что кристаллы размером 4 нм имеют почти нулевые значения  $H_c$ .

Можно сказать, что такие низкие значения коэрцитивного поля обусловлены влиянием тепловых эффектов, которые переводят магнитный порядок в парамагнитное состояние. Максимальное значение  $H_c$  для нанокристаллических ферромагнетиков наблюдается тогда, когда частица является однодоменной. Экспериментальные данные и теоретические оценки почти совпадают и показывают, что для железа при комнатной температуре значение  $H_c$  максимально при размерах кристалликов 20 – 25 нм. Отсюда следует, что нанокристаллические ферромагнетики являются перспективными материалами для запоминающих устройств с высокой информационной плотностью.

В 1988 году впервые было показано, что при нанометровых размерах зерен и случайной ориентировке их между собой сплав железа с кремнием имеет нулевую магнитную анизотропию. Отсутствие анизотропии, как известно, приводит к значительному росту начальной магнитной проницаемости, как на низких, так и на высоких частотах. Чуть позже (1991 год)

был получен сплав  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (цифры показывают атомные проценты каждого элемента в сплаве) с размером зерна 10 – 20 нм. Этот сплав также имеет низкое коэрцитивное поле ( $H_c = 0,58 \text{ А/м}$ ), высокую начальную проницаемость ( $\mu = 10^5$ ) и индукцию насыщения ( $B_s = 1,25 \text{ Тл}$ ).

При этом не совсем понятны закономерности изменения магнитной восприимчивости в зависимости от размера кристаллитов для диа- и парамагнетиков, однако для материалов с высокой концентрацией деформационных дефектов отмечается ее повышение. В связи с тем, что магнитные свойства существенно зависят от расстояния между атомами, естественно предположить, что намагниченность насыщения  $I_s$ , температура Кюри  $T_c$  и другие параметры ферромагнитного состояния наноматериалов будут меняться по сравнению с крупнокристаллическими объектами. Так, значение  $I_s$  для нанокристаллического Fe ( $L = 6 \text{ нм}$ ) на 40 % ниже.

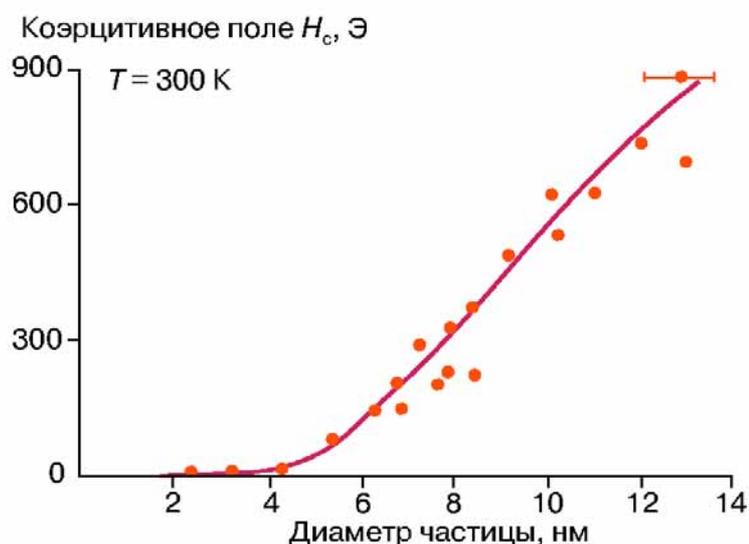


Рис. 1.9. Изменение коэрцитивного поля в зависимости от диаметра частиц [17]

Суперпарамагнетизм проявляется для наночастиц (нанокристаллов) ферро-, ферри-, и антиферромагнетиков в случаях, когда энергия тепловых флуктуаций становится сравнимой с энергией поворота магнитного момента частиц. В табл. 1.6 схематично показано изменение характеристик различных ферроиков под влиянием соответствующих полей с учетом дисперсности.

Коэрцитивная сила  $H_c$  различных магнитомягких материалов монотонно зависит от размера кристаллитов. До 40 – 70 нм она возрастает. В области 40 – 70 нм имеет плоский максимум, а затем убывает при дальнейшем уменьшении размера кристаллитов. Вообще, оптимальные характеристики ( $\min H_c$ ,  $\max$  магнитной проницаемости  $\mu = B/H$  и индукции насыщения  $B_s$ ) магнитомягких материалов реализуются при размере кристаллитов менее 20 нм.

Гигантским магнитно-резистивным эффектом обладают многослойные пленки (сверхрешетки), состоящие из чередующихся нанослоев

ферромагнитного и немагнитного материалов (Fe/Cr, Co/Cu, Ni/Ag и др.), а также порошковых наноконпозиций такого состава.

При приложении магнитного поля к этим наноструктурам наблюдается значительное уменьшение электросопротивления по сравнению с однородными аналогичными материалами. Также для магнитных сверхрешеток и магнитотвердых материалов при уменьшении толщины пленок и размеров кристаллитов может наблюдаться переход в суперпарамагнитное состояние, сопровождаемое нарушением магнитного порядка (снижением магнитных характеристик).

Таблица 1.6

Влияние размерного фактора на характеристики ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков [18]

Размер кристаллитов, нм	Ферромагнетики	Сегнетоэлектрики	Сегнетоэластики
1000	<p>Многодоменная структура</p>	<p>Многодоменная структура</p>	<p>Многодоменная структура</p>
100	<p>Однодоменная структура</p>	<p>Однодоменная структура</p>	<p>Однодоменная структура</p>
10	<p>Суперпарамагнетик</p>	<p>Суперпараэлектрик</p>	<p>Суперпараэластик</p>
1	<p>Парамагнетик</p>	<p>Параэлектрик</p>	<p>Параэластик</p>

У антиферромагнетиков типа CuO и NiO в наносостоянии зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля имеет характерный для ферромагнетиков вид, т.е. обнаруживаются гистерезисные свойства.

Помимо этого магнитным материалам присущ магнитокалорический эффект, состоящий в упорядочивании магнитных спинов внедрен-

ных магнитных частиц в структуру немагнитной или слабомагнитной матрицы вдоль направления приложенного магнитного поля.

Увеличение твердости и прочности наноматериалов, изменение пластичности, упругих характеристик, стабильности, каталитических и диффузных свойств известно и изучается в настоящее время. Эти особенности также можно использовать при создании элементов приборных устройств.

Установление соответствующих размерных закономерностей открывает возможности перехода к новому поколению материалов, свойства которых меняются с помощью регулирования размеров и формы составляющих их структурных элементов.

### **Контрольные вопросы**

1. Что понимают под термином нанотехнология?
2. Каково место объектов наномира на общей шкале размеров?
3. Определите пространственную размерность нанообъектов.
4. Определите понятие наноконсолидированные материалы.
5. С чем связана повышенная прочность нанокристаллических материалов?
6. Какова особенность структуры межзеренных границ нанокристаллических материалов?
7. Какова доля нанокристаллического вещества, приходящаяся на межзеренные границы?
8. Приведите формулы, описывающие зависимости общей доли поверхностей раздела, долей межзеренных границ, а также тройных стыков от размеров кристаллов.
9. Каковы термодинамические особенности наноструктур?
10. Как можно рассчитать электросопротивление наноматериалов?
11. Определите особенности наноферромагнетиков.
12. Чем заменяется ферромагнетизм при переходе к нанометровым размерам?
13. Определите понятие суперпарамагнетизм.
14. Какова зависимость коэрцитивной силы наноферромагнетиков от размера частиц?

### **Литература к разделу 1**

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, No. 1. – P. 1-29.
2. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию. – М.: Изд-во «Машиностроение», 2003. – 112 с.
3. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые

- равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
4. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
  5. Palumbo G., Erb U., Aust K. Triple line disclination effect on the mechanical behavior of materials // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1990. – Vol. 24. – P. 1347-1350.
  6. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. // Zeitschrift für Metallkunde. – 1995. – Vol. 86. – P. 78-83.
  7. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
  8. Zhou Y., Erb U., Aust K.T., Palumbo G. The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Yungs modulus in nanostructured Ni-P // Scripta Mater. – 2003. – Vol. 48. – P. 825-838.
  9. Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structure and properties? / Gleiter H., Weissmuller J., Wollersheim O. et al. // Acta Materialia. – 2001. – Vol. 48. – P. 737-745.
  10. Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review // Surf. Coat. Tech. – 2003. – 167. – P. 113-119.
  11. Лякишев Н. П., Алымов М. И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1-2. – С. 71-81.
  12. Рагуля А. В., Скороход В. В. Консолидированные наноструктурные материалы. – К: Наукова думка, 2007. – 374 с.
  13. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 50-56.
  14. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
  15. Electrical resistivity as characterization tool for nanocrystalline metals / McGrea J. I., Aust K. T., Palumbo G. et al. // Nanophase and Nanocomposite Materials III / Eds S. Komarneni, J. C. Parker, H. Hahn. – Warrendale Materials Research Society. – 2000. – P. 461-466.
  16. Троицкий В. Н., Домашнев И. А., Куркин Е. Н. и др. Плазмохимический синтез и свойства ультрадисперсного NbN // Химия высоких энергий. – 1994. – Т. 28. – С. 275-279.
  17. Золотухин И. В., Калинин Ю. В., Стогний О. В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: ВГУ, 2000. – 360 с.
  18. Newnham R. Size effect and nonlinear phenomena in ferroic ceramics // Third Euro-Ceramics / Eds P. Duran, J. Fernandes. – Faenza Editrice Iberica. – 1993. – Vol. 2. – P. 1-9.
  19. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Колобов Ю. Р., Валиев Р. З. и др. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.

## РАЗДЕЛ 2 НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Формально нанопористые материалы можно рассматривать как нанокомпозитные, в которых поры играют роль второй фазы, случайно или закономерно распределенной в матрице (рис. 2.1). Однако есть несколько физических причин для того, чтобы их выделить в отдельный класс материалов.

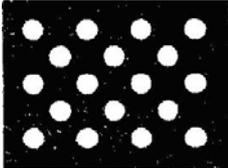
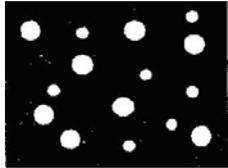
Нанопористые материалы	Упорядоченные	Неупорядоченные
С несквозными полостями		
Со сквозными полостями		

Рис. 2.1. Основные типы нанопористых материалов [3]

Учитывая многообразие существующих нанопористых систем при отсутствии универсальных критериев их описания, обстоятельное рассмотрение генезиса, поведения и влияния пор на свойства твердых тел, целесообразнее начать с определения понятий *свободного объема* и собственно *пористости*, так как каждое из этих понятий не всегда однозначно.

*Свободный объем.* Определим свободный объем  $V_{св}$  в твердом теле как не заполненное атомами пространство с электронной плотностью, близкой к нулевой. Характер распределения свободного объема обусловлен степенью пространственной однородности упаковки атомов и может быть установлен путем анализа функций распределения электронной плотности. При этом важна конкретизация понятия свободного объема с учетом способа его определения. Так, геометрический свободный объем  $V_2$  определяемый следующей формулой:

$$V_2 = V - \Sigma \omega, \quad (2.1)$$

где  $\Sigma \omega$  – суммарный собственный объем атомов, характеризует объем, занимаемый в твердом теле фазой «пустоты». В этом случае пору можно рассматривать как локальное выделение свободного объема, обладающее определенными формой, местом локализации и размерами, существенно

превышающими межатомные расстояния вещества матрицы. Тогда отношение суммарного объема  $V - V_k$ , занимаемого в теле фазой «пустоты», к полному объему тела характеризует объемную долю (в процентном выражении – объемную концентрацию) пор, или пористость  $S$  тела. Величину, обратную пористости, называют степенью заполнения. В качестве  $V_k$  принимается объем идентичного по химическому составу компактного тела, равного по массе телу, содержащему поры. Если  $K_{yn} = \sum \omega/V$  – коэффициент упаковки атомов, то относительный геометрически свободный объем представляет собой величину  $1 - K_{yn}$ . Неотъемлемыми компонентами свободного объема в кристаллах являются также межузельные пустоты различных типов, которые, однако, согласно выбранным критериям, не могут быть отнесены к порам.

Что касается пористости, то имеется два подхода к определению понятия *пористости*. Один из них основан на представлении о порах как о характерном и неотъемлемом компоненте структуры, определяющем происхождение, свойства и назначение материала. Этот подход является обычным для объектов, содержащих значительное число пустот (грунты, пеноматериалы, ткани, активированные угли, гели, цеолиты, пористая керамика, некоторые виды тонковолокнистых структур, пористые спеченные композиционные материалы). При этом нередко говорят о пористом состоянии вещества, так как применительно к некоторым из указанных систем не всегда можно дать четкое определение индивидуально взятой поры, и для их описания привлекают статистическую геометрию, стереологию, методы статистической и стохастической физики, методы молекулярных аналогий, а также эмпирические методы с привлечением методов теории случайных функций и др. Для того, чтобы облегчить изучение морфологических характеристик, во многом определяющих течение различных процессов в пористой среде, реальные пористые системы разделяют по *механизму образования* (системы роста или субстанционно пористые системы, системы сложения, а также комбинированные системы) и по *структурному признаку* (системы с упорядоченным и неупорядоченным расположением элементов структуры).

*Системы роста* образуются путем диспергирования макроскопически сплошной среды в процессах сублимации и конденсации, затвердевания, в результате химических реакций, в биологических процессах. К ним можно отнести отвердевшие пены, губки, кокс, активированные угли, пемзы, цеолиты, тонкие конденсированные слои термически устойчивых материалов, осажденные на химически нейтральные подложки в условиях значительного переохлаждения и отсутствия хемосорбции, волокна целлюлозы, скелеты некоторых растений и организмов.

При случайном, произвольном сложении достаточного числа элементов, собственной пористостью которых можно пренебречь, образуются системы сложения, например коллоидные системы (гели в сухом со-

стоянии), сыпучие материалы, волокна фильтров, пряжа, бумага и т. п. Комбинированные (или сложные) системы рассматриваются как следствие сочетания систем роста с системами сложения, в частности продукты прессования и спекания в порошковой металлургии, керамика, ткани, строительные материалы, пористые стекла и другие системы, при построении которых порообразованию предшествует, например, процесс случайного или закономерного сложения (вычитания) отдельных элементов данной системы. Сюда же можно отнести и различные конденсаты, осажденные в условиях переохлаждения, при условии, что конденсированная система находится в недостаточно замороженном состоянии, когда обеспечена возможность протекания структурных превращений в после-конденсационный период.

Другой подход к определению понятия пористости заключается в рассмотрении пор как трехмерных несовершенств (дефектов) структуры твердого тела наряду с нульмерными, одномерными и двумерными дефектами. Подобное представление о порах оправдано применительно к материалам, происхождение и назначение которых не связано непосредственно с порами как характерным «компонентом» структуры. К таким материалам относят низкопористые литые металлы и сплавы, прокат, большинство минералов, стекол и др. Следует, однако, иметь в виду условность терминов «низкопористый» и «высокопористый», корректность которых очевидна лишь при учете дисперсности, формы, ориентировки и распределения пор по размерам в случае применения статистических методов. Необходимость такого разделения отпадает при анализе влияния пор на свойства материалов в связи с неодинаковой чувствительностью различных свойств к наличию пор, их числу, дисперсности, форме и характеру распределения по объему. Оба отмеченных подхода можно заменить одним, если рассматривать поры как инородные фазовые включения или как фазово-структурные неоднородности твердого тела, что удобно при термодинамическом описании пористых систем и их диаграммном представлении. Такой подход позволяет оценивать степень лабильности каждой системы, устанавливать оптимальные термодинамические параметры для состояний, когда данную систему правомерно рассматривать как условно «застывшую».

*Морфологические характеристики пор.* Морфологические особенности пор как объемных неоднородностей обусловлены их строением (рис. 2.2).

К внутренним порам (а) относят изолированные, замкнутые в объеме тела единичные несплошности и «закупоренные» ансамбли пор, которые могут иметь взаимное сообщение. При оценках общей поверхности тела поверхность внутренних пор не учитывается. К открытым порам относят сквозные (б) и тупиковые (в), представляющие собой односторонне за-

крытые капилляры произвольной формы. Таким образом, общая пористость тела  $C$  является суммой:

$$C = C_{вн} + C_{от} = C_{вн} + C_c + C_m, \quad (2.2)$$

где  $C_{вн}$  и  $C_{от}$  – внутренняя и открытая пористость;  $C_c$  и  $C_m$  – объемные доли сквозных и тупиковых пор. Обладая в общем случае произвольной формой и размерами, поры могут быть локализованы как внутри элементов структуры твердого тела (например, внутри кристаллитов, фрагментов, блоков, ячеек или гранул), так и по их границам, в зависимости от предыстории вещества, его энергетического баланса и структуры. При этом различают хаотическое и упорядоченное расположение пор, по аналогии с модулированными структурами связанное с образованием поровых сверхрешеток (простых и сложных) или подсистем периодически чередующихся полых ячеек с различной степенью упорядочения. Во многих материалах (например, в конденсатах, анизотропных композиционных и других, подвергнутых ориентированным воздействиям материалах) может наблюдаться выраженная преимущественная ориентация в расположении пор.

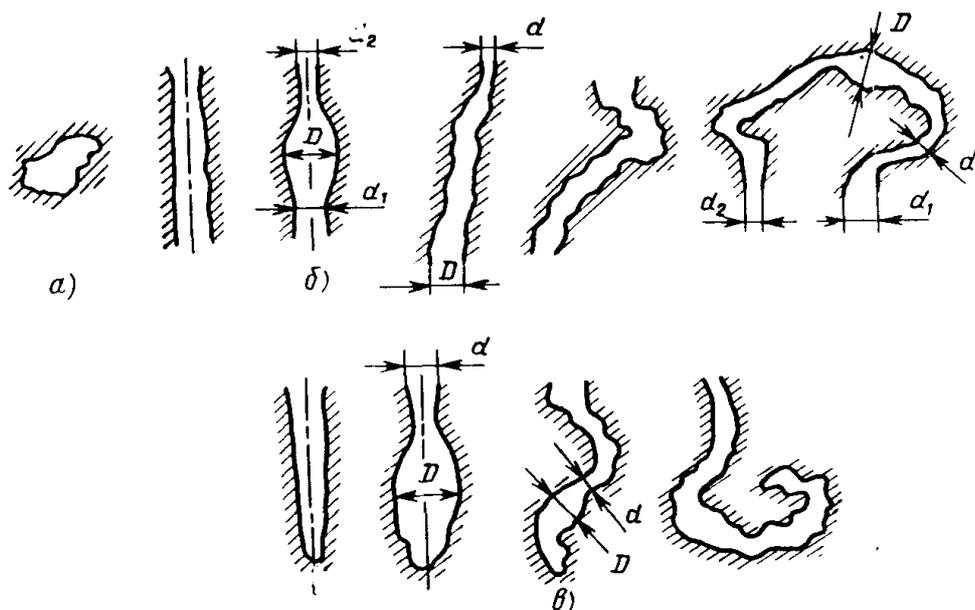


Рис. 2.2. Типы пор в твердых телах: а – внутренние (закрытые); б – открытые сквозные; в – открытые тупиковые [1, 2]

Наличие большого числа мелких пор или каналов (их поперечный размер может колебаться от 0,3 – 0,4 нм до единиц микрометров) придает нанопористым материалам ряд особых физических свойств. В методическом аспекте, пористые материалы делятся на 3 класса: микропористые (характерный размер пор  $R < 2$  нм, мезопористые ( $2 < R \ll 50$  нм) и макропористые ( $R > 50$  нм)). Среди микропор выделяют супермикропоры с размером в диапазоне 0,7 – 2 нм и ультрамикропоры с размером  $< 0,6 - 0,7$  нм. Это несколько отличается от принятой в материаловедении класси-

фикации наноструктурных материалов в сторону смещения всех границ между названными группами в область меньших  $R$ . Однако само разделение, его принципы и следствия остаются схожими. Поверхностное (во всех смыслах этого слова) объяснение такой специфики состоит в том, что свободная и доступная для взаимодействия с газами и жидкостями поверхность может превышать таковую в сплошных твердых телах на порядки величин и быть больше  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это ведет к улучшению условий для гетерофазных химических и каталитических реакций, увеличению сорбционной емкости и т.п. Однако простое увеличение удельной поверхности далеко не исчерпывает причин повышения подобной активности нанопористых материалов. Большое относительное число атомов, находящихся на поверхности и в приповерхностных слоях с высокой кривизной, может радикально изменить свойства самого материала, как и свойства атомов и молекул, адсорбированных порами из окружающей среды.

Важной характеристикой пористых тел также является проницаемость для газовых и жидких сред. При наноскопических поперечных размерах пор она может стать различной для молекул разных форм и размеров, т.е. нанопористые материалы могут использоваться в селективных молекулярных ситах и фильтрах ( $K$  – наночастицы катализатора;  $A$  и  $B$  – исходные реагенты;  $A+B$  – синтезируемый продукт) (рис. 2.3).

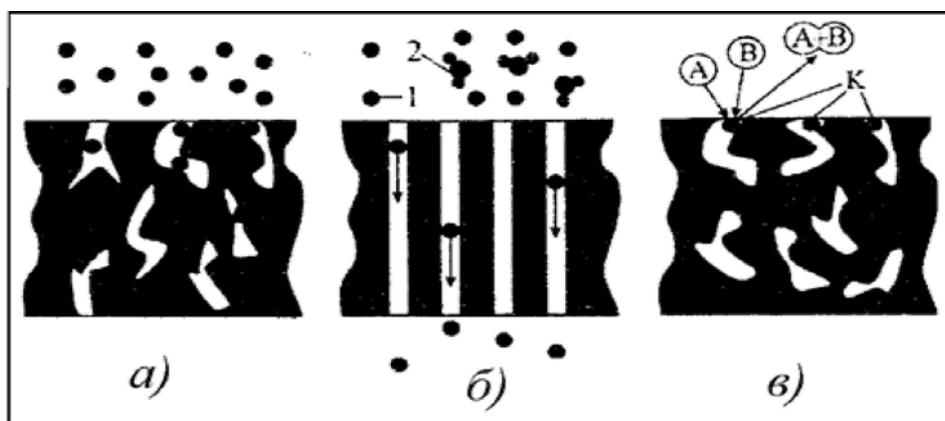


Рис. 2.3. Три основных вида взаимодействия нанопористых материалов с окружающей средой: а – адсорбция; б – фильтрация, разделение смесей; в – катализ; 1 – маленькие молекулы; 2 – большие молекулы [3]

Пористые проницаемые материалы широко применяются в качестве фильтров для механической очистки жидкостей и газов, их сушки и подогрева, для избирательной фильтрации, разделения и обогащения газов, для аэрации жидкостей, порошкообразных материалов и проведения реакций в кипящем слое, для дозирования и равномерного распределения жидкости или газа, для испарительного охлаждения высокотемператур-

ных конструкций, в качестве регенераторов смесей, пылеулавливателей, увлажнителей, опреснителей, ядерных мембранных фильтров и др.

Характер и кинетика процессов течения газов и жидкостей через пористые среды определяются, главным образом, соотношением размеров пор и молекул флюида, действием адсорбционных и электростатических сил, концентрацией, формой, ориентировкой пор и распределением их по размерам в материале, межфазным натяжением у входа в нанопоры.

Скорость всасывания жидкости нанопорой радиуса  $R$  приближенно можно оценить из следующего выражения:

$$l_{жс} / \tau = \frac{R^2 \rho_{жс}}{8\eta_{жс}} \left( 2\alpha\rho_{жс} R \cos \frac{\theta}{R} - g \sin \beta_k \right), \quad (2.3)$$

где  $l_{жс}$  – длина столбика жидкости в нанопоре, впитанной за время  $\tau$ ;  $\eta_{жс}$  и  $\rho_{жс}$  – коэффициент вязкости и удельный вес впитываемой жидкости;  $\alpha$  и  $\theta$  – поверхностное натяжение жидкости и краевой угол смачивания;  $\beta_k$  – угол наклона оси нанопоры к горизонту;  $g$  – ускорение силы тяжести. Однако для сложной системы разветвления нанопор расчет скорости всасывания жидкости по формуле (2.3) является лишь ориентировочным.

Основными качествами пористых материалов фильтрового назначения являются проницаемость, степень тонкости очистки, задерживающая способность, механическая прочность, а при работе их в условиях фильтрации агрессивных флюидов и повышенной температуры – также химическая и термическая стойкость. Степень проницаемости материала определяется скоростью течения флюида через единицу площади и единицу толщины материала при заданном давлении. Различают три основных типа переноса флюида (вещества) через пористую среду: *диффузию* при постоянном давлении под действием градиентов концентрации и температуры; *эффузию* – течение в свободномолекулярном режиме (кнудсеновское течение), когда частотой столкновений между молекулами флюида по сравнению с частотой их столкновений с поверхностями нанопор можно пренебречь, а также вязкое *ламинарное* течение, или *транспирацию* по конвективному механизму, когда флюид течет, как сплошная среда.

С точки зрения основного материала или технологии, используемых в производстве нанопористых материалов, их можно разделить на следующие: керамические, металлические, полупроводниковые, полимерные и биологические.

Пористые материалы применяются в противогазах, системах автономного жизнеобеспечения на подводных лодках и обитаемых космических станциях, могут использоваться в фильтрах для тонкой очистки воздуха и воды от загрязнений (в том числе от химических и бактериологических отравляющих веществ). Для их эффективной работы важно превзойти *перколяционный предел*, за которым не связанные между собой поры и каналы начинают образовывать сквозные проходы для пропускания

текучей среды. В подобных приложениях особую ценность приобретают материалы со сквозными каналами правильной геометрической формы и с одинаковыми размерами, поскольку, чем меньше разброс последних, тем выше селективные свойства фильтра.

В химической, металлургической и биотехнологической промышленности одним из наиболее популярных типов используемых нанопористых материалов являются *цеолиты* – алюмосиликаты, которые получают из особых глин. После специальной термообработки в них создаются поры с размерами примерно 0,1 – 10 нм, которые образуют трехмерную структуру со сквозными каналами. Размер пор зависит от числа атомов кислорода в циклических структурах, образующих цеолиты, что позволяет легко «настраивать» материал на поглощение определенных молекул или разделение их смесей в мембранных фильтрах. В начале 90-х годов прошлого века фирма Mobile Oil ОН сообщила о завершившейся разработке нового класса алюмосиликатов (МСМ-41 и др.), содержащих упорядоченные цилиндрические поры диаметром 2 – 10 нм с малой дисперсией размеров и, следовательно, обладающих высокой селективностью.

Ключевая проблема создания пористых наноматериалов сегодня – это управление размером, формой пор и равномерностью их распределения в пространстве. В институте материаловедения НАН Украины предложен простой метод для изготовления пористых материалов с четко выраженной структурой субмикронного масштаба [4]. Метод основан на эффекте самосборки структур типа ядро-оболочка посредством гетерофазного коагуляционного процесса. Монодисперсные субмикронные полимерные сферы применяли в качестве шаблонов *ядра*, а наноразмерные керамические частицы – как *мишень материала*. Модификация поверхности наночастиц и смеси с полимером возможна вследствие гетерокоагуляции, и структура ядро-оболочка *самособирается* под действием кулоновских сил. При упаковке слоистых частиц в процессе вакуумной фильтрации формируется плотноупакованная структура. Затем полимер удаляют в процессе прокалки и формируют требуемую пористую структуру. Размер пор можно контролировать, изменяя размер и форму *ядра* полимера, пористость также легко задается объемным соотношением частиц полимер/керамика. Этот процесс можно применять для производства разнообразных пористых структур.

Пористые материалы широко применяются в процессах преобразования выхлопных газов, очистки жидкостей, каталитического риформинга в химической промышленности и т.д. Для оптимизации свойств пористых материалов необходимо контролировать структуру пор. Так, к примеру, при использовании пористого оксида алюминия  $Al_2O_3$  в качестве носителя серебряного катализатора в производстве этилена необходимо, чтобы макропоры обладали минимальным отклонением по размеру. Микрофильтрация на основе керамических мембран является другим весьма перспектив-

ным применением нанопористого оксида алюминия. Однако типичные керамические мембраны, получаемые спеканием нанодисперсных порошков оксида алюминия, демонстрируют относительно невысокую проницаемость ввиду относительно низкой пористости. Для получения мембранных фильтров с высокой проницаемостью альтернативным спеканию методом является золь-гель конденсация или осаждения из химического пара. Осаждение ультрадисперсных порошков на пористую подложку также представляет альтернативный метод для получения мембранных фильтров [5].

Большой интерес вызвало открытие в 90-х годах люминесценции пористого кремния в области видимого диапазона света, которая отсутствует у обычного монокристаллического кремния (в нем, как известно, наблюдается лишь слабая флюоресценция в инфракрасной области спектра с энергиями квантов  $\sim 1,0 - 1,2$  эВ, близких к ширине запрещенной зоны). Помимо фотолюминесценции пористый кремний демонстрирует также электролюминесценцию и катодолюминесценцию (т.е. испускание видимого света под действием приложенного напряжения и падающих на его поверхность электронов).

Пористые материалы представляют значительный интерес, поскольку открывают возможность широкого комбинаторного сочетания с наночастицами, размещенными в мезопорах.

## **Контрольные вопросы**

1. Перечислите типы нанопористых материалов.
2. Чем характеризуется пористость?
3. Определите современную ключевую проблему в создании нанопористых материалов.
4. Назовите и охарактеризуйте виды взаимодействия нанопористых материалов с окружающей средой.
5. Что такое цеолиты и где они применяются?

## **Литература к разделу 2**

1. Черемской П. Г., Слезов В. В., Бетехин В. И. Поры в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
2. Шпак А. П., Черемской П. Г., Куницкий Ю. А., Соболев О. В. Кластерные и наноструктурные материалы. – Т 3. – К.: ВД «Академпериодика», 2005. – 516 с.
3. Денисова Н. Е., Шорин В. А., Гонтарь И. Н. и др. Трибологическое материаловедение и трибология. – Пенза: ПГУ, 2006. – 238 с.
4. Рагуля А. В., Скороход В. В. Консолидированные наноструктурные материалы. – Киев: Наукова думка, 2007. – 374 с.
5. Sokolov S., Bell D., Stein A. Preparation and characterization of macroporous alpha-alumina // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86, № 9. – P. 1481-1486.

### РАЗДЕЛ 3 АМОΡФНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Аморфные твердые тела в последние годы привлекают значительное внимание физиков, работающих в области как фундаментальных исследований, так и прикладных разработок. Отсутствие дальнего порядка во взаимном расположении атомов является определяющим признаком аморфных тел. Такие системы характеризуются, с одной стороны, отсутствием дальнего порядка, т.е. строгой периодичности расположения атомов в микрообъеме, с другой – наличием ближнего порядка, т.е. упорядоченным распределением координат ближайших соседей для любого атома. Отсутствие дальнего трансляционного порядка часто приводит к изменению свойств, которые трудно или невозможно получить в твердом теле с кристаллической структурой. Некоторые из этих свойств оказались очень важными как для практического применения, так и для научного осмысления явления атомного беспорядка.

В прикладном аспекте аморфные твердые тела вызывают интерес с точки зрения создания материалов с заранее заданными свойствами. Во-первых, это оптические стекла, интерес к которым особенно возрос с появлением волоконно-оптических систем связи. Аморфные металлические сплавы (метглассы) нашли применение в качестве материалов сердечников магнитных головок, материалов магнитомеханических датчиков, регулируемых линий задержки и др. Аморфные полупроводники – это фотоприемники, относительно дешевые солнечные батареи, чувствительные слои для ксерографии. Практический интерес диктует необходимость получения новых некристаллических материалов, а для получения нужных макросвойств необходимо поучение связи: *состав – условия получения – структура – свойства*. Над решением этой проблемы и работают сегодня ученые, специализирующиеся в области физики твердого тела и физико-химического материаловедения.

*Аморфное состояние* – одна из форм существования твердых тел. Аморфное твердое тело является термодинамически неравновесной или метастабильной равновесной системой, стремящейся обрести кристаллическую структуру и перейти в стабильное состояние. В метастабильном состоянии флуктуационно могут возникать области с определенным упорядочением атомов – зародыши.

С одной стороны, если размер зародыша превышает некоторое критическое значение (критический радиус), то свободная энергия системы уменьшается с ростом зародыша, с другой, если размер зародыша меньше критического, то его образование и рост сопряжены с увеличением свободной энергии по сравнению с исходным равновесным состоянием.

Время упорядочения метастабильного состояния определяется скоростью зародышеобразования – частотой образования зародышей с размерами больше критического, отнесенной к единице объема, и скоростью роста закритических зародышей. Время упорядочения неравновесного аморфного тела определяется частотой локальных перестроек атомных конфигураций, приводящих к упорядочению.

Атомная структура аморфного тела определяется не только характером межатомных сил, но и процессом образования. Существует два класса аморфных тел, один из которых генетически связан с кристаллами, а другой – с жидкостями. Если кристаллы содержат случайные сетки дислокаций или являются поликристаллами, состоящими из случайно ориентированных кристаллитов, то парные корреляционные радиусы узлов решеток в них сравнимы со средним расстоянием между дислокациями и размерами кристаллитов. Протяженные дефекты – дислокации и границы зерен – играют в структуре, двоякую роль: во-первых, они вносят топологический беспорядок, разрушая корреляции в расположениях атомов на расстояниях, сравнимых со средними расстояниями между дефектами, и, во-вторых, в ядрах дислокаций и граничных слоях нарушен локальный порядок. Кроме того, вокруг дислокаций существуют медленно убывающие с расстоянием (как  $1/r$ ,  $r$  – расстояние до дислокации) поля упругих деформаций. Для топологически разупорядоченного кристалла теорема Блоха не применима и волновые функции электронов (замечание справедливо и по отношению к другим квазичастицам) не описываются блоховскими функциями. Если пренебречь топологическим беспорядком, взять в качестве исходных волновых функций электронов в нулевом приближении блоховские и затем учесть процессы рассеяния на дефектах, то можно получить описание электронных свойств разупорядоченного кристалла с хорошей точностью. Таким образом, если игнорировать топологический беспорядок, порождаемый протяженными дефектами, а вносимый ими локальный беспорядок учитывать в рамках теории возмущений, то можно получить удовлетворительное описание свойств аморфных тел рассматриваемого типа.

Жидкость является термодинамически равновесным конденсированным телом при температуре выше точки плавления кристалла  $T_m$ . Ее можно перевести в метастабильное состояние, быстро понизив температуру ниже  $T_m$ . Скорость кристаллизации переохлажденной жидкости вначале увеличивается с ростом степени переохлаждения, определяемой разностью  $\Delta T = T_m - T$ , а затем быстро уменьшается, так что если добиться глубокого переохлаждения жидкости, то можно надеяться, что она превратится в аморфное твердое тело с огромным временем кристаллизации. Перестройки атомных конфигураций в охлаждаемой жидкости происходят как из-за диффузионных перемещений атомов, так и из-за изменения межатомных взаимодействий. Поскольку при быстром охлаждении атомы не

успевают существенно перестроиться диффузионным путем, и средние межатомные расстояния (которые даже у жидкости и кристалла отличаются сравнительно мало), а вместе с ними и межатомные взаимодействия не претерпевают существенных изменений, то следует ожидать, что локальные топологические изменения атомных конфигураций при этом не будут большими и структуры получающегося твердого тела и исходной жидкости окажутся похожими. У многих переохлажденных жидкостей обнаруживается характерная температура – так называемая температура стеклования  $T_g$ , при достижении которой резко увеличивается вязкость, уменьшаются удельная теплоемкость и плотность. На рис. 3.1 схематически изображено поведение удельной теплоемкости и вязкости тела, находящегося в различных агрегатных состояниях. Переохлажденная жидкость при  $T < T_g$  называется стеклом, а  $T_g$  считается температурой превращения переохлажденной жидкости в аморфное твердое тело. На рис. 3.1 приведена температурная зависимость удельной теплоемкости. В интервале температур  $\{T_g, T_m\}$  жидкость переохлаждена. Стрелками указаны направления изменения температуры.

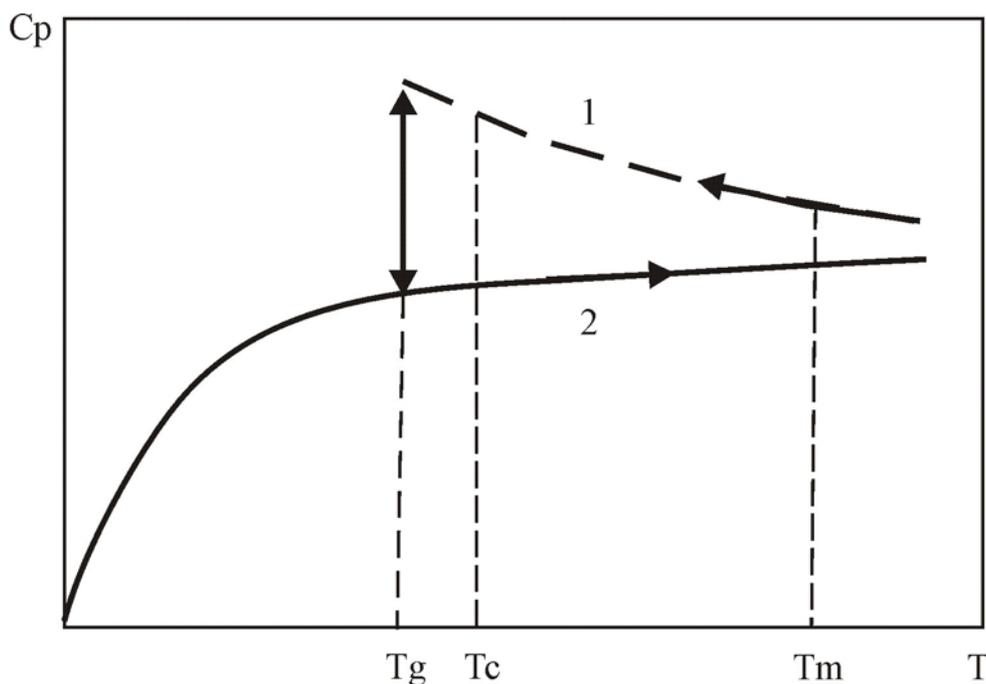


Рис. 3.1. Зависимость удельной теплоемкости от температуры:  
1 – жидкое и стеклообразное состояние; 2 – кристалл

Однако, как правило, температура стеклования зависит от скорости охлаждения или нагревания, а изменения в окрестности  $T_g$  зачастую не очень резкие и не вполне обратимы. Скачок  $C_p$  свидетельствует о том, что при  $T \approx T_g$  происходит резкое изменение плотности внутренних степеней свободы тела. Необратимость изменения обнаруживает неравновесность структуры. Многие стекла, и прежде всего металлические (аморфные металлы и сплавы, полученные быстрой закалкой из расплава), при нагрева-

нии до температуры  $T_c$ , несколько превышающей  $T_g$ , кристаллизуются. У некоторых из них переход стекло – жидкость не удается обнаружить из-за наступления кристаллизации. Возможно, у них температурный интервал перехода весьма размыт или  $T_g$  совпадает с температурой кристаллизации.

Несмотря на некоторую неопределенность и условность температуры стеклования и перехода жидкость – стекло, само наличие узкого температурного интервала, в котором происходят существенные изменения термодинамических величин и механических свойств переохлаждаемой жидкости, позволяет указать, в каком состоянии – жидком или твердом – находится быстро охлажденная жидкость.

Отсюда следует, что при охлаждении жидкости обязательно должна быть достигнута такая область температур, где кинетический фактор, ведущий к снижению скорости образования центров при снижении температуры, должен оказаться доминирующим. Часто в литературе употребляют термины «аморфное состояние» и «стеклообразное состояние», понимая их как синонимы. Эти термины действительно очень близки, но понятие «аморфное состояние» является общим. Можно сказать, что всякое стеклообразное состояние есть аморфное, но не всякое аморфное состояние есть стекло.

Главная особенность, отличающая стеклообразное состояние от других аморфных состояний – это то, что у стекла существует обратимый переход из стеклообразного состояния в расплав и из расплава в стеклообразное состояние. Это свойство характерно только для стекла. У других типов аморфных состояний при нагревании происходит переход вещества сначала в кристаллическое состояние и лишь при повышении температуры до температуры плавления – в жидкое состояние. В стеклообразующих расплавах постепенное возрастание вязкости расплава препятствует кристаллизации вещества, т.е. переходу в термодинамически более устойчивое состояние с меньшей свободной энергией. Имеется ряд физических свойств, характерных только для стекол. Практически все стекла слабо люминесцируют. Местные механические напряжения и неоднородность структуры обуславливают двойное лучепреломление. Вещества в стеклообразном состоянии, как правило, диамагнитны; добавление в них окислов редкоземельных металлов делает их парамагнитными.

В отличие от стеклообразного состояния, вещество, находящееся, например, в металлическом аморфном состоянии, не имеет обратимого перехода «аморфное состояние – расплав». При нагревании вещества в таком состоянии происходит переход его сначала в кристаллическое состояние и только потом – в жидкое состояние, а при охлаждении расплава необходимо создание строго определенных условий, чтобы вещество не перешло в кристаллическое состояние. Вещество в аморфном металлическом состоянии не обладает люминесценцией, и большинство из веществ,

находящихся в таком состоянии, либо ферромагнитны, либо антиферромагнитны.

*Структура аморфных металлических систем (АМС).* Аморфное состояние твердого тела – наименее изученная область современного структурного материаловедения. Главная трудность состоит в способе описания структуры аморфного состояния, потому что отсутствие трансляционных элементов симметрии и понятия об элементарной ячейке лишают исследователя привычных для кристаллографов терминов и понятий, а также мощных инструментов структурного анализа. Аморфное состояние твердого тела в значительной степени отражает структуру жидкости, поэтому в основе описания его структуры должны быть учтены флуктуации плотности, локального окружения и химического состава, что вносит в описание структуры вероятностный и статистический характер.

Экспериментальными методами исследования структуры аморфных твердых тел являются дифракция рентгеновских лучей, электронов или нейтронов, а также метод EXAFS. Также важными методами изучения структуры твердых тел являются электронно-микроскопический анализ, методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, исследования с помощью эффекта Мессбауэра и ядерного магнитного резонанса. О структурном состоянии и изменениях в структуре можно судить по магнитным, упругим и неупругим, электрическим и другим свойствам изучаемых АМС.

Так, к примеру, если структуру неупорядоченных систем, находящихся в термодинамическом равновесии (газ, жидкость), можно описывать, используя функции распределения в одно-, двух- или многочастичном приближениях, то для теоретического описания структуры неравновесных систем пока отсутствует какой-либо надежный системный подход. Пространственные расположения атомов в АМС определяют по интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (или нейтронов) с помощью интегрального Фурье-преобразования. О пространственном расположении атомов в аморфных твердых телах судят на основании структурных моделей.

Пока прямое наблюдение атомной структуры стекол невозможно, судить о ней можно только по наблюдениям за статистическими, характеристиками такими как функция радиального распределения (ФРР) и другие с ней связанные функции. Экспериментальные наблюдения свидетельствуют о значительной схожести ФРР жидкостей и стекол, что убеждает о наличии большого сходства структур тех и других.

Так, к примеру, функция радиального распределения (ФРР) для системы, состоящей из атомов одного сорта, определяется из выражения:

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (3.1)$$

где  $r$  – расстояние от фиксированного атома;  $\rho(r)$  – функция атомного распределения или парная функция атомного распределения.

Эта функция имеет следующий физический смысл: если систему координат совместить с центром одной из частиц, то произведение  $\rho(r)dV$  представляет собой среднее число частиц в элементе объема  $dV$ , который характеризуется радиус-вектором  $r$ . Функция  $W(r)$  представляет собой весовое число атомов в сферической ячейке радиусом  $r$  и толщиной слоя, равной единице. Эта функция равна нулю для величин  $r$ , меньших диаметра сферы атома, а с увеличением расстояния  $r$  корреляция между частицами постепенно затухает и при  $r \rightarrow \infty$ ,  $\rho(r)$  стремится к среднему значению  $\rho_0 = N/V$ , где:  $N$  – число частиц в объеме  $V$ . ФРР характеризуется большим первым пиком, соответствующим первым соседям, которые соответствуют вторым, третьим и т.д. соседним частицам вокруг выбранного атома. Часто вместо функции  $W(r)$  используются приведенная функция радиального распределения  $G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0)$ , парная функция радиального распределения  $g(r) = \rho(r)/\rho_0$  и интерференционная функция  $J(k) = J_n f^2$ , где  $f$  – атомный фактор,  $J_n$  – интенсивность рассеяния.

При описании аморфных твердых тел, состоящих из атомов  $n$  различных элементов, ФРР определяется выражением:

$$W(r) = 4\pi r^2 \sum \sum \omega_{ij} \rho_{ij}(r), \quad (3.2)$$

в которое входят парциальные функции атомного распределения  $\rho_{ij}(r)$  с определенным весовым множителем  $\omega_{ij}$ . Парциальная функция атомного распределения  $\rho_{ij}(r)$  ( $i, j = 1, 2, \dots, n$ ) представляют собой среднюю плотность частиц  $j$ -го сорта в элементе объема  $dV$  с координатой  $r$ , если в точке с координатой  $r = 0$  находится частица  $i$ -го сорта.

По площади под первым пиком ФРР однокомпонентной аморфной системы можно определить среднее координационное число, т. е. число ближайших соседей:

$$Z = \int_0^{r_{\min}} \rho(r) 4\pi r^2 \rho dr. \quad (3.3)$$

По положению первого максимума определяется среднее межатомное расстояние данной структуры. Здесь  $r_{\min}$  – первый минимум ФРР.

Для многокомпонентной системы расчет параметров ближнего порядка осложняется, поскольку для их описания используется сумма парциальных функций атомного распределения с их весовыми множителями, показывающими относительный вклад отдельных компонентов в полную интерференционную функцию или полную приведенную ФРР. Сравнение экспериментальных измеренных ФРР жидкостей и аморфных металлов обнаруживает удовлетворительное сходство тех и других.

*Модели аморфных тел.* В настоящее время существует ряд моделей, описывающих структурное состояние аморфных тел. Наиболее развитой к настоящему времени и широко используемой для объяснения свойств аморфных тел является модель Бернала, *модель свободного объема* (МСО). Каждый атом занимает полость, образуемую атомами его ближайшего окружения. Если объем полости  $v_h$  превышает некоторое значение  $v_c$ , примерно равное объему, приходящемуся на атом в плотноупакованной структуре, то объем

$$v_f = v_h - v_c. \quad (3.4)$$

Эта модель, первоначально сформированная для объяснения диффузии в жидкости, затем была развита и применена для описания диффузионных свойств и пластического течения аморфных тел.

В процессе дальнейшего развития подход, основанный на использовании МСО, применялся для описания пластической деформации и перехода «твердое тело – жидкость в аморфном теле» для объяснения природы туннелирующих состояний и кинетики структурных изменений при отжиге. Существенным для МСО являются предположения о наличии ячеек, содержащих свободный объем, и совокупность посылок, позволяющих установить плотность и распределение таких ячеек в тех или иных условиях, а также типы связанных с ними структурных перестроек. Детали конфигураций как «нормальных» ячеек, так и участков, содержащих полости с избыточным объемом, оказываются несущественными. Это позволяет сформулировать широко используемую в физике аморфных тел и наиболее разработанную до настоящего времени модель свободного объема, основу которой составляет представление о том, что содержащие свободный объем ячейки играют решающую роль в процессе пластической деформации, диффузии и структурной релаксации стекол. Модель свободного объема основана на следующих предположениях:

- свободный объем может перераспределяться между ячейками, причем перераспределение происходит без изменения суммарного свободного объема и свободной энергии тела;
- диффузионный перенос атомов возможен, когда объем соседствующей свободной полости превышает некоторое критическое значение  $v^*$ , сравнимое с  $v_c$  причем сами эти полости образуются вследствие флуктуационного перераспределения свободного объема;
- количество свободного объема может изменяться с изменением температуры вблизи  $T_g$ , а также под действием напряжений, вызывающих пластическую деформацию ( $T_g$  – температура стеклования, при которой резко увеличивается вязкость, уменьшается удельная теплоемкость и плотность).

Можно выделить две трактовки МСО. Первая сводится к тому, что аморфное тело рассматривается как система случайно плотноупакованных

сфер, обладавшая избыточным (по сравнению с кристаллом) удельным объемом на атом. Этот объем в виде чрезмерных атомных полостей или межатомных пустот может произвольным образом перераспределяться между атомами без изменения суммарного избыточного объема. Наиболее вероятным оказывается распределение

$$P(v_f) = \frac{\gamma}{\bar{v}_f} \exp(-v_f/\bar{v}_f), \quad (3.5)$$

где  $P$  – функция распределения;  $\gamma$  – геометрический фактор порядка единицы;  $v_f$  – свободный объем на атом, и

$$\bar{v}_f = \alpha(T - T_0), \quad (3.6)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплового расширения;  $T_0$  – феноменологический параметр.

Если учесть, что атом может переместиться в полость, объем которой превышает  $v^*$ , то с помощью (3.5), (3.6) можно вычислить коэффициент диффузии:

$$D = \alpha u \exp(-v^*/\bar{v}_f), \quad (3.7)$$

где  $\alpha$  – межатомное расстояние;  $u$  – тепловая скорость атомов. Отсюда можно получить выражение для коэффициента вязкости при однородном течении жидкости и стекла:

$$\eta = \frac{A k_B T}{aD}, \quad (3.8)$$

где  $A$  – константа порядка единицы;  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Распределение (3.5) справедливо, если, с одной стороны, локальные перестройки ячеек происходит столь часто, что успевают установиться метастабильное равновесие, а, с другой стороны, структурные перестройки, приводящие к кристаллизации тела, подавлены. Оба эти условия, выполнимость которых можно было бы проверить в рамках микроскопического описания кинетики структурных перестроек, могут оказаться взаимоисключающими. Ниже температуры стеклования соотношения (3.5) и (3.6) теряют свою силу. Диффузия и вязкость при этом по-прежнему определяются плотностью ячеек, содержащих свободный объем и способных перестраиваться под действием тепловых флуктуаций и напряжений.

Использование термодинамического подхода в описании аморфного тела, содержащего избыточный свободный объем, вторая трактовка МСО. При этом считается, что в теле имеются ячейки, содержащие и не содержащие свободный объем – жидкоподобные и твердотельные. Состояние и концентрация жидкоподобных ячеек описывается гиббсовским распределением, а свободная энергия атома зависит только от  $v_f$ . Переход аморфного тела в жидкое состояние в этом подходе связывается с образованием бесконечного (протекающего) жидкоподобного кластера, который появля-

ется, когда концентрация жидкоподобных ячеек достигает некоторого критического значения (0,15...0,3).

*Поликластерная модель.* Введенная и исследованная А. С. Бакаем поликластерная модель лишена некоторых недостатков рассмотренных выше моделей. Она основана на конструктивном определении класса топологически разупорядоченных структур, сохраняющем довольно большую общность. Поликластеры обладают более совершенным локальным порядком, чем система шаров со случайной плотной упаковкой, в подавляющей части объема и, вместе с тем, допускают более сильный топологический беспорядок, чем паракристаллы. Довольно совершенный локальный порядок в поликластерах может сочетаться с сильным топологическим беспорядком, с разрушением порядка во взаимном расположении атомов на конечных расстояниях, и, что существенно, области локального беспорядка не более чем двумерны. Это порождает характерные кинетические и флуктуационные свойства поликластеров. Удастся описать структурные дефекты и ряд свойств поликластеров – механизмы переноса атомов, механические состояния в поле внешних сил и структурные флуктуации. Несмотря на то, что пока нельзя с уверенностью установить поликластерный характер структуры реальных аморфных тел, сопоставление теоретических результатов с данными экспериментальных измерений не обнаруживает существенных недостатков этой модели.

На основе анализа литературных данных можно сделать такие выводы:

- не существует единой модели, которая могла бы дать адекватное описание структуры и свойств аморфных металлических сплавов.
- наибольшие трудности при построении моделей заключаются в том, что отсутствует трансляционная симметрия в расположении атомов. К аморфной системе трудно применить понятие об элементарной ячейке. Кроме того, для аморфного материала малоэффективны методы, основанные на взаимодействии твердого тела с электромагнитным излучением.
- модели, которые были предложены, могут хорошо описывать только определенные свойства аморфного материала, но дать полное описание всех свойств они не могут.

Значительное место в исследовании аморфных тел занимает компьютерное моделирование. Возможности компьютерного моделирования ограничены, поскольку удастся, создавать структуры, содержащие по несколько тысяч атомов, с упрощенным описанием взаимодействий между ними и следить за ними сравнительно непродолжительное время. Однако благодаря исчерпывающе полной диагностике они позволяют изучать микроскопические процессы, протекающие в объемах, заметно меньших объема модели, и устанавливать их связь с макроскопическими свойствами тел. К настоящему времени разработано несколько алгоритмов построения структуры случайно плотноупакованных шаров. Несмотря на различие алгоритмов, все они приводят к образованию тел с близкими

структурными свойствами. Численные модели используются для идентификации различных структурных элементов и их статистического описания, для изучения механических свойств и динамики аморфных тел. Результаты компьютерного моделирования широко используются для интерпретации различных экспериментальных данных и служат источником представлений о свойствах аморфных тел.

### 3.1. Свойства аморфных металлических систем

В последнее десятилетие в физике твердого тела быстрыми темпами развивается направление, связанное с получением и использованием аморфных металлических систем. Аморфные металлические материалы обладают удивительными физико-техническими свойствами, что позволяет без преувеличения говорить о том, что их широкое применение в технике должно привести к существенному повышению качества и надежности изделий и к значительной экономии энергетических и материальных ресурсов. Как правило, аморфные металлические материалы, в зависимости от состава, можно разделить на четыре основные группы:

- 1) материалы типа переходной металл (Fe, Ni, Co) – металлоид (B, Si, P, C), эти материалы являются, на сегодняшний день, наиболее важными с практической точки зрения;
- 2) материалы типа переходной металл (Fe, Ni, Co) – редкоземельный металл (Dy, Nd, Gd);
- 3) материалы типа переходный металл – металл – лантаноид (Sm, Cu, Ho);
- 4) бинарные и многокомпонентные материалы, состоящие из щелочноземельных и некоторых других металлов.

Первые аморфные материалы методом закалки из расплава были получены в начале 60-х годов прошлого века. Следует подчеркнуть, что этим методом были изготовлены аморфные сплавы в виде ленточных или проволочных образцов, отделенных от кристаллической подложки, в очень широком интервале составов и физико-технических свойств. С этого времени число получаемых металлических систем в аморфном состоянии постоянно растет.

Однако быстрая закалка расплавов и создание разупорядоченных кристаллов не исчерпывает возможностей создания аморфных тел. Аморфные структуры появляются во всевозможных процессах структурообразования в условиях сильной неравновесности. Осаждение атомных, ионных и плазменных потоков на подложки, обработка поверхности тлеющим разрядом, лазерным или электронным лучом, облучение материала нейтронными или ионными потоками высоких энергий в специальных режимах приводят к образованию аморфных структур и широко используются в технологических целях. В большинстве случаев перечис-

ленными способами (это не относится к материалам, создаваемым с помощью нейтронного облучения) получают относительно тонкие пленки. Кинетика структурообразования перечисленными способами существенно отличается от быстрой закалки расплава, но, по-видимому, существует большое сходство структуры и свойств аморфных тел одного и того же состава, получаемых различными способами. К сожалению, этот вопрос к настоящему времени изучен настолько мало, что провести сколько-нибудь полные сравнения тех и других не представляется возможным.

*Механические свойства.* Для аморфных металлических сплавов так же, как и для кристаллических твердых тел, при малых деформациях справедлив закон Гука. Упругие модули аморфных сплавов ниже аналогичных величин кристаллических металлов, входящих в соответствующие сплавы в качестве их основы. Это связано с наличием избыточного свободного объема и отражает уменьшение средней силы межатомного взаимодействия в аморфном состоянии по сравнению с кристаллами. Структурная релаксация, приводящая к уменьшению избыточного свободного объема, способствует увеличению упругих модулей немагнотриксционных аморфных сплавов на несколько процентов.

Помимо избыточного свободного объема существенное влияние на величину упругих модулей оказывают величина и характер химических связей, зависящих от состава сплава. Увеличение атомов металлоида приводят к росту модуля Юнга от 158 до 187 ГПа в сплавах Fe–Si–B, от 140 до 152 ГПа в сплавах Fe–P–C и от 173 до 175 ГПа в сплавах Co–Si–B. Все это свидетельствует о сходстве механического поведения аморфных и кристаллических сплавов металлов. В АМС так же, как и в кристаллических металлах, в области упругих деформаций, где действует закон Гука, наблюдается ряд отклонений от чисто упругого поведения. Неупругие явления, наблюдаемые при низких напряжениях, являются основной причиной внутреннего трения, которое характеризует необратимые потери энергии внутри твердого тела при механических колебаниях. Экспериментальные данные при изучении внутреннего трения показали, что на кривой температурной зависимости внутреннего трения многих АМС в области температур  $T = 200 - 400$  К наблюдаются максимумы затухания, высота которых зависит от состава сплава и структурного состояния материала. Существование пиков внутреннего трения для многих АМС служит доказательством существования атомных конфигураций с ближним порядком, отличающимся от среднего (дефекты аморфной структуры), которые создают отклик на воздействия внешних механических напряжений путем локальной перестройки атомов. Элементарными актами такой перестройки являются атомные скачки. Термическая обработка приводит к уменьшению высоты пиков внутреннего трения, что может быть связано с протеканием структурной релаксации и уменьшением концентрации дефектов.

У электрических свойств аморфных металлов имеются две отличительные черты: электросопротивление аморфных металлических сплавов при комнатной температуре в 2 – 4 раза больше электросопротивления соответствующих кристаллических сплавов; температурная зависимость электрического сопротивления аморфных металлов, независимо от их состава, показывает существование минимума обычно при температурах ниже комнатной. Большая величина сопротивления аморфных металлических сплавов, по сравнению с кристаллическими сплавами, может быть объяснена как результат сильного влияния на длину свободного пробега электронов химического и конфигурационного беспорядка. Беспорядок в расположении атомов приводит к тому, что электроны проводимости в аморфных сплавах испытывают более частое рассеяние, чем в кристаллических аналогах. Для большинства аморфных металлов наблюдается близость значения электросопротивления к величине электросопротивления аналогичной по своему составу жидкости. В случае аморфных ферромагнитных материалов существенное влияние на электрические свойства оказывает магнитное упорядочение. Минимум на кривой зависимости сопротивления от температуры может быть также объяснен, если учесть, что из-за структурного беспорядка в аморфных сплавах всегда существует сильное рассеяние электронов проводимости.

*Магнитные свойства аморфных металлов.* Установлено, что изотропная аморфная структура допускает лишь четыре типа магнитного упорядочения: упорядоченный ферромагнетик; неупорядоченный ферромагнетик; неупорядоченный антиферромагнетик и спиновое стекло. На рисунке 3.1 наглядно представлена изотропная аморфная структура магнетиков.

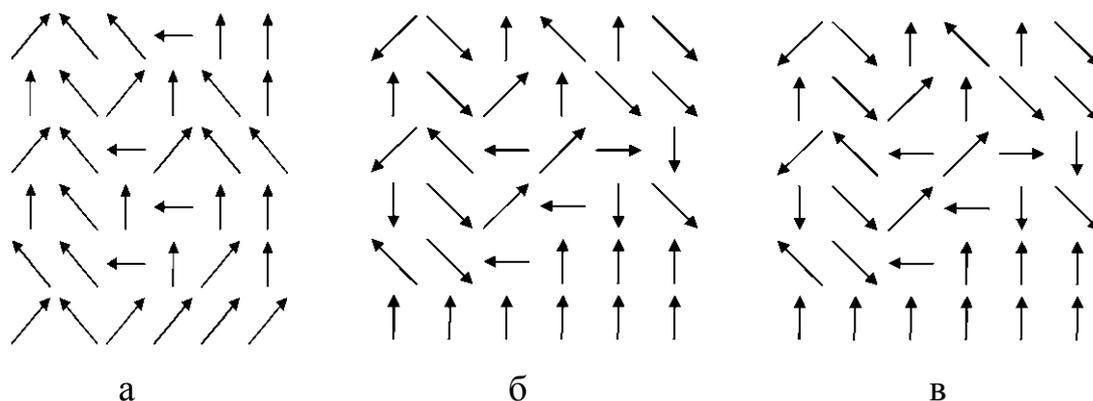


Рис. 3.1. Типы магнитного упорядочения в аморфных структурах: а – упорядоченный ферромагнетик; б – неупорядоченный ферромагнетик; в – спиновое стекло [6]

Из теории вытекает возможность существования аморфного антиферромагнетика, однако экспериментально такого типа магнитного упорядочения для аморфных образцов обнаружено не было.

В последние десятилетие особый интерес вызывают ферромагнитные аморфные сплавы (металлические стекла) на основе железа с добавками Nb, Cu, Si, В м на основе Со или Fe–Со с добавками Si и В. Путем кристаллизации таких аморфных сплавов получают нанокристаллические материалы с размером зерна 8...25 нм, обладающие уникальными магнитными свойствами. В англоязычной литературе нанокристаллические сплавы Fe–Cu–Nb–Si–В называют «finemet». Эти сплавы являются магнитными материалами с очень низкой коэрцитивной силой, сравнимой с  $H_c$  аморфных сплавов на основе кобальта, и высоким магнитным насыщением, близким к магнитному насыщению в аморфных сплавах на основе железа. Кристаллизация аморфных сплавов позволяет получать не только магнитномягкие, но и магнитножесткие нанокристаллические материалы с высокой коэрцитивной силой. Например, быстрая кристаллизация в течение 10 секунд при  $750^\circ\text{C}$  аморфного мягкого магнитного сплава  $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  с  $H_c = 1\text{ Ам}^{-1}$ , позволяет получать нанокристаллический сплав со средним размером зерна 15...50 нм,  $H_c = 8800\text{ Ам}^{-1}$  и повышенной остаточной намагниченностью. В то же время медленно закристаллизованный сплав такого состава имеет  $H_c = 3300\text{ Ам}^{-1}$ .

*Аморфные полупроводниковые материалы* – это твердотельные системы с преимущественно ковалентной химической связью, для которых характерно наличие ближнего порядка (скоординированного расположения ближайших соседей) при отсутствии дальнего порядка, т.е. трансляционной симметрии на макроуровне. Для аморфных полупроводников, как и для кристаллических, характерно наличие запрещенной зоны (0,01 – 3,5 эВ), т.е. области энергетического спектра электронов, где плотность состояний обращается в нуль (за исключением наличия локализованных состояний). Активное изучение аморфных полупроводниковых материалов началось после второй мировой войны. Первой системой, вызвавшей значительный интерес исследователей и практиков, был аморфный селен, занявший главенствующее место сначала как материал для фотодатчиков, а затем в ксерографии. В последнее время главным направлением фундаментальных и прикладных исследований стало изучение аморфного кремния, нашедшего применение в производстве элементов для солнечных батарей, стоимость которых существенно ниже, чем при использовании монокристаллического кремния (хотя последний имеет больший коэффициент полезного действия).

Практическое применение получили также аморфные металлосилицидные резистивные сплавы.

Неупорядоченные материалы (стекла и аморфные тела, расплавы, полимеры, биологические среды и т.п.) представляют собой важный класс объектов. Оказалось, что, несмотря на хаос, с которым обычно ассоциируется их структура, для стекол и аморфных тел различной природы (полупроводниковых, диэлектрических, металлических) есть универсальный

пространственный масштаб  $\sim 1$  нм – параметр порядка, который может сыграть для теории столь же важную роль, как элементарная ячейка для кристаллов. Беспорядок в неупорядоченных телах не абсолютный – присущая кристаллам периодичность в расположении атомов сохраняется в пределах нескольких координационных сфер, а далее каким-то образом нарушается. Характер нарушения порядка позволяет отличить стекла от аморфных тел по виду функции корреляции структуры. Неоднородности, о которых идет речь, – не экзотические единичные образования, не аналоги дефектов в кристаллах, а фрагменты, из которых целиком построены аморфные тела и стекла. Пространственная неоднородность неупорядоченных тел с характерным масштабом  $\sim 1$  нм приводит к появлению характерных особенностей в колебательных свойствах, меняет механизм релаксации электронного возбуждения, определяет специфику переноса зарядов. С точки зрения фундаментальной науки проблема структуры аморфных тел и стекол является одной из основных в физике твердого тела. Как устроен мир в условиях беспорядка, с которым обычно ассоциируют эти вещества? Ответить на этот вопрос ничуть не проще, чем на многие фундаментальные вопросы астрофизики и физики элементарных частиц. Из всех состояний вещества своим геометрическим порядком в расположении атомов на достаточно больших расстояниях резко выделяется только кристаллическое состояние. Это позволило достичь крупных успехов в познании кристаллического состояния экспериментальными методами и создать удовлетворительные теоретические модели. Однако некристаллические материалы (а это огромное множество используемых в практике аморфных тел, стекол и жидкостей) не обладают такой упорядоченностью, если подходить к ним с «кристаллическими» мерками. Создается ощущение, что никакой универсальности в их строении нет, и единственное, что можно сделать – изучать каждое вещество, пытаясь построить модель его структуры и найти индивидуальные признаки для управления свойствами. Подход этот не выглядит продуктивным, но широко распространен. Физические свойства и геометрия аморфных материалов тесно связаны между собой. Беспорядок в аморфных телах является топологическим, а топологические дефекты невозможно ликвидировать малыми перемещениями атомов – для этого требуется глобальная перестройка структуры.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте определение аморфного состояния твердого тела.
2. Что такое ближний и дальний порядок в твердом теле?
3. Назовите основное отличие понятий «аморфное состояние» и «стеклообразное состояние».
4. Что характеризует радиальная функция распределения?

5. Назовите основные способы получения аморфных сплавов
6. В чем заключается основное отличие зонной структуры аморфного полупроводника от его кристаллического аналога.

### Литература к разделу 3

1. Золотухин И. В., Бармин Ю. В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. – М: Metallurgia, 1991. – 160 с.
2. Бакай А. С. Поликластерные аморфные тела. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 192 с.
3. Coben M. H, Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses // Journ. Chem. Phys. – 1959. – Vol. 31. – P. 1164-1169.
4. Turnbull D., Coben M. H. On the free-volume model of the liquid-glass transition // Journ. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52, No. 6. – P. 3038-3045.
5. Physical properties of amorphous materials. Eds. D. Adler, B. Schwartz, I. O. Steel. – Plenum Press, 1985. – 885 p.
6. Петров А. А., Гарилюк А. А., Зубрицкий С. М. Структура и свойства неупорядоченных твердых систем. – Иркутск: ИГУ, 2004. – 70 с.
7. Поздняков В. А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов. – М.: МГИУ, – 2007. – 424 с.
8. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: Metallurgia, 1986. – 176 с.
9. Глезер А. М., Молотилев Б. В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: Metallurgia, 1992. – 208 с.
10. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Пер. с яп. – М.: Metallurgia, 1987. – 328 с.
11. Куницкий Ю. А., Коржик В. П., Борисов Ю. С. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике. – Киев: Техника, 1988. – 198 с.
12. Фельц А. Аморфные и стеклообразные твердые тела. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
13. Ковернистый Ю. К. Наноструктурные материалы на основе объемно-аморфизирующихся металлических сплавов // Металлы. – 2001. – № 5. – С. 19-23.
14. Yamauchi K., Yoshizawa Y. Recept development of nanocrystalline soft magnetic alloys // Nanostruct. Mater. – 1995. – Vol. 6, No. 1-4. – P. 247-262.
15. Глазер А. А. Влияние быстрой кристаллизации аморфного сплава Fe<sub>5</sub>Co<sub>70</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub> на магнитные свойства // ФММ. – 1993. – Т. 76, № 2. – С. 171-178.
16. Шевченко С. В., Стеценко Н. Н. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства // УФМ. – 2004. – Т. 5. – С. 219-255.

## РАЗДЕЛ 4

### ФУЛЛЕРЕНЫ, ФУЛЛЕРИТЫ, НАНОТРУБКИ

Углерод является достаточно распространенным элементом. В твердом состоянии в природе он присутствует в виде графита и алмаза. Искусственно были созданы также такие модификации углерода, как лонсдейлит и карбин. Лонсдейлит был обнаружен в составе метеоритов. В 1985 году группа исследователей – Роберт Керл, Харолд Крото, Ричард Смолли, Хит и О’Брайен – исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении (абляции) твердого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам состоящим из 60 и 70 атомов углерода (рис. 4.1) [1 – 3].

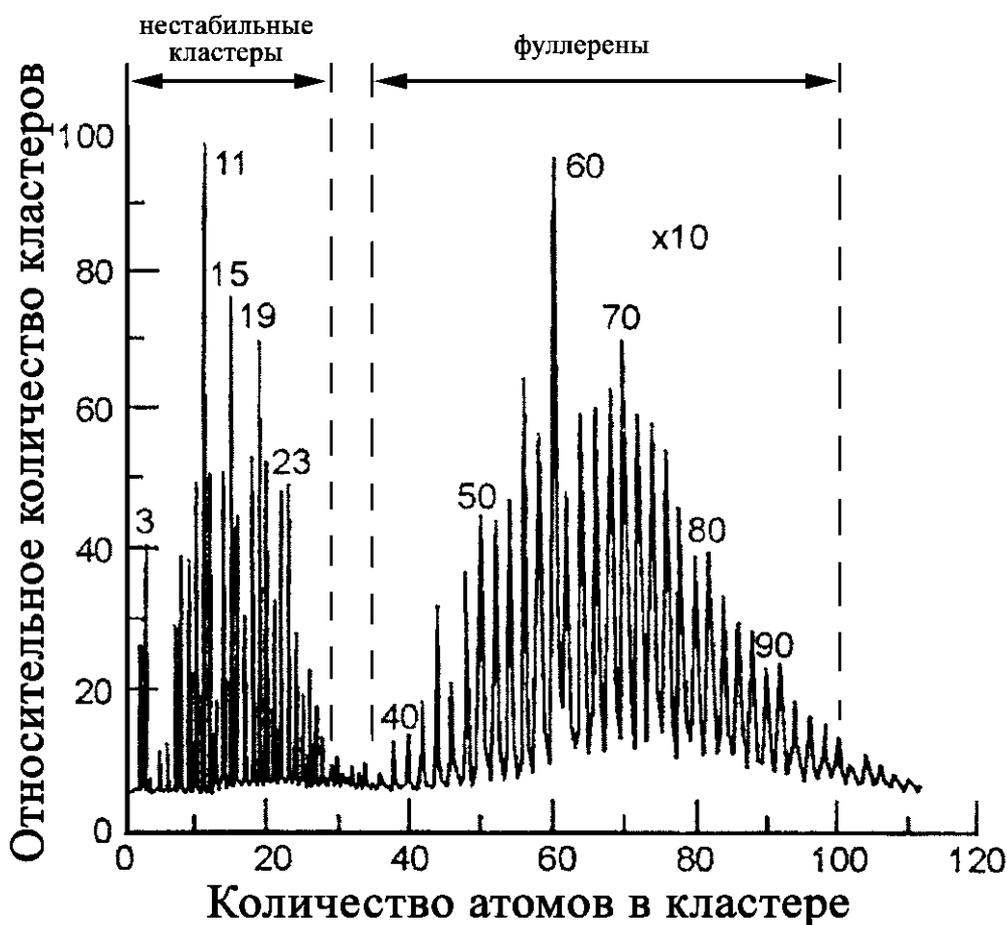


Рис. 4.1. Масс-спектр углеродных кластеров, получаемых при лазерном испарении графита [1]

При последующих исследованиях этих образований выяснилось, что наиболее стабильными из обнаруженных соединений оказались молекулы с большим четным числом атомов, в первую очередь состоящие из 60 и 70 атомов –  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Соединение  $C_{60}$  имеет сферическую форму схожую с футбольным мячом, а  $C_{70}$  – ближе к форме дыни (рис. 4.2).

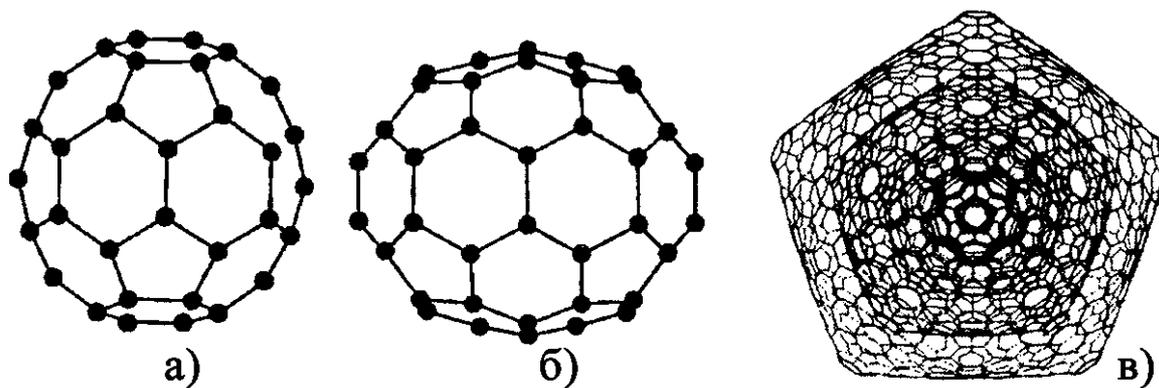


Рис. 4.2. Фуллереновые молекулы: а –  $C_{60}$ , б –  $C_{70}$ ,  
в – прогноз молекулы фуллерена, содержащей более 100 атомов углерода [3]

Атомы углерода располагаются на поверхности сферы в вершинах пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Эта молекула напоминает футбольный мяч, имеющий 12 черных пентагонов и 20 белых гексагонов. Молекулы  $C_{60}$  могут кристаллизоваться, образуя кубическую решетку. Полиэдрические кластеры углерода получили название фуллеренов, а наиболее распространенная молекула  $C_{60}$  – бакминстерфуллерена по фамилии архитектора Бакминстера Фуллера (Buckminster Fuller), сконструировавшего купол павильона США на выставке в Монреале в 1967 году в виде сочлененных пентагонов и гексагонов. Как архитектор он предложил строительные конструкции в виде многогранных сфероидов, предназначенные для перекрытия помещений большой площади, а как математик – использовал системный подход к анализу структур различного происхождения и показал, что структура является самостабилизирующейся системой. Однако справедливости ради необходимо отметить, что подобная форма есть среди полурегулярных форм Архимеда. Кроме того, сохранился рисунок деревянной модели такой формы, выполненный Леонардо да Винчи, а Эйлер получил формулу, определяющую число многоугольников для различных поверхностей.

Таким образом, фуллерен является четвертой аллотропной формой углерода (первые три – алмаз, графит и карбин). В дальнейшем для определенности фуллереном мы будем называть твердую фазу  $C_{60}$ , а отдельные молекулы  $C_{60}$  – молекулами фуллерена. Молекула  $C_{60}$  содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые запрещены природой для неорганических молекул. В связи с этим мы должны признать, что молекула фуллерена является органической молекулой, а сам фуллерен представляет собой молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между органической и неорганической материей.

Следует отметить, что открытие фуллеренов имеет свою предысторию: возможность существования высокосимметричной молекулы углерода, напоминающей футбольный мяч, впервые была предсказана япон-

скими учеными Е. Осава и З. Йошида в 1970 году. В дальнейшем российские ученые Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперин сделали первые теоретические кванто-химические расчеты такой молекулы и доказали ее стабильность. В 1985 г., английскому ученому Крото с сотрудниками [4] удалось синтезировать молекулу  $C_{60}$ . Для этого твердая графитовая мишень подвергалась воздействию мощного лазерного излучения. В результате происходило образование хаотической плазмы, имеющей температуру 5000 – 10000°С; в этой плазме и синтезировались молекулы  $C_{60}$ , которые идентифицировались методом масс-спектроскопии, то есть с помощью прибора, позволяющего сортировать атомы и молекулы по их массам. Процесс образования молекул фуллерена из плазмы (см. рис. 4.3) представляет прекрасный пример организации упорядоченных структур из хаоса – одной из интереснейших областей современной науки! Как мы уже отмечали, при определенных условиях молекулы  $C_{60}$  упорядочиваются в пространстве, располагаясь в узлах кристаллической решетки, или, как говорят, фуллерен образует кристалл. Для того чтобы молекулы  $C_{60}$  регулярным образом расположились в пространстве, они, как и атомы молекул, должны быть связаны между собой. Между молекулами фуллерена в кристалле существует слабая связь, называемая ван-дер-ваальсовой (по имени голландского ученого Ван-дер-Ваальса).

Фуллерены отличаются необычной кристаллографической симметрией и уникальными свойствами [5]. Все ковалентные связи у них насыщены, поэтому отдельные молекулы между собой могут взаимодействовать только посредством слабых сил Ван-дер-Ваальса. Эта связь обусловлена тем, что в электрически нейтральной молекуле отрицательный заряд электронов и положительный заряд ядра разнесены в пространстве, в результате чего молекулы могут поляризовать друг друга, то есть приводить к смещению в пространстве центров положительного и отрицательного зарядов, что приводит к их взаимодействию.

Однако последних хватает, чтобы построить из сферических молекул кристаллические структуры. Такие материалы называются *фуллеритами*. Стабильные молекулы характеризуются цепными конфигурациями, формирующимися из пяти- и шестичленных колец.

В большинстве случаев у них углеродные атомы имеют три пространственные связи (подобно фрагментам решетки алмаза). Длина и углы между связями также характерны для структуры алмаза.

Как выяснилось позже, существуют и природные фуллерены. В 1992 году их обнаружили в природном углеродном минерале – шунгите (свое название этот минерал получил от названия поселка Шуньга в Карелии). Правда, содержание фуллерена в шунгите незначительно, не превышает 10...3 %. Более того, в 1993 году в шунгитах были обнаружены и другие многоатомные молекулы и микрочастицы углерода –  $C_{70}$ , нанотрубы, матрешки, луковицы.

# Стенка плазменного реактора

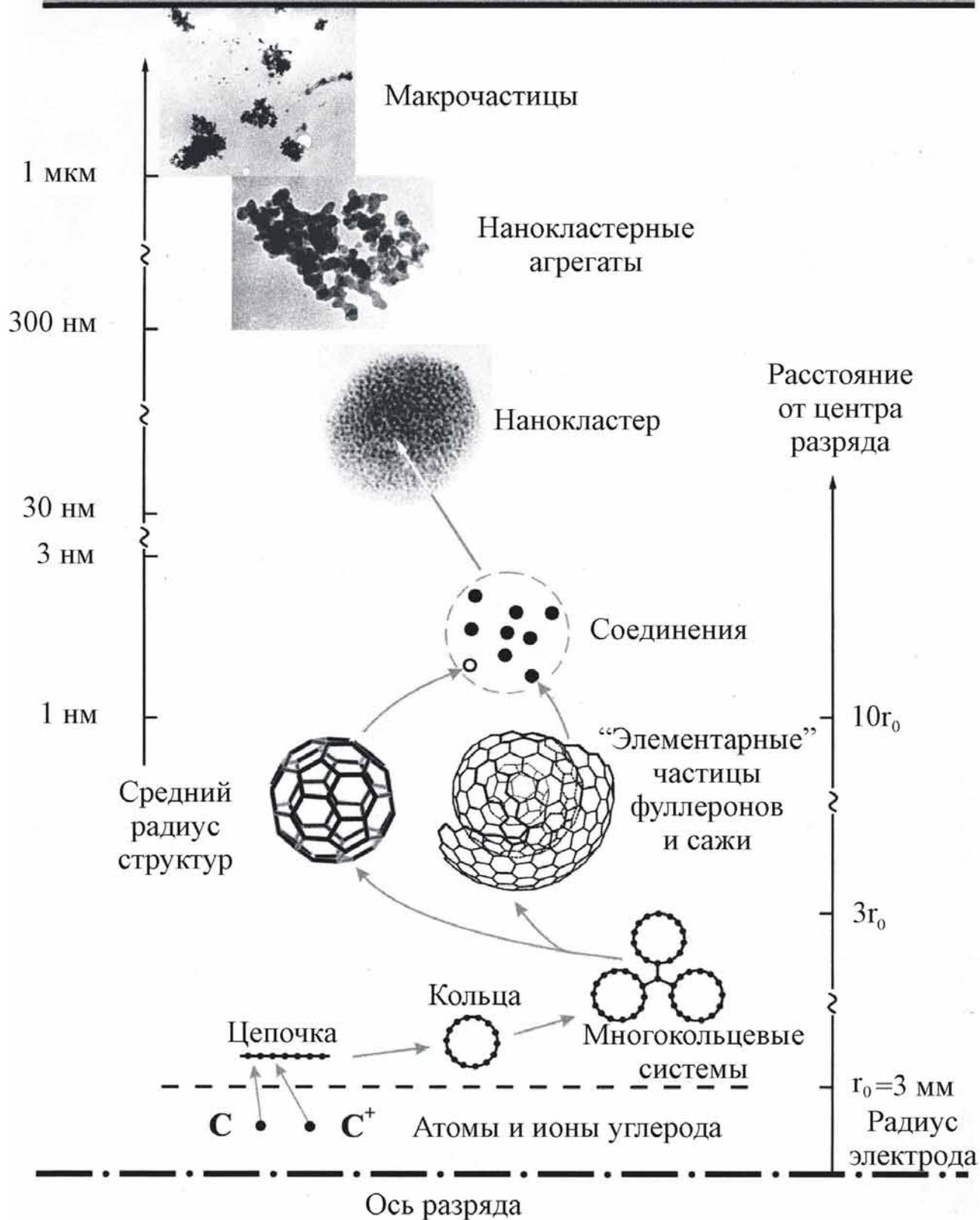


Рис. 4.3. Схема образования фуллереносодержащей сажи [22]

Классическим способом получения фуллеренов является испарение в вакууме углерода с получением перегретого (до  $10^4$  К) углеродного пара [6]. Затем перегретый пар интенсивно охлаждают в струе инертного газа (например гелия). В результате происходит осаждение порошка, в котором присутствует значительное количество кластеров (молекул) двух групп – малого размера с нечетным числом атомов углерода (до  $C_{25}$ ) и большого размера с четным числом атомов ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ). Далее с использованием, например, методов порошковой металлургии происходит их разделение. Тем более, что кластеры, относящиеся к первой группе, не являются стабильными образованиями. Подбирая параметры процесса, возможно получение молекул и с большим числом атомов ( $C_{100}$  и более). Существуют и ряд других методов получения фуллеренов [7].

Фуллерены отличаются высокой химической инертностью по отношению к процессу мономолекулярного распада. Из экспериментальных данных приведенных в научной литературе следует, что молекула  $C_{60}$  сохраняет свою термическую стабильность до 1700 К. Молекула фуллерена, обладает сравнительно высоким сродством к электрону и в химических процессах проявляет себя как слабый окислитель [11 – 15].

Существенные достижения в молекулярной и твердотельной химии привели к синтезу различных соединений  $C_{60}$  с другими элементами. Так как молекулы  $C_{60}$  при образовании твердого тела связаны между собой Ван-дер-ваальсовскими силами, то использование этого свойства послужило основанием для образования соединения с внедренными атомами в кристаллической решетке фуллерита (интекалированные соединения). При этом основная структура остается неизменной, металлические свойства достигаются тогда, когда заполняется половина зоны за счет добавления трех электронов на молекулу и образуется вторая псевдоэлектронная система [17].

В настоящее время научились получать легированные фуллерены путем добавления к их молекулам других атомов или молекул, в том числе и помещением атома легирующего элемента во внутренний объем молекулы. С использованием высокого давления или лазерного облучения существует возможность соединения двух фуллереновых молекул в димер или полимеризации исходной структуры мономеров.

Для получения тонких композитных пленок (толщиной 200 – 600 нм) на основе фуллереновой матрицы используется метод вакуумного термического напыления смеси заданного состава на подложки, например на GaAs (рис. 4.4) [8]. Смесь порошка  $C_{60}$  с чистотой 99,98 % и CdTe была приготовлена путем их совместного размельчения до 1 мкм и спекания при температуре  $300^\circ\text{C}$ .

Напыление проводили в вакууме при давлении  $10^{-6}$  Торр и температуре подложки около  $160^\circ\text{C}$ . Полученные пленки не имели заметных пространственных неоднородностей химического состав.

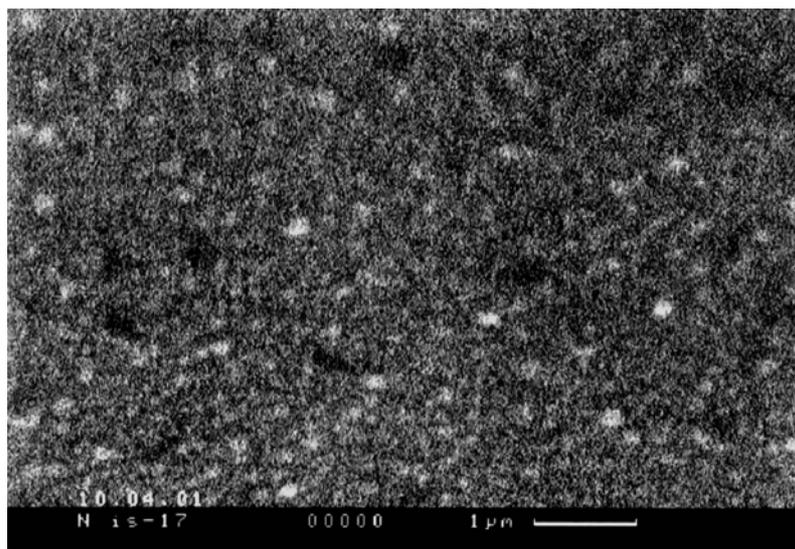


Рис. 4.4. Поверхность пленки «фуллерен  $C_{60}$  – 40 % CdTe» [8]

Очень большая твердость фуллеренов позволяет производить из них фуллеритовые микро- и наноинструменты для обработки и испытаний сверхтвердых материалов, в том числе и алмазов. Например, фуллеритовые пирамидки из  $C_{60}$  используются в атомно-силовых зондовых микроскопах для измерения твердости алмазов и алмазных пленок. Фуллерены также широко исследуются как материалы для электронно-оптической области применения [9]. Фуллерены и соединения на их основе также являются перспективными материалами для создания наноструктур. Фуллереновые пленки могут быть использованы для создания двумерных фотонных кристаллов, при этом оптические свойства фуллереновых пленок можно изменять за счет введения в них добавок полупроводниковых материалов, например CdSe и CdTe [8].

Большой интерес вызвало в 1991 году сообщение группы ученых из Bell Laboratory (США) о том, что легированный калием фуллерен является сверхпроводником с температурой фазового перехода в сверхпроводящее состояние, равной приблизительно 18 К [3]. В дальнейшем было обнаружено, что фуллериды на основе других щелочных (кроме натрия) и щелочноземельных металлов также являются сверхпроводниками. При этом максимальная температура перехода оказалась равной 42 К, то есть некоторые металлофуллерены являются высокотемпературными сверхпроводниками. Работы, проводимые в развитие исследований по идентификации сверхпроводящей углеродсодержащей фазы, обнаруженной в шунгитах, привели в 1994 году к открытию еще более высокотемпературного металлофуллерена  $Cu_nC_{60}$  с температурой перехода выше температуры жидкого азота.

Другим интересным свойством легированных фуллеренов является ферромагнетизм, открытый в 1991 году [10]. Получен был мягкий органический ферромагнетик  $C_{60}$ -ТДАЭ, где ТДАЭ – тетрадиметиламиноэтилен с точкой Кюри  $T_C = 16$  К. В 1992 году также был получен ферромагнетик с  $T_C = 30$  К на основе фуллерена, легированного иодом и бромом.

Приоритетными направлениями является исследования свойств фуллеренов, фуллеридов, а также поиски путей применения фуллеренов в электронике, биологии, медицине и других прикладных областях деятельности человека. Вслед за открытием фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при исследовании продуктов, получаемых при сгорании графита в электрической дуге или мощном лазерном луче, были обнаружены частицы, состоящие из атомов углерода, имеющие правильную форму и размеры от десятков до сотен нанометров и поэтому получившие название кроме фуллеренов еще и наночастиц.

Возникает вопрос, почему так долго не могли открыть фуллерены, получающиеся из такого распространенного материала, как графит? Существуют две основные причины: во-первых, ковалентная связь атомов углерода очень прочная: чтобы ее разорвать, необходимы температуры выше  $4000^\circ$  С; во-вторых, для их обнаружения требуется очень сложная аппаратура – просвечивающие электронные микроскопы с высоким разрешением. Как теперь известно, наночастицы могут иметь самые причудливые формы. С практической точки зрения для нанoeлектроники, которая приходит сейчас на смену микроэлектронике, наибольший интерес представляют нанотрубки.

*Нанотрубки.* Впервые были обнаружены в 1991 японским ученым Иджимой в процессе изучения поверхности углеродных электродов, используемых в электрическом дуговом разрядном аппарате, который применялся для создания фуллеренов. Это были многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) из нескольких десятков концентрических цилиндров, помещенных вокруг общего центрального отверстия с межслойным расстоянием, близким к такому же расстоянию в графите (0,34 нм). Их внутренний диаметр изменяется от 0,4 нм до нескольких нм, а внешний диаметр обычно варьирует от 2 нм до 20 – 30 нм в зависимости от числа слоев [16, 18, 19]. В МСУНТ торцы обычно закрываются вставкой пятиугольных дефектов в сетку графита. Длина таких УНТ изменяется от 1 мкм и до нескольких сантиметров.

Нанотрубка представляет собой длинный цилиндр, созданный из шестиугольной сотовидной решетки углерода, заканчивающийся на торцах двумя фрагментами фуллеренов (рис. 4.5). Диаметр трубки зависит от размера полуфуллеренов, из которых сформированы концы структуры. Об одностенных углеродных нанотрубках (ОСУНТ), которые являются безшовными цилиндрами, каждый из которых состоит из одного графенового

листа, впервые сообщалось в 1993 г. Диапазон их диаметров изменяется от 0,4 до 2 – 3 нм, а их длины обычно не превышают микрометра.

ОСУНТ часто объединяются и формируют связки (веревки). В связи с тем, что они располагаются по углам шестиугольника и образуют структуру, подобную кристаллической. ОСУНТ могут рассматриваться как вырезанные полоски графитового листа, свернутые в форму трубки (рис. 4.6а). Диаграмма воспроизведена для  $(n, m) = (4, 2)$ . Диаметр и спиральность ОСУНТ однозначно характеризуются вектором свертки

$$\bar{C}_h = n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2 \equiv (n, m),$$

который соединяет кристаллографически эквивалентные участки на двумерном (2D) графитовом листе, где  $\bar{a}_1$  и  $\bar{a}_2$  – векторы решетки графита, а  $n$  и  $m$  – целые числа.

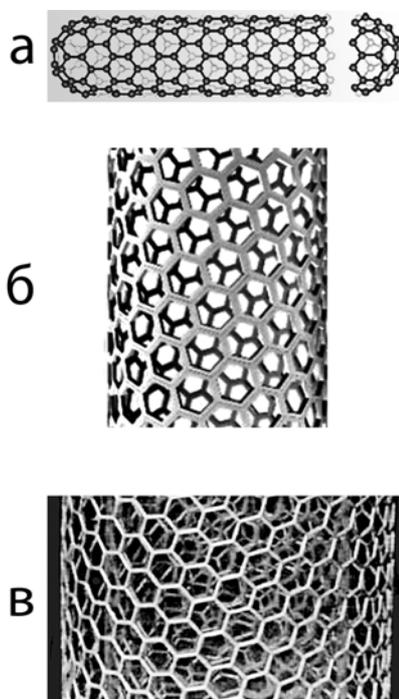


Рис. 4.5. Схематическое изображение нанотрубок: а – УНТ; б– одностенные УНТ; в– многостенные УНТ

Предельные ахиральные случаи:  $(n, 0)$  зигзаг-конфигурации и  $(n, n)$  кресло-конфигурации – обозначены на рисунке 4.6б прерывистой линией. Вектор трансляции  $\bar{T}$  параллелен оси трубки и ортогонален  $\bar{C}_h$  и его величина представляет длину единичной ячейки  $(n, m)$ -трубки. Свернутая область, покрытая  $\bar{T}$  и  $\bar{C}_h$ -векторами (рис. 4.6б), соответствует повторяющейся ячейке  $(n, m)$ -трубки; следовательно,  $(n, m)$ -симметрия нанотрубки определяет размер ее единичной ячейки, который может сильно изменяться от трубки к трубке.

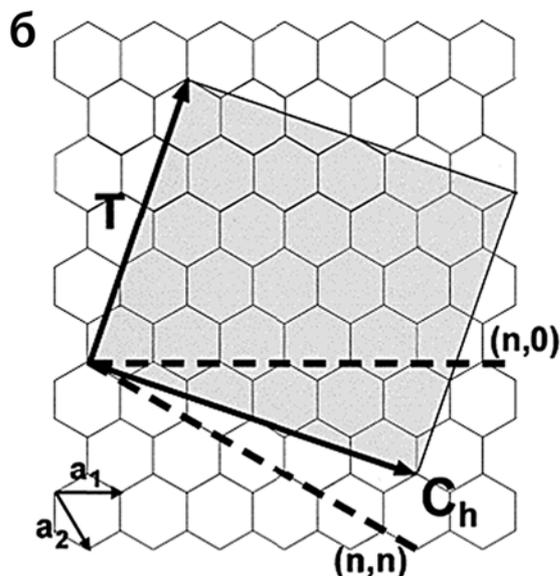
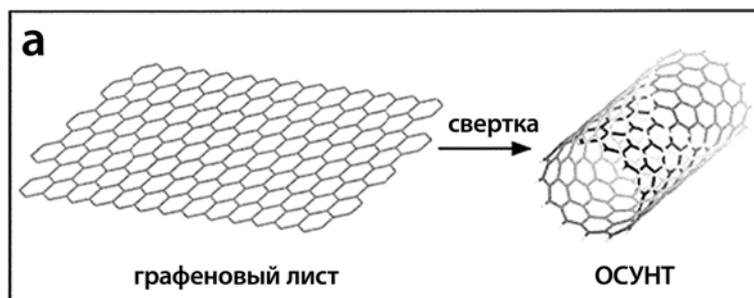


Рис. 4.6. Одностенная УНТ: а – схема получения путем свертывания части бесконечного графенового листа (слоя) в трубку; б – схематическое представление двумерного графенового листа [20, 21]

Вычисления электронной зонной структуры предсказывают то, что  $(n, m)$ -индексы определяют, будет ли ОСУНТ металлом или полупроводником. Нанотрубки, которым соответствуют трансляционные индексы типа  $(n, 0)$  или  $(n, n)$ , будут обладать одной плоскостью отражения и, следовательно, будут иметь только две операции винтовой симметрии. Все другие наборы нанотрубок будут характеризоваться тремя эквивалентными винтовыми операциями.  $(n, 0)$ -тип нанотрубок, в общем, соответствуют так называемому классу «зигзаг»-нанотрубок (например  $(8,0)$ -нанотрубки), в то время как  $(n, n)$ -типы называются «кресло»-нанотрубками (например  $(10,10)$ -нанотрубки) (рис. 4.7).

Хиральные числа  $m$  и  $n$  определенно связаны с диаметром  $D$  ОСУНТ:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}, \quad (4.1)$$

где  $d_0 = 0,142$  нм и является  $c$ -с длиной связи в графитной плоскости.

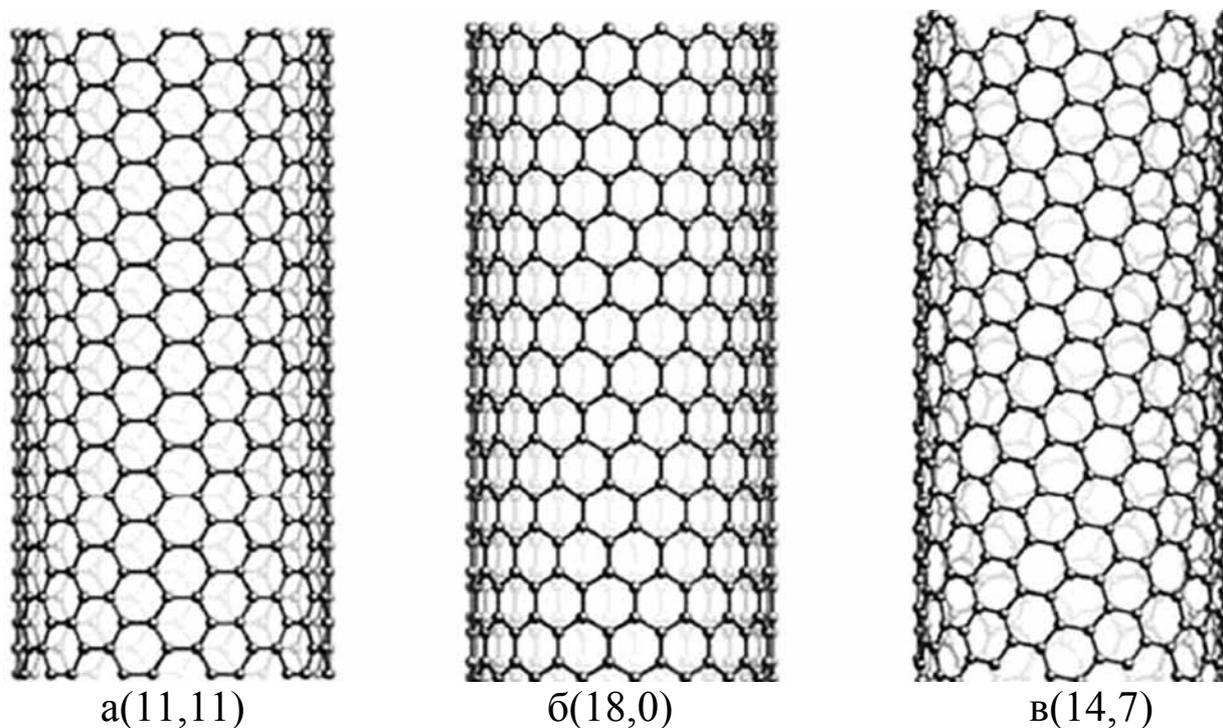


Рис. 4.7. Компьютерное изображение одностенных углеродных нанотрубок: а – структура типа «кресло»; б – типа «зигзаг»; в – хирального типа [20]

С другой стороны, хиральный угол и хиральные числа ОСУНТ связаны друг с другом посредством формулы:

$$\sin \alpha = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}, \text{ или } \alpha = \tan^{-1} \left[ \frac{\sqrt{3}n}{2m+n} \right], \quad (4.2)$$

гд:  $\alpha$  ограничен  $0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{6}$  согласно геометрической симметрии сетки шестиугольника;  $\alpha = 0^\circ$  для «кресло»-нанотрубки и  $\alpha = 30^\circ$  для «зигзаг»-конфигурации. Ось нанотрубки расположена на одной прямой с двумя с-с связями шестиугольника в случае (10,10) «кресло»-нанотрубки.

Иллюстрация 4.8 изображает  $10 \times 10 \text{ нм}^2$  топографию изолированной ОСУНТ в трех измерениях, полученную методом сканирующей туннельной микроскопии. Диаметр нанотрубки может быть оценен как высота структуры –  $0,98 \pm 0,03 \text{ нм}$ . Одновременное атомное разрешение нанотрубки и подложки Si предполагает очень низкий уровень загрязнения. Кремниевые димеры и хиральность углеродной решетки одновременно детально разрешены на СТМ-изображении.

Однако когда более доступными стали структурные экспериментальные данные высокого разрешения, УНТ стали не такими идеальными, как казалось ранее. Дефекты, типа 5 – 7-атомных колец, петель, соединений, дефекты Стоун-Уэльса и примеси могут быть обнаружены в приготовленных УНТ.

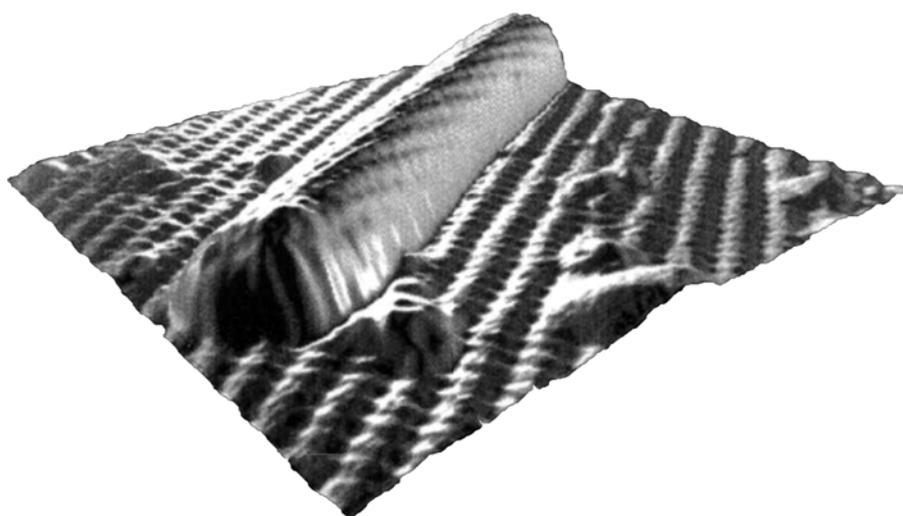


Рис. 4.8. Трехмерное представление СТМ-топограммы размером  $10 \times 10 \text{ нм}^2$ , изображающей одностенную углеродную нанотрубку, физичесорбированную на поверхность  $\text{Si}(100) - 2 \times 1:\text{H}$ , предварительно приготовленную в условиях высокого вакуума [23]

Более интересные структурные свойства проявляются около концов всех трубок в областях закрытия графитовых цилиндров из-за объединения топологических дефектов типа пятиугольников в шестиугольной углеродной решетке. Могут возникнуть комплексы и структуры, например конические, острые вершины определенной формы, согласно способу распределения пятиугольников около концов трубок для их полного закрытия. Предполагается в теории и доказывается экспериментально, что концы трубок должны иметь различную электронную структуру из-за присутствия топологических дефектов. Электронные структуры, вызванные дефектами в области острия УНТ, являются важными по ряду причин. Например, полевые эмиссионные свойства нанотрубок могут сильно зависеть от присутствия локализованных резонансных состояний. Эффект наличия дефектов типа пятиугольная-семиугольная (гептагональная) пара дефектов (далеко разделенные пары дефектов, обуславливающие образование поверхностных ступенек) приводит к интересной возможности изменения кривизны и спиральности без существенных искажений связи. Имеются сообщения о нанотрубках с изменяющейся хиральностью вдоль оси трубки.

Несколько типов не лежащих в плоскости цилиндра дефектов также могут существовать в углеродных нанотрубках. Самыми существенными являются граничные дислокации, сформированные из-за хиральности индивидуальных слоев и последующего вращательного беспорядка между слоями. Из-за этого атомы в смежных слоях хаотизируются и, следовательно, структуры в общем случае не показывают трехмерного упорядочения, которое наблюдается в последовательной упаковке монокристал-

лических графитовых структур. ПЭМ-изображения также выявляют граничные дислокации несоответствия, завитые слои и краевые дислокации типа Франка, распределяющиеся вдоль оси трубки. Кроме совершенных цилиндрических трубок также были обнаружены полигонизованные трубки. Интервал между цилиндрами в каждой трубке также заслуживает упоминания. Из реального пространственного анализа изображений, зарегистрированных для нанотрубок, следует, что диапазон межслойных расстояний может изменяться в мультислойной нанотрубке в пределах 0,34 – 0,39 нм. В общем, интервал между цилиндрами увеличивается с уменьшением диаметра графитовых цилиндров, что происходит в связи с увеличением искривления графитовых слоев.

### Контрольные вопросы

1. Что такое фуллерен? Чем отличаются молекулы  $C_{60}$  от  $C_{70}$ ?
2. Каковы особенности фуллеренов?
3. Что такое фуллериты?
4. Охарактеризуйте структурные особенности одностеночных и многостеночных УНТ в сравнении с другими структурными состояниями углерода (алмаз, графит, фуллерены).
5. Определите соотношение между диаметром одностеночных УНТ и хиральными числами  $m$  и  $n$ , а также хиральным углом и хиральными числами.
6. Каковы особенности УНТ типа «кресло»- и «зигзаг»-конфигураций?

### Литература к разделу 4

1. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены // УФН. – 1993. – Т. 163, № 2. – С. 33-60.
2. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структура углерода // УФН. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977-1028.
3. Смолли Р. Е. Открывая фуллерены // УФН. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 323-329.
4. Kroto H. W.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene / H. W. Kroto et.al. // Nature. – 1985. – Vol. 318, № 6042. – P. 162-167.
5. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Hoffman D. R. Solid  $C_{60}$ : a new form of Carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354-362.
6. Hebard A. F., Rosseinsky M. J. et al. Superconductivity at 18 K in potassium-doped // Nature. – 1991. – Vol. 350. – P. 600-607.
7. Allemand P. M., Khemani K. C. et al. Organic molecular soft ferromagnetism in fullerene  $C_{60}$  // Science. – 1991. – Vol. 253. – P. 301-310.
8. Rao C. N. R., Ram S. Phase transitions, superconductivity and ferromagnetism in fullerene systems // MRS Bull. – 1994. – Vol. 19, No. 11. – P. 28-34.

9. Козырев С. В., Роткин В. В. Фуллерены: структура, динамика кристаллической решетки, электронная структура // ФТП. – 1993. – Т. 27, вып. 9. – С. 1409-1413.
10. Osawa E., Yoshida M., Fujita M. Shape and fantasy Fullerenes // MRS Bull. – 1994. – Vol. 19, No. 11. – P. 33-42.
11. Дикий В. В., Кабо Г. Я. Термодинамические свойства фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  // Успехи химии. – 2000. – Т. 69(2). – С. 107-117.
12. Kolodney E., Tsipinyuk B., Budrevich A. The thermal stability and fragmentation of  $C_{60}$  molecule up to 2000 K on the milliseconds time scale // J. Chem. Phys. – 1994. – No. 100. – P. 8542-8559.
13. Лозовик Ю. Е., Попов А. М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. – 1997. – Т. 167, №7. – С. 751-774.
14. An K. H., Jeon K. K., Moon J.-M. et. al. Transformation of single walled carbon nanotubes to multi walled carbon nanotubes and onion – like structures by nitric acid treatment // Synthesis Metals. – 2004. – 140, No. 1. – P. 1-8.
15. Буря А. И., Арламова Н. Т., Холодилов О. В., Сытник С. В. Исследование термодеструкции фенолона и углепластиков на его основе // Материалы, технологии, инструменты. – 2001. – Т. 6, № 1. – С. 58-61.
16. Ткачев А. Г., Золотухин И. В. Аппаратура и методы синтеза твердых наноструктур. – М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
17. Макарова Т. Л., Захарова И. Б. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов. – Спб.: Наука, 2001. – 70 с.
18. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401-438.
19. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1192-1231.
20. Komarov F. F., Mironov A. M. Carbon Nanotubes Presents and Future // Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – Vol. 5, No. 3. – P. 411-429.
21. Odom T. W., Huang J.-L., Kim P., Lieber Ch. M. Structure and electronic properties of carbon nanotubes // J. Phys. Chem. – 2000. – Vol. B104. – P. 2794-2809.
22. Горелик О. П., Дюжев Г. А., Новиков Д. В. и др. Кластерная структура частиц фуллереносодержащей сажи и порошка фуллеренов  $C_{60}$  // ЖТФ. – 2000. – Т. 70, вып. 11. – С. 118 -125.
23. Albrecht P. M., Luding J. W. Ultrahigh – vacuum scanning tunneling microscopy and spectroscopy of single – walled carbon nanotubes on hydrogen – passivated Si (100) surfaces // Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 83. – P. 5029-5031.

## РАЗДЕЛ 5 НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Композиционные материалы, представляющие собой гетерогенные системы, содержащие, по крайней мере, одну фазу с размером структурного элемента менее 100 нм называются нанокompозитными материалами. В основу создания нанокompозитов положено объединение в одном материале лучших свойств составляющих его компонентов, направленных на улучшение его физико-механических, химических, магнитных, высокотемпературных свойств, на стабилизацию наноструктуры при получении нанокompозита, а также в процессе его эксплуатации. На рис. 5.1 приведена блок-схема изменения механических свойств современных материалов.

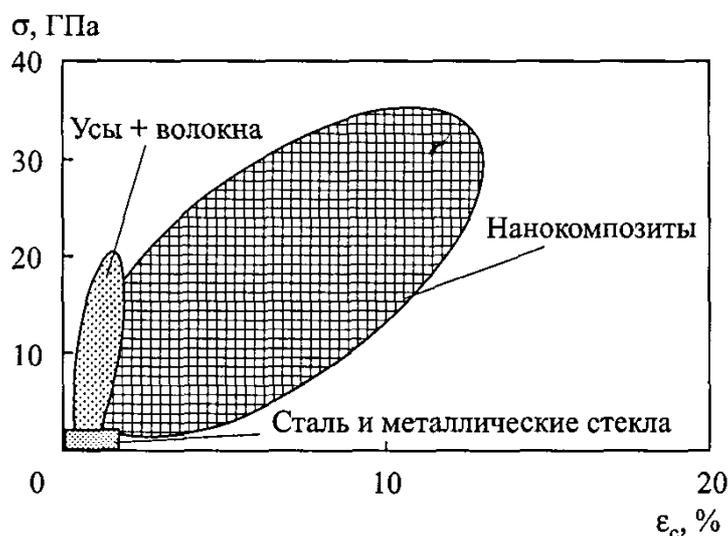


Рис. 5.1. Области перспективного развития современных материалов [1]

В настоящее время получены десятки нанокompозитов с высокими физико-механическими свойствами. *К. Нишихара* впервые классифицировал нанокompозиты исходя из геометрических размеров зерен матрицы и частиц второй фазы [2]. Описанные и разработанные до настоящего времени нанокompозиты представляют собой микро-нанокompозиты, а не нано-нанокompозиты, в которых матрица и различные включения имеют наноразмеры. Для нанокompозитов требуется новая классификация, в которой матрица является нанокристаллической, а вторая фаза может быть разной дисперсности и морфологии (рис. 5.2) [2].

Нанокompозиты заслуживают отдельного рассмотрения, так как существует огромное количество научных публикаций, монографий по их получению и изучению физико-механических и химических свойств. Более подробно некоторые физико-механические, теплофизические свойства нано-нанокompозитов, полученных в виде нанокристаллических покрытий, рассмотрены в разделе 8 «Структура и свойства наноструктурированных пленок, покрытий». В данном разделе кратко рассмотрены свойства

нанокompозитов, у которых матрица выполнена из полимера, а второй фазой являются различные наночастицы металлов.

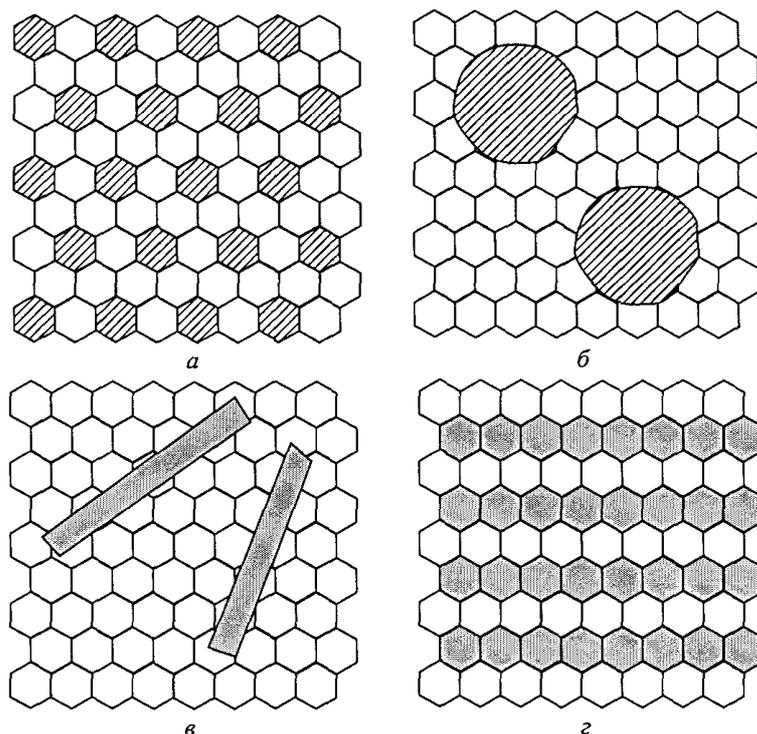


Рис. 5.2. Типы нанокompозитов [2, 3]: а – нано-нано; б – нано-микро; в – нано-наноусы; г – нано-нанослой

*Нанополимерные композиты.* Новым направлением в создании полимерных композиционных материалов является нанополимерное материаловедение. Свойства композиционных материалов не могут превосходить свойств отдельных его фаз или межфазных слоев. Для получения полимерных нанокompозитов в качестве второй фазы используют наночастицы, при этом необходимо учитывать размеры и топологию поверхности этих частиц (рис. 5.3).

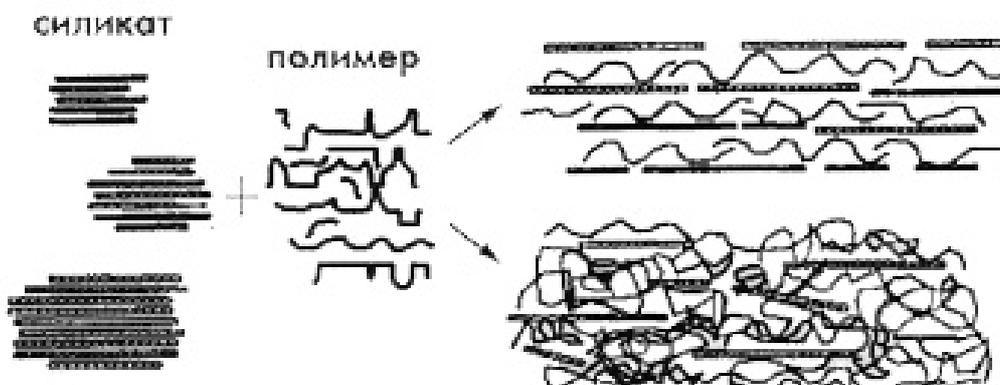


Рис. 5.3. Слоистые нанокompозиты на основе алюмоснлнката и полнмера с низким и высоким его содержанием [4, 5]

Наибольшие успехи в получении нанокompозитов были достигнуты при применении золь-гель технологии, в которой исходными компонентами служат алкоголяты некоторых химических элементов и органические олигомеры.

В качестве органического компонента используют многие соединения (полистирол, полиимид, полиамид, полибутадиен и полиметилметакрилат) и в зависимости от условий реакции и содержания компонентов получают материалы с разной надмолекулярной организацией.

Нанокompозиты на основе керамики и полимеров сочетают в себе качества составляющих компонентов: гибкость, упругость, перерабатываемость полимеров и характерные для стекол твердость, устойчивость к износу, высокий показатель светопреломления. Благодаря этому улучшаются многие свойства материалов по сравнению с исходными компонентами [6 – 9].

Слоистые нанокompозиты создают на основе керамики и полимеров с использованием природных неорганических структур, таких как монтмориллонит или вермикулит, которые встречаются, например, в глинах. Слой монтмориллонита толщиной  $\sim 1$  нм в ходе реакции ионного обмена насыщают мономерным предшественником с активной концевой группой, а затем проводят полимеризацию.

По сравнению с чистым полиимидом влапопроницаемость полиамидного нанокompозита, содержащего всего 2 мас. % силиката, снижается на 60 %, а коэффициент термического расширения – на 25 %. Основная проблема при создании слоистых нанокompозитов на основе керамик – обеспечить равномерное раскрытие слоистых структур и распределение мономера по материалу.

Известно, что металлические и полупроводниковые нанокластеры, являющиеся второй фазой полимерных нанокompозитов можно приготовить по-разному: испарением или распылением металлов, восстановлением их солей и другими способами. Например, кластеры серебра, золота или палладия размером 1 – 15 нм были диспергированы в пленку полистирола (или полиметилметакрилата) в ходе полимеризации жидкого мономера, в который предварительно осаждался металл из паров. Металлические кластеры при этом объединяются в агломераты разной величины – вплоть до нескольких десятков нанометров. Похожую структуру имеют композитные пленки, полученные одновременным осаждением паров металла и плазменной полимеризацией бензола или гексаметилдисилазана.

Нанокompозиты можно получать также совместным осаждением паров металла и активного предшественника (пара-циклофана) с последующей его полимеризацией. Молекулы п-циклофана, проходя через пиролизную зону  $\sim 600^\circ \text{C}$ , превращаются в активный интермедиат, который осаждается на холодной подложке вместе с атомами металла или молекулами полупроводника. Затем в реакции термической полимери-

зации или фотополимеризации образуется поли-*p*-ксилилен (или его производные), а в полимерной матрице возникают неорганические наночастицы или кластеры размером от 1 до 20 нм (в зависимости от химической структуры предшественника и условий полимеризации). Частицы в основном локализованы в аморфных областях полимера и организованы в сверхрешетку.

Такой способ позволяет получать тонкие пленки, содержащие атомы разных металлов и других веществ (например, фуллерен  $C_{60}$ ); легко варьировать концентрацию компонентов; создавать нанокомпозиты высокой чистоты. Полученные таким методом нанокомпозиты на основе разных металлов или полупроводников и поли-*p*-ксилилена обладают необычными фотофизическими, магнитными, каталитическими и сенсорными свойствами [12]. Так при низком содержании металла наночастицы не взаимодействуют между собой, поскольку разделены матрицей. В этом случае электросопротивление исследуемых пленок максимально  $\sim 10^{12}$  Ом. Если концентрацию металла увеличить, сопротивление образцов может снизиться до 100 Ом.

Нанокомпозиционные материалы получают также на основе блоксополимеров. Соединяясь, друг с другом, они образуют блок, или домен, многократно повторяющийся в полимерной цепочке.

Магнитные свойства полимерных нанокомпозитов, содержащих частицы железа ( $\sim 20$  нм), которые имеют оксидные поверхностные пленки, оказывали влияние на относительно высокое значение коэрцитивной силы (20800 А/м).

На рис. 5.4 представлена зависимость намагниченности от индукции магнитного поля для частиц Fe, покрытых полимером.

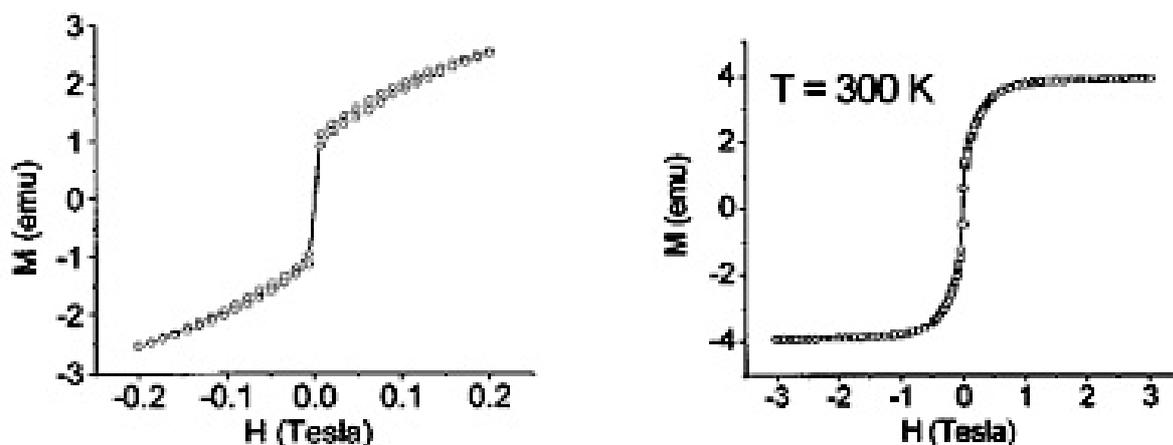


Рис. 5.4. Зависимость намагниченности от величины поля [10]

Обращает на себя внимание острое переключение около нулевой области поля. Такие зависимости наблюдаются только для частиц с покры-

тием. Полимерная матрица влияет на магнитное взаимодействие, анизотропию, при этом герметизируя отдельные наночастицы. Технология приготовления таких материалов включала введение пентакарбонила железа в мономер стирола и воздействие микроволновой плазменной системой. Средний размер частиц 15 – 20 нм.

Известно, что взаимодействие полимера с наночастицами осуществляется двумя принципиально различными способами – физическим или химическим. Нековалентное взаимодействие наночастиц с макромолекулой весьма слабо (порядка  $10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>). В случае хемосорбции эффективность такого взаимодействия определяется числом полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности независимо от формы макромолекул. При этом важно не только присутствие в полимере определенных функциональных групп, но и их интенсивное взаимодействие с поверхностными атомами наночастиц. В системах на основе нерастворимых полимеров процессы получения нанокompозитов существенно усложняются из-за диффузии восстанавливаемых ионов в полимерную матрицу [16 – 19].

В порах матрицы по методу противоточной диффузии локализуются наночастицы восстановленного металла, образующиеся через последовательные стадии: проникновение ионов металла и восстановителя в полимерную матрицу, диффузия реагентов в глубь матрицы и химической реакции. Размер генерируемых наночастиц зависит от условий взаимодействия и параметров пористой структуры полимера и в меньшей степени – от природы металла. Повышение содержания металла в полимере достигается преимущественно путем роста размеров частиц, а не их числа. При этом структура таких нанокompозитов, а также распределение металлического слоя вдоль поперечного сечения полимерной матрицы определяются шириной реакционной зоны, которая зависит от соотношений между коэффициентом диффузии  $D$  и константы скорости химической реакции  $k$ . При  $D \ll k$  скорость отложения металлических частиц лимитируется скоростью диффузии, при этом ширина реакционной зоны минимальна. При  $D \gg k$  реакционная зона распространяется на все поперечное сечение полимерной пленки. Регулируя соотношение между этими параметрами (вязкостью раствора, температурой, концентрацией реагентов и др.), можно получать нанокompозитные материалы с различными модельными схемами. В зависимости от природы полимерной матрицы при восстановлении ионов металлов могут образовываться нанокompозиты различного химического состава. Например, при восстановлении  $\text{Cu}^{2+}$  в набухающих матрицах (поливиниловый спирт, целлюлоза и др.) образуется оксид меди, в пористых (полиэтилен, политетрафторэтилен) – преимущественно медь.

Одним из способов формирования металлополимеров является высокоскоростное термическое разложение прекурсоров (чаще всего карбонилы металлов) в растворе расплава полимеров. В расплаве сохраняется

ближний порядок структуры исходного полимера, а имеющиеся в нем пустоты становятся доступными для локализации образующихся частиц. В первую очередь они внедряются в межсферолитные области полимерной матрицы, в пространство между ламелями и в центры сферолитов. При этом наблюдается сильное взаимодействие между наночастицами и полимерными цепями.

Наногетерогенными композиционными материалами являются и продукты, полученные восстановлением ионов металлов в нанопорах полимеров как в нанореакторах, например в ионообменных смолах. В них поры выполняют функции транспортных артерий для проникновения наноразмерных частиц или их прекурсоров в приповерхностный слой полимера.

По размерам они делятся на три типа: микропоры ( $r < 1,5$  нм), мезопоры, или переходные поры ( $r = 1,5 - 30$  нм) и макропоры ( $r = 30 - 6400$  нм). Поры могут быть замкнутые и сквозные.

Полимеры, как правило, содержат поры самых разных типов, размеров и формы. Схема формирования наночастиц в привитом слое показана на рис. 5.5.

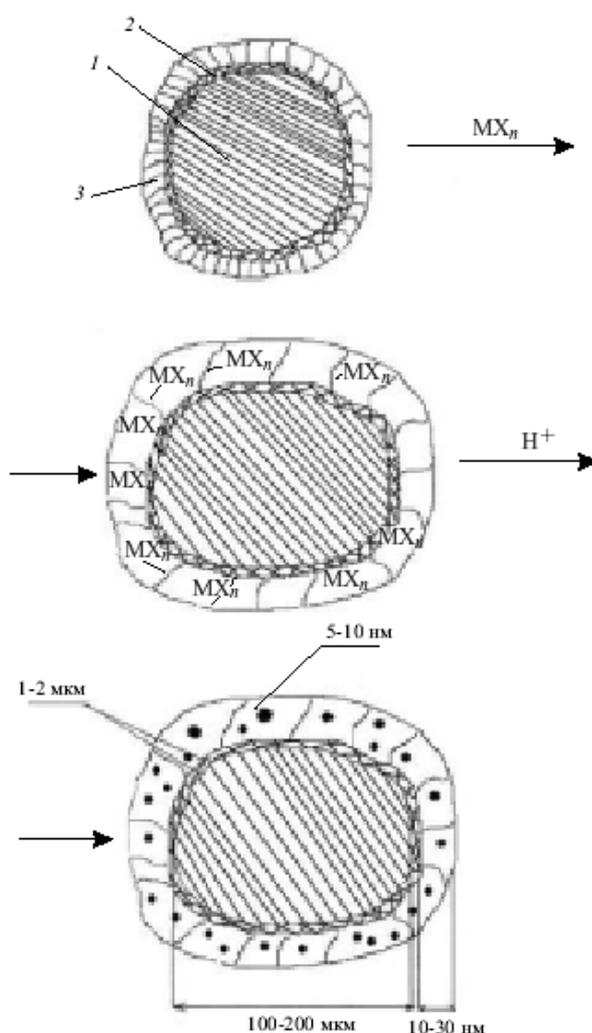


Рис. 5.5. Принципиальная схема формирования наночастиц в привитом слое: 1 – полиэтилен; 2 – промежуточный слой; 3 – привитая ПАК [13]

Метод Ленгмюра-Блоджетт, являясь аналогом молекулярно-лучевой эпитаксии, позволяет создавать двумерные и многослойные системы и сверхрешетки на базе органических и биологических молекул и их сочетания. С использованием этой техники можно создавать наноразмерные органические и биоорганические системы на твердых подложках. Например, с использованием вышеупомянутого метода Ленгмюра-Блоджетт были получены сверхтонкие (~1 нм) пленки из сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ, ТрФЭ), в которых впервые обнаружено явление двумерного сегнетоэлектричества (рис. 5.6).

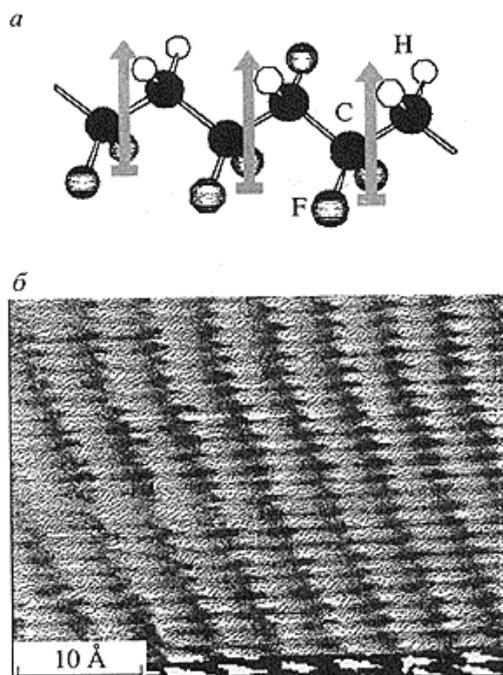


Рис. 5.6. Иллюстрация сегнетоэлектрического эффекта в ультратонких слоях сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ): а – структура полимерной молекулы; б – СТМ-изображение монослоя (ПВДФ, ТрФЭ) [15]

Синтез металлсодержащих полимеров на основе низкотемпературной твердофазной полимеризации *n*-ксилиленовых мономеров в присутствии различных металлов показывает, что мономеры, образующиеся при пиролизе соответствующих *n*-циклофановых соединений, отличаются высокой реакционной способностью в твердом состоянии даже при низких температурах. Проводимость полученных поли-*n*-ксилиленовых композитных пленок с наночастицами металлов существенно изменяется под влиянием различных химических соединений в окружающей атмосфере. В зависимости от природы и содержания металлических наночастиц проводимость пленок «откликается» на различные соединения. Такие пленки могут «работать» как селективные и чувствительные сенсоры на состояние окружающей среды. В полимерных композитных материалах наночастицы ферромагнитного материала являются ферромагнитными мономерами, изолированными в матрице немагнитного полимерного материала.

ла. Такие пленки с высоким содержанием наночастиц открывают новые перспективы для создания магнитных систем с высокой плотностью записи и хранения информации. Так, к примеру, в работе [15] описано влияние магнитного поля на проводимость полученных пленок с частично окисленными наночастицами железа, содержащими железное ядро, окруженное оболочкой оксидов железа.

В исследованном интервале  $U$  (от 0 до 50 В) изменение проводимости под действием магнитного поля очень мало на границах интервала и достигает максимального значения 34 % при  $U$  около 30 В. После выключения магнитного поля проводимость пленки быстро возвращается к исходному значению, так что эффект магнитного поля является обратимым. После полного окисления наночастиц эффект отрицательного магнитного сопротивления пленки исчезает. Это, по-видимому, обусловлено особенностями переноса электронов в магнитном поле.

Если, к примеру, взять двухфазную систему, состоящую из металлических наноразмерных частиц в непроводящей матрице, то свойства такой системы будут зависеть от объемной концентрации металлической фазы  $M$ . При  $M > M_c \approx 0,5$  в нанокompозите. При этом мы имеем распространяющийся на весь образец перколяционный металлический кластер – разветвленная «сетка», состоящая из контактирующих друг с другом металлических частиц. Проводимость такой системы носит металлический характер. При малой доле металлической фазы ( $M < M_c$ ) проводимость осуществляется путем туннелирования носителей заряда между отдельными частицами (гранулами) нанокompозита.

Интересны свойства нанокompозитов с гранулами из ферромагнитного металла. При  $M > M_c$  образец содержит «бесконечный» ферромагнитный кластер и его магнитные свойства близки к свойствам объемного металла с четко выраженной температурой Кюри. При достаточно малом размере гранул (не более  $\sim 10 - 100$  нм в зависимости от их материала) они являются однодоменными, а направление их магнитного момента определяется «игрой» между ориентирующим действием внешнего магнитного поля и стабилизирующим действием магнитной анизотропии – кристаллической или геометрической.

Вероятность межгранульных туннельных переходов зависит от взаимной ориентации магнитных моментов гранул, которой можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. Это приводит к эффекту так называемого «гигантского» магнитосопротивления, заключающегося в очень большом (по сравнению с обычными металлами) относительном изменении сопротивления таких нанокompозитов в магнитном поле, достигающем нескольких десятков процентов. С помощью температуры или магнитного поля можно эффективно (т.е. существенно и обратимо) изменять различные свойства нанокompозитов, что, в принципе, открывает возможности их практического применения. Так, к примеру, в [20] сообщалось о

разработке нового типа нанокompозитного материала, который представляет собой тонкодисперсный металлический порошок в связующем материале типа непроводящего эластомера. При этом указывается, что проводимость такого материала меняется на несколько порядков при различных деформациях (сжатии, кручении или растяжении). Это явление, связанное с физической природой туннельной проводимости нанокompозитов и имеющее очень серьезные перспективы практического применения.

Особый интерес представляет получение материалов с распределенными в неорганической матрице наночастицами или кластерами металлов, что связано не только с использованием их в катализе и электротехнике, но и с разработкой «стелс-технологий».

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое нанокompозиционный материал?
2. В чем заключается отличие металлического нанокompозита от полимерного?
3. Какие существуют типы нанокompозитов?
4. Как изменяются магнитные свойства полимерных композитов?
5. Приведите примеры формирования металлополимерных нанокompозитов.

### **Литература к разделу 5**

1. Veprek S., Argon A. S. Towards the understanding of the mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites // *J. Vac. Sci. and Technol.* – 2002. – Vol. 20, No. 2. – P. 650-664.
2. Niihara K., Nakahira A., Sekino T. Nanophase and Nanocomposite Materials // *Mater. Res. Soc. Symp. Vol. 286.* / Ed. By S. Komareneni, J. C. Parker, G. J. Thomas. – Pittsburgh. – 1993. – P. 405-411.
3. Рагуля А. В., Скороход В. В. Консолидированные наноструктурные материалы. – К.: Наукова думка, 2007. – 374 с.
4. Kelly P., Akelah F., Moet A. Reduction of residual stress in montmorillonite epoxy compounds // *J. Mat. Sci.* – 1994. – Vol. 28. – P. 2274-2280.
5. Чвалун С. Н. Полимерные нанокompозиты // *Природа.* – 2002. – № 7. – С. 2-12.
6. Kuntz J. D., Zhan G.-D., Mukherjee A. K. Nanocrystalline – matrix ceramic composites for improved fracture toughness // *MRS Bulletin.* – 2004. – No. 1. – P. 22-27.
7. Wilson J. L. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Polymer Nanocomposites with Embedded Iron Nanoparticles // *Journal of Applied Physics.* – 2004. – Vol. 95(3). – P. 1439-1443.
8. Долгошей В. Б. Теплофізичні властивості наноструктурованих полімерів: Автореферат дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – К.: Інститут хімії висо-

комолекулярних сполук НАН України. – 2002. – 18 с.

9. Tuominen M. et al. Functional Nanostructures Based On Polymeric Templates // NSF Partnership in Nanotechnology Conference. – 2001. – Jan. – P. 29-30.

10. Strikanth H. et al. Magnetic studies of polymer-coated Fe nanoparticles synthesized by microwave plasma polymerization // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79, № 21. – P. 45-51.

11. Biswas A. et al. Controlled Generation of Ni Nanoparticles in the Capping layers of Teflon AF by Vapour – Phase tandem Evaporation // Nano Letters. – 2003. – Vol. 3, No. 1. – P. 69-73.

12. Gerasimov G. N., Sochilin V. A., Chvalun S. N. et al. Cryochemical synthesis and structure of metal-containing polycylylens: system poly(chloropxylylene) Ag // Macromol Chem. Phys. – 1996. – Vol. 197. – P. 1387-1393.

13. Помогайло А. Д. Металлополимерные наноконпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLMI. – № 5. – С. 64-73.

14. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 22-29.

15. Ковальчук М. В. Органические наноматериалы, наноструктуры и нанодиагностика // Вестник Российской академии наук. – 2003. – Т. 73. – № 5. – С. 405-409.

16. Трахтенберг Л. И. и др. Наноконпозитные металлополимерные пленки, сенсорные, каталитические и электрофизические свойства // Вестник Московского университета. Серия химия. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 325-331.

17. Garsia M., Zhao Y. -W. Magnetoresistance in excess of 200 % in Ballistic Ni Nanocontacts at Room Temperature and 1000e // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 82 (14). – P. 2923-2926.

18. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. хим. журнал. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 50-56.

19. Дементьева О. В. и др. Новый подход к исследованию поверхностных слоев стеклообразных полимеров // Бутлеровские сообщения. – 2001. – № 4. – С. 1–5.

20. Лагутин А. С., Ожегин В. И. Сильные импульсные магнитные поля в физическом эксперименте. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.

21. Tarasov K. A., Isupov V. P., Bokhonov B. B. et al. Formation of nanosized metal particles of cobalt, nickel and copper in the matrix of layered double hydroxide // Journal of Matherial Sinthesis and Processing. – 2000. – Vol. 8, No. 1 – P. 21-27.

## РАЗДЕЛ 6

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

По технологии методы получения наноматериалов могут быть разделены на четыре группы: методы порошковой металлургии, методы контролируемой кристаллизации из аморфного состояния, методы интенсивной пластической деформации и тонкопленочные технологии.

Основные методы получения и особенности наноструктур приведены в таблице 6.1 [1 – 7].

Таблица 6.1

Основные методы получения наноматериалов  
и особенности их структуры

Технология	Способы	Материалы	Особенности структуры
Порошковая металлургия	Газофазное осаждение и компактирование. Прессование и спекания. Горячее прессование, ковка, экструзия	Металлические материалы, керамика, композиционные материалы, полимеры	Пористость. Неравновесные границы
Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	Кристаллизация аморфных сплавов. Консолидация аморфных порошков с последующей кристаллизацией	Аморфизирующие металлические материалы	Субнанопористость и призматические дислокационные петли
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование. Деформация кручением при высоких давлениях. Всесторонняя ковка. Фазовый наклеп и измельчение зерна	Металлы, сплавы	Внутренние напряжения. Неравновесные границы и стыки зерен
Тонкопленочная технология	Электролитическое осаждение. Химическое осаждение из газовой фазы. Физическое осаждение из газовой фазы. Золь-гель технология	Металлические материалы, керамика, композиционные материалы	2-D размерность. Столбчатые зерна. Пористость

## 6.1. Порошковая металлургия получения наноматериалов

Данную технологию получения наноматериалов можно условно подразделить на две группы – методы получения нанопорошков и методы компактирования из них материалов. Ряд методов, в зависимости от их вариантов, могут использоваться для получения нанопорошков и для формования объемных изделий. Можно выделить ряд особенностей, характерных для всех методов получения нанопорошков и отличающих их от методов получения обычных порошков:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц;
- малая скорость роста частиц;
- наибольший размер получаемых частиц не превышает 100 нм;
- узкий диапазон распределения частиц по размерам, стабильность получения частиц заданного размерного диапазона;
- воспроизводимость химического и фазового состава частиц;
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Общей особенностью наночастиц порошков, полученных любым методом, является их склонность к объединению в агрегаты и агломераты. В результате необходимо учитывать не только размеры отдельных наночастиц, но и размеры их объединений. Четкого терминологического различия между агрегатами и агломератами провести нельзя, однако считается, что в агрегатах связь между кристаллитами прочнее, а межкристаллитная пористость меньше. При последующем компактировании для достижения заданной пористости материала агрегатированные порошки требуют высоких температур и/или давления по сравнению с неагрегатированными.

Рассмотрим основные из используемых в настоящее время методов получения и компактирования нанопорошков.

*Технологии испарения и осаждения из паровой фазы.* Данные методы получения нанопорошков в настоящее время используются наиболее широко. Это связано с тем, что технологии испарения вещества с помощью различных высокоинтенсивных источников энергии и последующего осаждения его из паровой фазы легко контролируется, что и обеспечивают высокие требования по чистоте получаемого нанопорошка, особенно при использовании камер с контролируемой атмосферой. В последнем случае чаще всего используются вакуумные камеры или камеры, заполненные инертными газами – гелием, аргоном или ксеноном. При испарении металлов в вакууме или инертном газе атомы металла перешедшего в газовую фазу (пар) стремятся к объединению в частицы порядка нескольких нанометров, которые затем осаждаются на охлаждаемую подложку. Данная группа методов позволяет получать сложно легированные порошки, причем сплавы заданного состава можно получать как испарением пред-

варительно легированного материала, так и одновременным испарением отдельных компонентов. Размер частиц получаемых порошков, в зависимости от разновидности метода и технологических параметров, может составлять от 5 до 100 нм.

В зависимости от вида процесса испарения, можно выделить следующие разновидности методов.

*Термическое испарение.* При данном методе проводят нагрев испаряемого вещества в тигле. В настоящее время используются разные способы нагрева, как правило, с использованием высокоинтенсивных источников энергии: высокочастотный индукционный, электронно-лучевой, электродуговой, плазменный, лазерный. Принципиальная схема получения нанопорошка указанным методом показана на рис. 6.1.

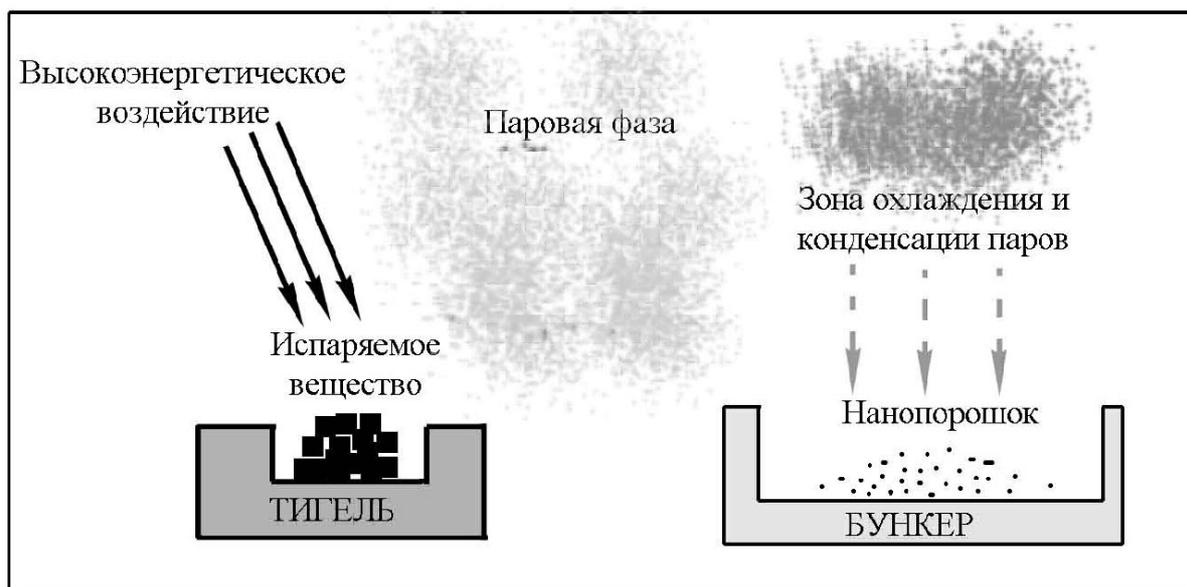


Рис. 6.1. Принципиальная схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы

Получаемые порошки имеют сферическую или ограниченную форму и могут быть как металлическими, так и представлять собой интерметаллиды или другие соединения. Термическим испарением массивных оксидов электронным пучком в инертной атмосфере можно получать порошки аморфных  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  и кристаллического  $Y_2O_3$ .

Преимуществом метода является получение чистых порошков с узким распределением частиц по размерам, а недостатком – низкая производительность процесса. Данный недостаток является временным и обусловлен не самой технологией процесса, а отсутствием крупных установок для производства нанопорошков в промышленных масштабах.

*Взрывное испарение.* Данный метод в настоящее время быстро развивается. Он основан на выделении очень большого количества энергии за малый промежуток времени. Для подвода необходимого количества энергии используются мощный импульс электрического тока, дуговой разряд

или импульс лазерного излучения. При этом материал испаряется и затем, за счет быстрого увеличения объема, охлаждается с конденсацией паров в частицы малого размера. В ряде случаев часть материала может не успеть испариться, при этом он расплавляется и взрывным образом разделяется на жидкие капли. Метод позволяет изготавливать порошки высокой чистоты сферической формы с размерами частиц до 5 – 10 нм, в том числе из металлов с высокой температурой плавления и большой химической активностью. Недостатками метода являются: значительный расход энергии и, как следствие, относительная дороговизна получаемых нанопорошков, а также трудность удаления частиц микронного диапазона размеров, которые возникают из капель расплава [8]. На рис. 6.2 приведена фотография нанопорошка NiO, полученного методом электровзрыва.

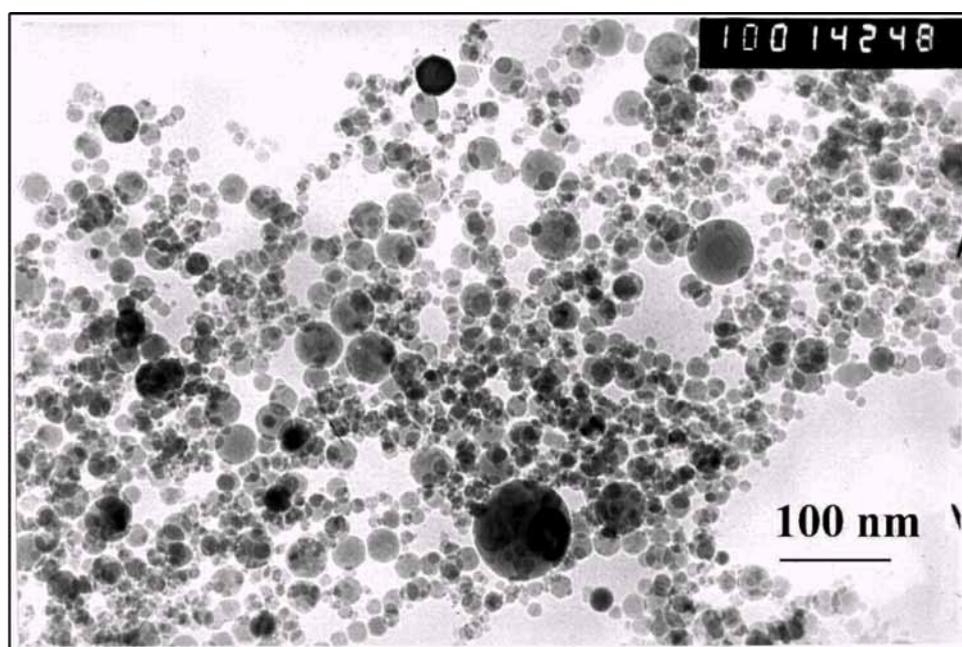


Рис. 6.2. Нанопорошок NiO, полученный методом электровзрыва [9]

*Левитационно-струйный метод.* При данном методе испарение металла проводится в потоке инертного газа, например из капли расплава, на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем. Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа показана на рис. 6.3. Размер получающихся частиц зависит от скорости потока газа. С увеличением скорости он может уменьшаться от 500 до 10 нм с одновременным уменьшением разброса частиц по размерам. Рассматриваемым методом получены, в частности, нанопорошки Mn и Sb. Последний порошок вследствие большой скорости закалки в струе газа является аморфным. Используется также вариант рассматриваемого метода, называемый методом *криогенного плавления*. Он заключается в том, что плавление проволоки проводят в жидкости с очень низкой температурой, например в жидком азоте [10].

*Плазмохимический метод.* В основу метода положено использование низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов (обычного, высокочастотного или сверхвысокочастотного разрядов) [11, 12]. В качестве исходного сырья используются металлы, галогениды или другие соединения. За счет достаточно высокой температуры плазмы (до 10000 К) и высоких скоростей взаимодействия обеспечивается переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов в виде нанопорошка с частицами правильной формы, имеющими размеры от 10 до 200 нм. Наиболее высокие температуры и мощность обеспечиваются при использовании установок с дуговыми плазмотронами, а наиболее чистые и однородные нанопорошки получают при использовании СВЧ плазмотронов. При использовании активных сред, содержащих углерод, азот, бор или кислород, плазмохимическим синтезом получают нанопорошки карбидов, нитридов, боридов и оксидов разных элементов, а также многокомпонентные соединения. Таким способом получают нанопорошки фуллеренов.

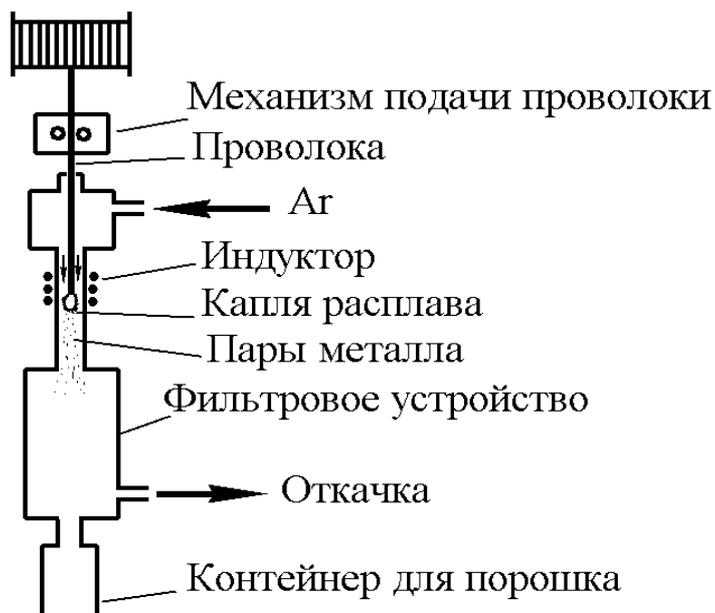


Рис. 6.3. Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа [4, 7]

*Химические методы.* Данная группа технологий основана на использовании химических реакций соединений металлов, находящихся в газовой фазе. При этом указанные соединения в определенной зоне реакционной камеры термически разлагаются с образованием твердого осадка в виде нанопорошка и газообразных веществ или вступают в химические реакции также с образованием порошка и газообразных веществ. В качестве исходного сырья могут использоваться галогениды (главным образом хлориды) металлов, алкильные соединения, карбониды, оксихлориды.

Размер получаемых частиц может регулироваться температурой и скоростью осаждения. По такой технологии получены нанопорошки кремния, бора, оксидов титана, циркония, алюминия, нитриды, карбиды и карбонитриды кремния, а также диборид титана с размером частиц 20...600 нм.

*Золь-гель процесс* был разработан специально для получения оксидной керамики. Процесс включает следующие стадии: приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом, конденсационная полимеризация, дальнейший гидролиз. В качестве продукта процесса получают оксидный полимер (гель). Его подвергают старению, промывке, сушке и термообработке. Недостатком метода является сложность аппаратного оформления, а достоинством – высокие чистота и однородность синтезированных соединений, а также возможность получения разнообразных нанопорошков.

*Компактирование* является технологическим процессом, в результате которого из порошка получают готовую деталь [13 - 19]. Процесс обычно проводят в две стадии: *прессование* и *спекание*. В ряде методов обеспечивается совмещение этих стадий в одну.

*Методы прессования.* Для прессования нанопорошков наиболее широкое распространение получила *технология одноосного прессования*. Используются такие ее методы, как: статическое (прессование в пресс-формах или штамповка), динамическое (магнитно-импульсное и взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование. Указанные виды прессования достаточно известны, повсеместно используются при формовке обычных порошков и достаточно широко освещены в литературе.

Для получения высокоплотных формовок используется прессование, при этом обеспечивается всестороннее сжатия материала. Эта технология получила название *изостатического прессования*. Существует несколько его вариантов: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое. При изостатическом прессовании порошка его помещают в эластичную или деформируемую оболочку. Получаемые формовки отличаются практически однородной плотностью (иногда во внутренних объемах формовки она несколько меньше) и не имеют выраженной анизотропии свойств. Недостатком является определенная сложность и дороговизна оборудования, а также сложность выдерживания точности размеров формовки.

*Спекание* формовок из нанопорошка ограничено невозможностью использования высоких температур. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению пористости, но с другой стороны стимулирует рост размера зерна. Эту проблему решают рядом методов активации, позволяющих добиваться получения низкой пористости изделий при более низких температурах спекания:

– применением высокоскоростного микроволнового нагрева (при увеличении скорости нагрева от 10 до 300 град/мин необходимая температура спекания нанопорошка  $\text{TiO}_2$  снижается от 1050 до 975° С);

- ступенчатым контролируемым спеканием;
- плазмоактивированным спеканием;
- проведением спекания в вакууме или восстановительных средах (для металлических порошков)

*Спекания под давлением.* Совмещение процессов формования и спекания или проведение спекания под давлением позволяет достигать больших значений плотности, в том числе и близких к теоретическому значению при использовании меньших температур нагрева.

Наиболее простой способ – *спекание при одноосном приложении давления*. Например, при проведении спекания нанопорошка железа под давлением прессования до 400 МПа температура спекания, при которой отсутствует пористость, снижается от 700 до 350° С, а размер зерна изделий уменьшается от 1,2 мкм до 80 нм. В случае применения нанопорошков на основе металлических частиц процесс проводят в вакууме или восстановительной атмосфере.

Более прогрессивным методом совмещения процессов формовки и спекания является *горячее изостатическое прессование*. Метод горячего изостатического прессования (ГИП) с использованием газостатов является универсальным и широко известен в практике порошковой металлургии. В современных установках могут быть достигнуты давления до 300 МПа и температуры до 2000° С.

Более дешевым вариантом, заменяющим ГИП, является так называемый *метод ненаправленного компактирования*. В этом процессе используется нагреваемая толстостенная цилиндрическая пресс-форма, которая после заполнения порошком подвергается одноосному сжатию под высоким давлением (до 900 МПа). При этом внешние стенки пресс-формы плотно прилегают к металлическому цилиндру соответствующих размеров, который препятствует деформации пресс-формы. В результате заполненный порошком внутренний объем, который имеет форму будущей детали, находится под квазиизостатическим давлением. Метод позволяет спрессовать металлический порошок почти до 100 % плотности всего за несколько минут.

*Метод высокотемпературной газовой экструзии* заключается в получении формовки гидростатическим методом при комнатной температуре, ее термической обработке в среде водорода при относительно низкой температуре и последующем экструдировании при повышенной температуре [4, 20]. Этот метод позволяет проводить компактирование порошков при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших температурах. Например, компакты, полученные этим методом из нанопорошка на основе частиц никеля, отличались высокими прочностными показателями при одновременных очень хороших показателях пластичности.

## 6.2. Получение аморфных материалов

Аморфные металлические сплавы (АМС) являются новым перспективным классом материалов [21 – 23]. Аморфное состояние сплава характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов упаковки. Такое состояние достигается сверхбыстрым охлаждением материала из газообразного, жидкого или ионизированного состояния. Существуют следующие методы получения аморфных сплавов.

*Закалка из жидкого состояния.* Одним из наиболее распространенных способов получения АМС является охлаждение расплава из жидкого состояния со скоростями порядка  $10^5 - 10^8$  К/с. Поэтому общей особенностью таких способов является создание условий для быстрого охлаждения расплава, которые предотвращали бы процесс кристаллизации. Практика показывает, что добиться предотвращения кристаллизации и зафиксировать стеклообразное состояние можно путем соприкосновения жидкого расплава с металлической холодной подложкой. Наиболее часто в практике используются два метода: в одном из них жидкий металл наносится на внешнюю цилиндрическую поверхность вращающегося диска (колеса), во втором расплав извлекается вращающимся диском.

На рис. 6.4 представлены принципиальные схемы устройств, реализующие эти два метода. Обод металлических дисков или цилиндров должен изготавливаться из материала, обладающего хорошей теплопроводностью. Обычно для этой цели применяются медь, бериллиевая бронза, латунь и др. Нагрев расплава осуществляется индукционным нагревательным устройством или печью сопротивления. Индукционное сопло изготавливается из плавящегося кварца или окиси алюминия. Метод (рис. 6.4а) позволяет получать фольгу в виде непрерывной ленты шириной от 1 до 200 мм и толщиной 20 – 60 мкм. В методе (рис. 6.4б) обод диска захватывает расплав, который затем затвердевает и самопроизвольно отделяется. При этом образуется тонкая проволока, профиль сечения которой определяется профилем заостренного края диска и глубиной погружения в расплав.

Существует несколько главных условий, выполнение которых позволяет получить ленту аморфных сплавов с помощью закалки из жидкого состояния при комнатной температуре и обычном давлении окружающей атмосферы.

1. Объемная скорость течения расплава  $V_T$  через отверстие на поверхность вращающегося диска должна быть постоянной в течение всего времени формирования ленты.

2. Течение расплавленной струи должно быть стабильным и защищено от воздействия мелких частиц пыли и неконтролируемых потоков воздуха.

3. Образующая поверхность должна быть полированной и иметь хо-

роший тепловой и механический контакт с расплавленной струей.

Кроме этого, на качество, а также ширину получаемой аморфной ленты большое влияние оказывает газовая среда, в которой происходит формирование фольги из расплава. Относительно узкая (до 1 мм) лента может быть получена при обычных давлениях окружающей газовой среды. При получении более широкой ленты в этих же условиях часто готовая лента имеет зазубренные края, неравномерность по толщине, шероховатость и сквозные отверстия.

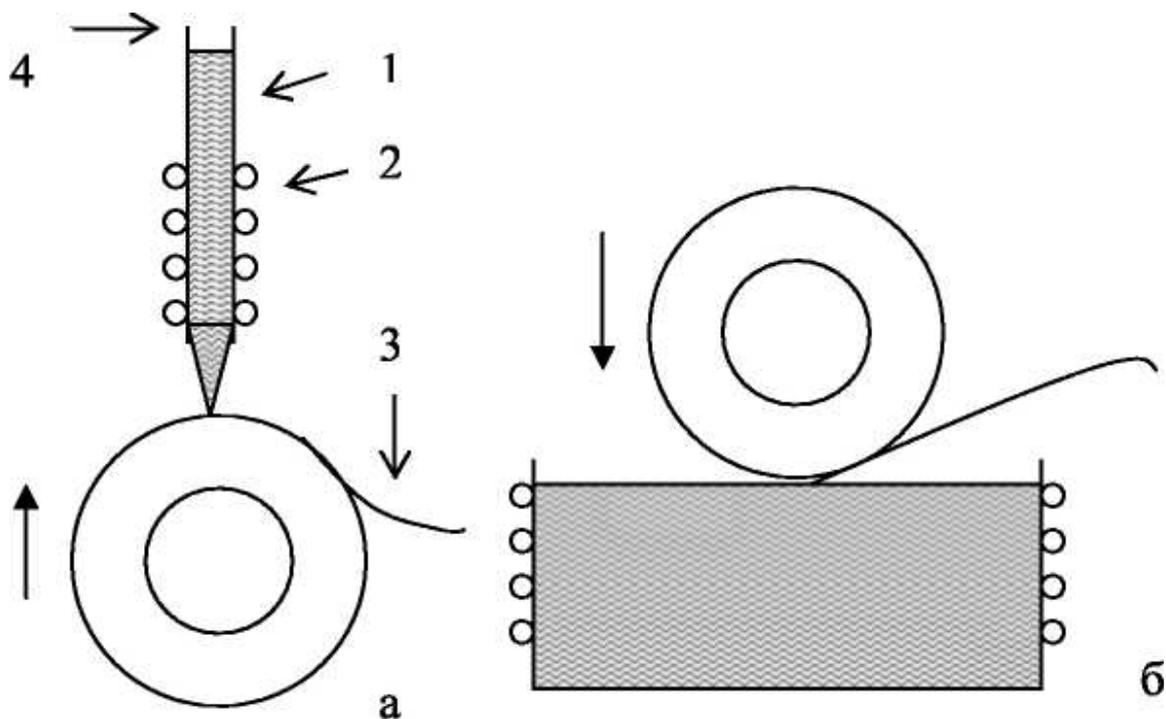


Рис. 6.4. Схемы устройств для получения АМС путем закалки из жидкого состояния: 1 – расплав; 2 – нагревательное устройство; 3 – лента АМС; 4 – кварцевая трубка [23]

Как показывает практика, большую роль в качестве изготовленных лент АМС играет граничный слой на поверхности вращающегося диска. Скорость движения молекул газа вблизи поверхности диска, благодаря наличию сил трения, может быть та же самая, что и скорость диска. Поэтому такая характеристика течения газа (или жидкости) как число Рейнольдса  $Re$ , оказывает большое влияние на качество получаемой ленты. Ровные края и гладкая поверхность ленты образуются в том случае, если число Рейнольдса для газового граничного слоя меньше некоторой критической величины  $Re_k < 2000$ . При значениях  $Re > 2000$  возникает турбулентность, рассеяние кинетической энергии приводит к образованию ленты с зазубренными краями и неровной поверхностью. Конечно, влияния турбулентности можно полностью избежать, если процесс получения ленты проводить в вакууме с остаточным давлением не выше  $10^{-2}$  Па. Возможно, в этом случае несколько ухудшаются условия

быстрого охлаждения, однако получение АМС в вакууме является более предпочтительным технологическим процессом, поскольку позволяет формировать материал лучшего качества, что должно обеспечить широкое применение аморфных металлических материалов в промышленности. Тигель с соплом, через которое вытекает расплав, являются важными деталями при получении аморфных лент. Обычно их изготавливают из кварца или окиси алюминия. Диаметр отверстия сопла может меняться от 0,4 до 2 мм. Конец отверстия сопла располагается на достаточно близком расстоянии от поверхности вращающегося диска. Вообще отмечено, что чем ближе к поверхности барабана или диска расположено отверстие сопла, тем меньше турбулентность вытекающей струи.

Несколько слов об обработке поверхности охлаждающих дисков. Поверхность медных дисков имеет низкую твердость, и перед каждым получением ленты её нужно полировать и очищать. С целью увеличения твердости поверхность дисков можно хромировать. Опыты показали, что диаметр охлаждающих дисков или барабанов должен быть больше или около 200 мм. При этом достигается большая линейная скорость при меньших оборотах, тем самым уменьшается вибрация диска при работе.

Кратко рассмотрим еще несколько способов получения АМС.

*Осаждение на охлаждаемые подложки при ионно-плазменном и термическом напылении.* Этот метод дает возможность создания аморфных структур сложного состава толщиной до 1 см на подложках, охлаждаемых вплоть до температуры жидкого азота. Данная методика позволяет создать материалы разного состава, так как распыление можно производить не только из сплавов, приготовленных обычным металлургическим путем, но и из специального вида мишеней. Следует также отметить что, используя ионно-плазменное напыление, можно получить в массивном аморфном состоянии также и те вещества, которые невозможно получить методом закалки из жидкого состояния.

*Получение аморфизированных металлических слоев с помощью лазерной обработки.* Процесс получения аморфной структуры осуществляется путем взаимодействия вещества за короткий период времени с лазерным излучением с высокой плотностью энергии. Основная часть энергии лазерного излучения ( $\sim 10^3 - 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>, в зависимости от материала) расходуется на быстрое расплавление поверхностного слоя вещества. Вследствие кратковременности процесса основная масса материала остается ненагретой. Сохранение холодной поверхности на границе контакта с тонким слоем расплава приводит к охлаждению со скоростями  $10^5 - 10^8$  К/с. При «быстром» расплавлении возникает весьма однородная жидкость, которая после затвердевания превращается в «стекло» с необычными физическими свойствами. Процесс образования на поверхно-

сти металлических материалов подобной структуры получил название «лазерного стеклования».

*Распыление электрическим полем.* Если между поверхностью жидкого расплава и какой-либо поверхностью создать достаточно сильное электрическое поле, то на поверхности расплава возникает острый выступ, который может испускать как поток ионов атомов расплава, так и капли размером от 0,1 до 20 мкм, которые быстро охлаждаются с образованием АМС. Этот метод можно использовать для создания аморфных покрытий и порошков.

*Ионная имплантация.* Аморфная структура создается путем внедрения ионов с высокой энергией в поверхностный слой металлического сплава. Способ хорош для создания коррозионностойких и упрочненных поверхностей. Основной недостаток – малая толщина аморфизированного слоя, который обычно не превышает 1 – 2 мкм.

*Аморфизация электроискровым разрядом.* Суть этого метода заключается в том, что поток энергии, сконцентрированный в канале искрового разряда, за короткий промежуток времени ( $\sim 10^{-3}$  с) выделяется и расплавляет поверхностные участки материала на глубину до 3 – 5 мкм.

Известно, что аморфное состояние сплавов является метастабильным, поэтому после аморфизации часто проводят отжиг, в процессе которого частично происходит переход к более стабильному состоянию. Однако метастабильность остается, и при нагреве до  $(0,4 - 0,65) T_{пл}$  материал переходит в кристаллическое состояние. В связи с этим наряду с аморфным состоянием большой интерес стал проявляться и к нанокристаллическому состоянию аморфизирующихся сплавов.

Для ряда объемно-аморфизирующихся сплавов, например для сплавов на основе железа, возможно получение нанокристаллической или аморфно-нанокристаллической структуры непосредственно при закалке расплава со скоростью охлаждения немного ниже критической скорости образования аморфного состояния. Однако для большинства сплавов при таком подходе получается неоднородная, нестабильная структура.

В качестве перспективы можно рассматривать получение нанокристаллической структуры путем инициации процессов кристаллизации при деформировании аморфного материала.

### **6.3. Методы с использованием интенсивной пластической деформации**

Эта группа методов получения наноструктурных материалов основана на проведении пластической деформации с большими степенями деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах. В таких условиях деформирования происходит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до нанораз-

мерного диапазона. При разработке этих методов существует ряд требований: преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен (именно в этом случае наблюдаются качественные изменения свойств материалов), необходимость обеспечения стабильности свойств материала за счет однородного формирования наноструктур по всему объему материала, отсутствие механических повреждений и трещин, несмотря на интенсивное пластическое деформирование материала. Эта группа методов позволяет получать объемные безпористые металлические наноматериалы. Однако следует отметить, что диапазон размеров зерен материалов, получаемых рассматриваемыми методами, как правило, составляет все же более 100 нм. Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, отличается сильной неравновесностью из-за малой плотности свободных дислокаций и преимущественно большеугловом характере границ зерен. Поэтому для обработанных изделий применяют дополнительную термообработку или дополнительное пластическое деформирование при повышенных температурах и большой степени деформации. В настоящее время наибольшее распространение получили следующие методы.

*Метод кручения при высоком давлении* основан на принципе наковален Бриджмена, в которых образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа (рис. 6.5а). Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Образец имеет геометрическую форму в виде диска диаметром 10 – 20 мм и толщиной 0,2 – 0,5 мм, что обеспечивает условия гидростатического сжатия для основного объема материала и выполнение условия неразрушения образца.

Структура материала начинает измельчаться уже после деформации на пол-оборота образца. Образование ультрамелкозернистой структуры достигается после деформации в несколько оборотов образца. Средний размер зерен может достигать 100 – 200 нм и определяется условиями деформации – давлением, температурой, скоростью деформации и видом обрабатываемого материала.

*Метод равноканального углового прессования* (рис. 6.5б) обеспечивает получение более крупных размеров деталей с диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм. Этот метод также основан на использовании деформации сдвигом. Для этого заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями. Температура процесса в зависимости от обрабатываемого материала выбирается комнатной или слегка повышенной.

Важной проблемой является сохранение целостности получаемых образцов для малопластичных и труднодеформируемых материалов. Метод позволяет формировать ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен в диапазоне от 200 до 500 нм [4].

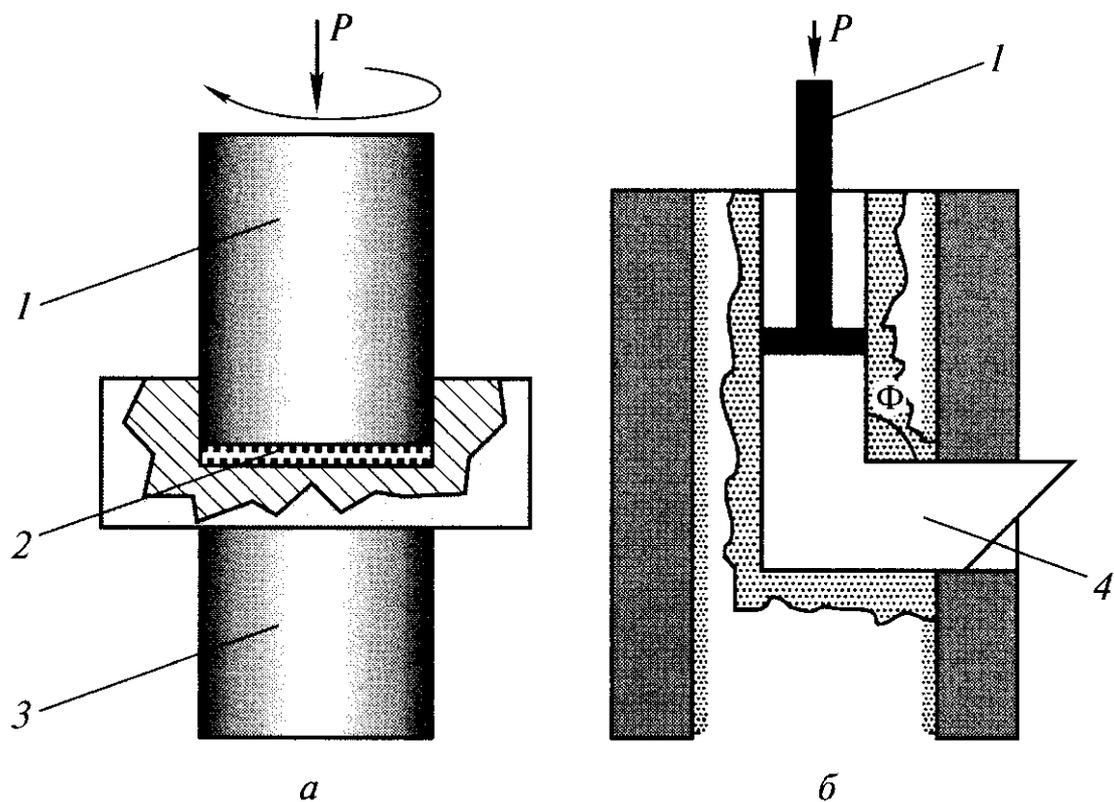


Рис. 6.5. Схема методов интенсивной пластической деформации:  
 а – метод кручения при высоком давлении;  
 б – метод равноканального углового прессования [4, 24]

Разрабатываются также другие методы интенсивной пластической деформации, например, всесторонняя ковка и специальная прокатка.

#### 6.4. Тонкопленочные технологии модификации поверхности

Обработка поверхности материалов к настоящему времени представляет собой одну из наиболее развивающихся областей науки о материалах. Методы, связанные с созданием на поверхности материалов, особенно металлических, модифицированных слоев, достаточно изучены, отработаны и широко применяются на практике [5, 30 – 36]. Многие из таких методов или их усовершенствованных вариантов могут рассматриваться как методы нанотехнологии, так как позволяют создавать наноразмерные и/или наноструктурные слои на поверхности материалов, композиционные материалы с наноконпонентами, а в ряде случаев и наноматериалы в виде нано- и микроизделий.

Данные методы можно условно подразделить на две большие группы: технологии, основанные на физических процессах, и технологии, основанные на химических процессах. Среди всех наноориентированных технологий обработки поверхности на сегодняшний день наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий

(т.н. PVD и CVD технологии) [25 – 31]. Полученные такими способами слои отличаются высокой адгезией, а температурное воздействие на материал, как правило, минимальное. Анализ литературных данных, проведенный в работе [31], показал, что размер кристаллитов в пленках, полученных по технологиям вакуумного нанесения, может достигать 1 – 3 нм.

Рассмотрим подробно некоторые основные варианты реализации на-ноориентированных технологий обработки поверхности.

#### **6.4.1. Методы физического осаждения из паровой фазы (PVD)**

Данная группа методов часто обозначается английской аббревиатурой PVD (Physical Vapour Deposition). Эта группа методов объединена общей схемой нанесения покрытия и использованием вакуума. Сначала материал для покрытия переводится из конденсированного состояния в состояние пара, затем проводится его транспортировка к подложке (материалу на который наносится покрытие), где происходит осаждение материала покрытия из паровой фазы и формирование покрытия. Использование вакуума облегчает перевод материала в паровую фазу.

Применение PVD методов для получения пленок, покрытий, позволяет: получать очень равномерные поверхностные слои толщиной от  $< 1$  нм до 200 мкм с очень хорошей воспроизводимостью свойств; покрывать поверхности (магнетронный метод) практически неограниченной длины; осуществлять селективное нанесение на выбранные участки; получать многослойные покрытия со слоями разной толщины и из разных материалов; формировать состав, структуру и свойства слоев путем варьирования технологических параметров нанесения; минимально загрязнять окружающую среду. К недостаткам этой группы методов можно отнести: сложность и большую стоимость технологического и контрольного оборудования; необходимость очень высокой квалификации обслуживающего персонала; сравнительно низкую производительность, сложность разработки технологического режима для конкретного случая получения покрытия, особенно для получения покрытий из соединений при выдерживании большой точности химического состава; необходимость специальной подготовки покрываемых поверхностей.

*Термическое испарение.* Метод термического испарения основан в нагреве исходных материалов с помощью какого-либо источника энергии (резистивный нагрев, электронный луч, электрический разряд и т.п.) до температуры испарения, а также испарении и конденсации паров на поверхности твердого тела в виде тонких пленок и покрытий [27].

В результате испарения или сублимации вещество переходит в паровую фазу. Пар, находящийся в термодинамическом равновесии с жидкостью или твердым телом, называется насыщенным. Испарение обусловлено тем, что кинетическая энергия молекул или атомов в поверхностном

слое твердого тела или жидкости настолько превышает среднюю их энергию в объеме при данной температуре, что они отрываются и распространяются в свободное пространство. Энергия атомов определяется температурой испарителя и составляет  $0,1 - 0,3$  эВ.

Движущей силой переноса частиц является различие давлений насыщенных паров над поверхностью испарения и вблизи поверхности конденсации. С повышением температуры нагрева испарение интенсифицируется. Зависимость давления насыщенных паров от температуры однокомпонентной системы выражается уравнением Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T(V_n - V_{ж})}, \quad (6.1)$$

где  $dP$  – изменение равновесного давления пара вследствие малого изменения температуры  $dT$ ;  $\Delta H_{исп.}$  – теплота испарения вещества;  $V_n$ ,  $V_{ж}$  – молярные объемы соответственно пара и жидкости.

Предполагая, что  $V_n \gg V_{ж}$ , и, допуская, что пар подчиняется законам идеального газа, т.е.  $V_n P = RT$ , уравнение (6.1) после соответствующих преобразований будет иметь вид:

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{исп.}}{RT} + const, \quad (6.2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (6.2) справедливо в узком интервале температур, так как не учитывает зависимости теплоты испарения от температуры. С учетом изменения теплофизических характеристик в физических справочниках приводится уравнение, позволяющее получить более точные значения давления для широкого интервала температур.

Однако при одной и той же температуре различные металлы характеризуются различными значениями давления насыщенного пара, что значительно ограничивает применение метода термического испарения при получении покрытий из сплавов. Разработаны технологические приемы, обеспечивающие получение покрытий стехиометрического состава путем изменения исходного состава с целью компенсации разницы в упругостях пара, испарение дозированных количеств вещества, взрывообразное испарение и испарение из нескольких тиглей. Упругость паров практически не зависит от давления окружающего газа. Оно определяет диффузию пара из пограничного слоя над испарителем и, соответственно, скорость испарения. При малых давлениях в камере ( $P \leq 10^{-2}$  Па), когда средняя длина свободного пробега молекул превышает ее характерные размеры, влиянием остаточного газа можно пренебречь и тогда, согласно кинетической теории газов и уравнению Герца-Кнудсена, скорость испарения по массе будет определяться с помощью уравнения Ленгмюра:

$$W = 7,78 \frac{MP}{2T}, \quad (6.3)$$

где  $W$  – скорость испарения,  $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $M$  – молярная масса вещества,  $\text{г}/\text{моль}$ ;  $T$  – температура испарения,  $\text{К}$ ;  $P$  – давление насыщенных паров.

Давление остаточных газов в рабочем пространстве оказывает значительное влияние на характер распределения потоков атомов. Столкновение с молекулами газа изменяет их начальную энергию и траекторию. При молекулярном течении газа, когда столкновение между самими молекулами и атомами исключается, распределение испаренных атомов описывается законами Ламберта-Кнудсена. Согласно первому закону, интенсивность потока пара в направлении  $\varphi$ , угла между нормалью к поверхности испарения и направлением испаренных атомов, пропорциональна косинусу этого угла. Преимущественное испарение происходит в направлениях, близких к нормали к испаряемой поверхности, т.е. там, где  $\cos\varphi$  имеет наибольшую величину. Неравномерность распределения потока пара обуславливает, в свою очередь, неравномерность покрытия по толщине. Количество осаждаемого вещества обратно пропорционально квадрату расстояния от испарителя до поверхности напыления (второй закон). Расширение зон осаждения равномерных по толщине покрытий на практике достигается увеличением расстояния испаритель – подложка, применением большей поверхности испарителя и разработкой специальной внутрикамерной оснастки, обеспечивающей перемещение и вращение детали в процессе напыления [33]. В зависимости от температуры испарения материал нагревают резистивным способом, воздействием высокочастотного электромагнитного поля, бомбардировкой ускоренными электронами, лучом лазера и с помощью электрического разряда.

Большинство из указанных методов рассчитано на испарение металлических материалов. Нагрев в тигле и использование лазерного излучения позволяют испарять широкую гамму материалов. При этом первый метод может использоваться для испарения материалов с относительно невысокой температурой испарения, которая определяется температурной и химической стойкостью материала тигля. Так, тигли из графита обеспечивают температуру процесса до  $1400^\circ\text{C}$ , из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – до  $1600^\circ\text{C}$ , из  $\text{BN} + \text{TiB}_2$  – до  $1750^\circ\text{C}$ , из фольги  $\text{Mo}$  и  $\text{Ta}$  с защитным покрытием – до  $1850^\circ\text{C}$ , из  $\text{ThO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  – до  $2100^\circ\text{C}$  [32]. Важным условием выбора материала для тигля является отсутствие химического взаимодействия между ним и испаряемым веществом при высоких температурах.

Для улучшения условий испарения и преодоления ряда других недостатков испарения из тиглей используется электронно-лучевое испарение [41 – 43]. В этом случае электропроводящий испаряемый материал помещают в водоохлаждаемый тигель, а затем нагревают электронным лучом при ускоряющем напряжении луча 2 – 10 кВ и тока порядка 0,1 А.

Недостатком электронно-лучевого испарения, как и испарения из тиглей, является сложность испарения материала, состоящего из компонент с разными упругостями паров при одной и той же температуре, что вызывает проблематичность получения покрытия с заданным химическим составом.

Использование лазерного излучения (импульсного или непрерывного) позволяет избежать большинства температурных и химических ограничений и устраняет потребность в тиглях. Практически мгновенное испарение вещества позволяет сохранить соотношение химических компонентов в осаждаемой пленке такими, как и испаряемый материал. До недавнего времени применение лазерного излучения в этих целях сдерживалось высокой стоимостью мощных импульсных и непрерывных лазеров и сложностью юстировки оптических систем для транспортировки, фокусировки и наведения лазерных лучей.

Использование вакуума приводит к тому, что в ряде случаев температура, при которой достигается интенсивная скорость испарения, обеспечивающая желаемую производительность процесса, получается ниже температуры плавления испаряемого вещества. Для оценки рабочих температур нагрева обычно используют температуру, обеспечивающую значение установившегося давления паров испаряемого материала не ниже 1 Па ( $10^{-2}$  мм рт. ст.) [35]. Для большинства материалов рабочие температуры испарения находятся в пределах 1100...2600° С. Скорость осаждения покрытий может составлять от нескольких ангстрем до нескольких микрон в секунду (например, для W – до 5 мкм/с, для Al – до 40 мкм/с) [30, 35]. Для улучшения адгезии или для создания определенной структуры осаждающегося покрытия в ряде случаев применяется подогрев подложки. Для создания покрытия из сплавов и соединений, как правило, проводят испарение каждой компоненты из отдельного источника. Это связано с тем, что при испарении сложного вещества его компоненты могут иметь сильно различающиеся значения давления паров. В этом случае состав паровой фазы, а, следовательно, и состав покрытия будет отличаться от состава испаряемого вещества. Кроме того, испарение соединений часто сопровождается процессами диссоциации и/или ассоциации, что также препятствует получению заданного состава покрытия. Непосредственное испарение соединения используется только в случае одинаковой летучести компонентов и перехода вещества в паровую фазу в виде неразложившихся молекул.

К достоинствам метода термического испарения относится относительная простота оборудования и контроля процесса, а к недостаткам – низкая адгезия покрытия вследствие малой энергии осаждающихся на подложку атомов или молекул и высокая чувствительность к наличию на поверхности подложки посторонних пленок и загрязнений. Влияние этих недостатков можно несколько снизить за счет использования специальных методов подготовки поверхности (ультразвуковая очистка поверхности,

химическая или электрохимическая очистка и/или травление, ионное травление).

Метод термического испарения достаточно широко используется при производстве жестких магнитных дисков для компьютеров [5]. Подложкой служит алюминиевый диск с высотой микронеровностей на поверхности менее 20 нм с нанесенным аморфным никель-фосфорным подслоем толщиной порядка 20 мкм (для улучшения адгезии и компенсации различий коэффициентов термического расширения подложки и покрытия). Сначала напыляется промежуточный металлический слой, например Ni – Fe, толщиной 500 – 1000 нм, а уже затем основной слой из магнитного материала, например сплава на основе Co или Co – Cr, толщиной 100 – 500 нм. Поверх всего покрытия наносится износостойкий защитный углеродный слой толщиной 30 – 50 нм.

Термическое напыление используют при производстве CD-дисков. На диск из пластмассы наносят алюминиевые покрытия толщиной ~ 300 – 500 нм. В обоих случаях для обеспечения высокой чистоты материалов давление в вакуумной камере составляет не менее  $10^{-5}$  Па.

Рассматриваемым методом получают материалы для электронно-оптической техники, для создания регулярных наноструктур, в том числе двумерных фотонных кристаллов, как фуллереновые и композитные фуллереноосновные пленки [33, 34].

В самые последние годы активно ведутся прикладные исследования по получению тонких покрытий и слоистых композитов на их основе с использованием для испарения материалов излучения импульсного лазера с очень коротким временем импульса (вплоть до фемтосекундного диапазона). Такой метод в литературе часто обозначают как PLD (Pulsed Laser Deposition). К примеру, так получают пленки  $Y_2O_3 - ZrO_2$  на кремнии для электроники [35], слоистые композиты, состоящие из покрытия Sm – Fe толщиной 20 нм, подслоя Ta толщиной 100 нм и кремниевой подложки [36], магнитные пленки Ni со средним размером кристаллитов 40 нм [37].

*Катодное распыление.* Принципиальная схема установки приведена на рис. 6.6.

Метод осуществляется следующим образом. Вакуумный объем, содержащий анод и катод, откачивают до давления  $10^{-4}$  Па, после чего производят напуск инертного газа (обычно это Ar при давлении 1 – 10 Па). Для зажигания тлеющего разряда между катодом и анодом подается высокое напряжение 1 – 10 кВ. Положительные ионы инертного газа, источником которых является плазма тлеющего разряда, ускоряются в электрическом поле и бомбардируют катод, вызывая его распыление. Распыленные атомы попадают на подложку и оседают в виде тонкой пленки. Катодное распыление используют в основном для получения слоев из металлических материалов.

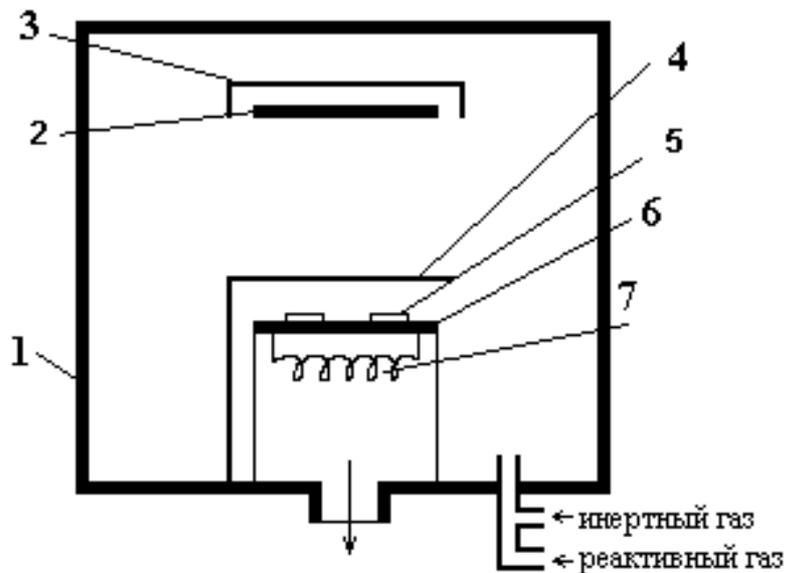


Рис. 6.6. Схема установки для нанесения покрытий катодным распылением: 1 – камера; 2 – катод; 3 – заземленный экран; 4 – заслонка; 5 – подложка; 6 – заземленный анод; 7 – резистивный нагреватель подложки [38]

*Магнетронное распыление.* Схема установки приведена на рис. 6.7.

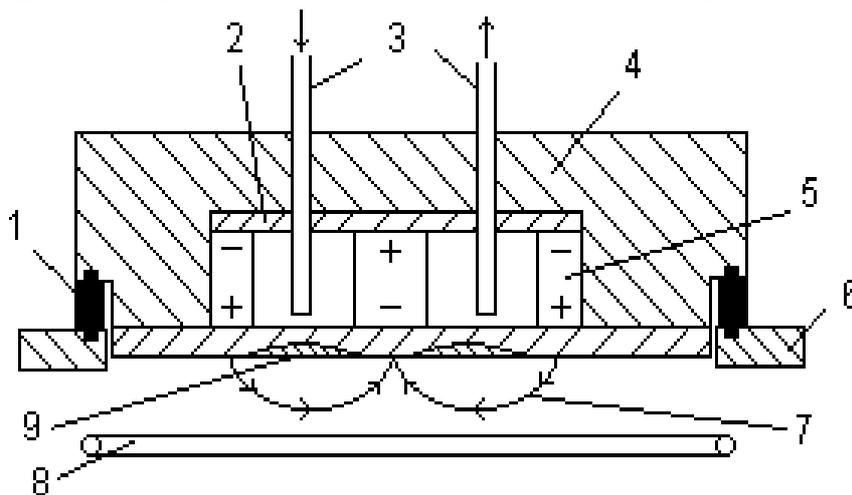


Рис. 6.7. Схема магнетронной системы ионного распыления с плоским катодом: 1 – изолятор; 2 – магнитопровод; 3 – система водоохлаждения; 4 – корпус катодного узла; 5 – постоянный магнит; 6 – стенка вакуумной камеры; 7 – силовые линии магнитного поля; 8 – кольцевой водоохлаждаемый анод; 9 – зона эрозии распыляемого катода [31]

Основными элементами являются плоский катод, изготовленный из напыляемого материала, анод, устанавливаемый по периметру катода, магнитная система (обычно на основе постоянных магнитов) и система водоохлаждения. Силовые линии магнитного поля, замыкаясь между полюсами, пересекаются с линиями электрического поля. Принцип действия установки основан на торможении электронов в скрещенных электрических и магнитных полях. Известно, что на заряд, движущийся в электромагнитном поле, действует сила Лоренца, направление которой, по прави-

ду сложения сил, зависит от направления ее составляющих. При этом часть силы Лоренца, обусловленная действием магнитного поля, не совершает работы, а лишь искривляет траекторию движения частицы, заставляя ее двигаться по окружности в плоскости, перпендикулярной  $E$  и  $B$ . Таким образом, в магнетронных устройствах при одновременном действии электрических и магнитных полей изменяется траектория движения электрона. Электроны, эмитированные катодом и образующиеся в результате ионизации, под действием замкнутого магнитного поля локализуются непосредственно над поверхностью распыляемого материала. Они как бы попадают в ловушку, образуемую, с одной стороны, действием магнитного поля, заставляющего двигаться электроны по циклоидальной траектории вблизи поверхности, с другой – отталкиванием их электрическим полем катода по направлению к аноду. Вероятность и количество столкновения электронов с молекулами аргона и их ионизация резко возрастают. Из-за неоднородности действия электрических и магнитных полей в прикатодной зоне интенсивность ионизации в различных участках различна. Максимальное значение наблюдается в области, где линии индукции магнитного поля перпендикулярны вектору напряженности электрического поля, минимальное – где их направление совпадает. Локализация плазмы в прикатодном пространстве позволила получить большую плотность ионного тока при меньших рабочих давлениях, и, соответственно, обеспечить высокие скорости распыления.

Магнетронные устройства относятся к низковольтным системам ионного распыления. Напряжение источника питания постоянного тока не превышает 1000 – 1500 В. При подаче отрицательного потенциала на катод между электродами возбуждается аномальный тлеющий разряд в среде аргона. Наличие магнитной ловушки обеспечивает при одних и тех же давлениях газа возникновение разряда при более низких напряжениях по сравнению с диодными системами. Напряжение разряда составляет 300 – 700 В. Магнетрон может работать в диапазонах давления рабочего газа от  $10^{-2}$  до 1 Па и выше. Давление газа и индукция магнитного поля оказывают значительные влияния на характеристики разряда. Понижение давления обуславливает повышение рабочих напряжений. В то же время для каждой магнетронной системы существует некоторый интервал значений, обычно  $10^{-1}$  – 1 Па, в котором колебание давления не оказывает существенного влияния на изменение параметров разряда. Воздействие магнитного поля аналогично действию газовой среды. Поэтому низкие рабочие давления в магнетронах обеспечивают увеличение индукции магнитного поля, величина которой у поверхности катода составляет 0,03 – 0,1 Тл. Повышение удельной мощности способствует стабилизации разряда в области низких давлений.

Преимущества метода [31]:

- высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (600 – 800 В) и при небольших давлениях рабочего газа ( $5 \cdot 10^{-1}$  – 10 Па);
- отсутствие перегрева подложки;
- малая степень загрязнения пленок;
- возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек

На рис. 6.8 в качестве примера приведены фотоснимки электронной микроскопии рельефа поверхности и поперечного скола ZnO-образцов, полученных магнетронным распылением. Плотноупакованные кристаллы ZnO в слое параллельны плоскости подложки (рис. 6.8а) и обладают относительно невысокой величиной шероховатости поверхности (рис. 6.8б). Фотографии микрорельефа поверхности и поперечного скола исследованных образцов, а также данные их рентгенофазового анализа подтверждают факт высокого оптического качества кристаллических ZnO-пленок.

*Вакуумно-дуговое осаждение.* Метод основан на создании с помощью вакуумной дуги потока высокоионизированной металлической плазмы испаряемого материала [29]. Подача на подложку высокого отрицательного потенциала обеспечивает эффективную очистку путем распыления ее поверхности ионами осаждаемого материала, активацию, диффузию атомов в подложку. Это обеспечивает высокую адгезию материала покрытия к подложке по сравнению с магнетронным методом. Напуск реакционного газа в вакуумную камеру позволяет получать покрытия на основе соединений, обладающие высокими физико-механическими свойствами. Существенным отличием вакуумно-дугового метода от магнетронного является наличие в плазменном потоке капель испаряемого материала, что влияет на структуры покрытий, вводя в нее дополнительные искажения, границы, поры. Для уменьшения капельной составляющей создан целый ряд плазменных фильтров.

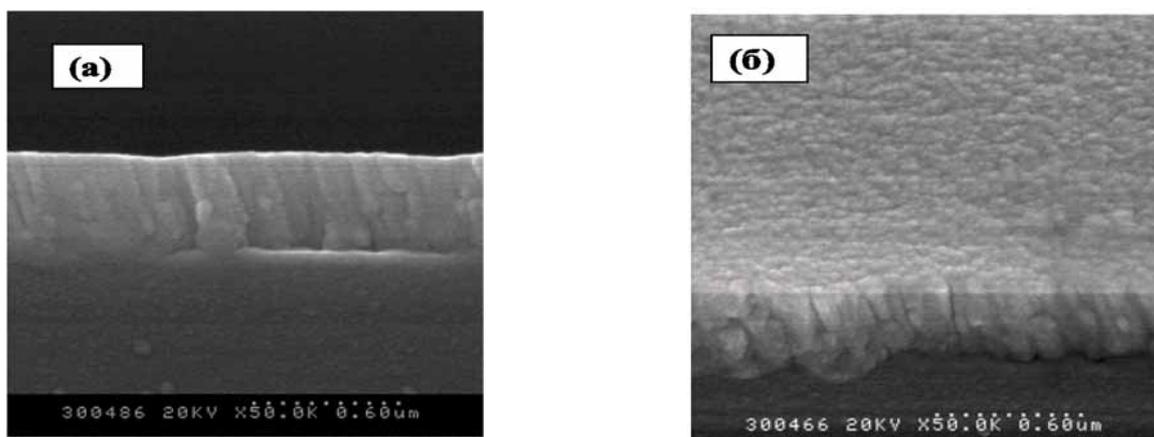


Рис. 6.8. Фотографии микрорельефа (x50000) ZnO-пленки, полученной магнетронным распылением: а – вертикальных сечений; б – поверхности [39]

Очередным шагом в развитии вакуумно-дуговой технологии является осаждение покрытий с плазменной ионной имплантацией в процессе нанесения [42]. Метод плазменной ионной имплантации при осаждении реализуется при следующей типичной электрической схеме приложения к подложке постоянного отрицательного потенциала и однополярного отрицательного импульсного потенциала с изменяемой частотой и амплитудой (рис. 6.9).

На рис. 6.10 показана типичная временная зависимость комбинированного потенциала, позаимствованная из работы [40]. При этом потенциал обрабатываемого объекта является суперпозицией постоянного отрицательного потенциала и отрицательного импульсного потенциала.

Первым и пока самым главным достижением новой технологии стало существенное снижение температуры синтеза TiN покрытий до 100 – 150° С. Благодаря этому стало возможным наносить покрытия нитрида титана на все типы конструкционных и инструментальных сталей, включая и те марки, которые имеют низкие температуры отпуска.

Метод (Plasma-Based Ion Implantation and Deposition или PBI&D) обеспечивает самую высокую адгезию из всех ныне известных PVD способов осаждения. Высокая адгезия обеспечивается за счет формирования тонкого переходного слоя между подложкой и поверхностью, а не промежуточного слоя, как было ранее.

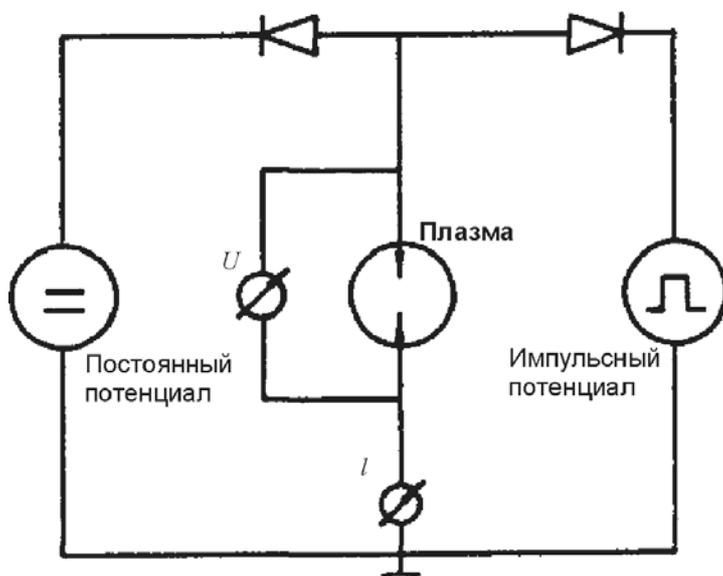


Рис. 6.9. Схема включения постоянного отрицательного и импульсного потенциала

Новый метод позволяет эффективно управлять в покрытиях величиной сжимающих напряжений в условиях низкотемпературного синтеза. Ионная имплантация даже при относительно небольших энергиях (0,5 – 5 кэВ) может эффективно использоваться для уменьшения внутренних напряжений, которые находятся в зависимости от произведения амплитуды импульсов на частоту их следования. Увеличивая значение этого произведе-

ния можно уменьшить внутренние напряжения в покрытиях TiN до уровня 1 ГПа. При подаче, в процессе осаждения покрытия постоянного отрицательного смещения 75 В, отрицательных импульсов амплитудой 5 кВ длительностью 1 – 3 мкс частотой следования 1 – 2 кГц, были получены TiN покрытия с микротвердостью 21 ГПа и внутренними напряжениями 0,9 – 2,9 ГПа.

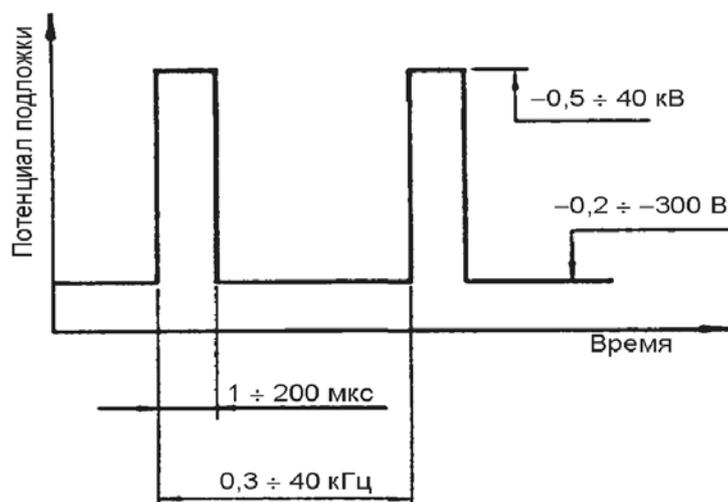


Рис. 6.10. Временная зависимость суперпозиции постоянного и импульсного потенциалов [40]

Для увеличения износостойкости изделий важной характеристикой покрытия является его твердость. Анализ процессов, происходящих в покрытии при ионной имплантации в процессе его осаждения, указывает на возможность получения сверхтвердых TiN покрытий при температурах подложки около  $100^\circ\text{C}$ .

Для нанесения покрытий в условиях ионной бомбардировки (имплантации) был создан технологический комплекс [41] на базе вакуумно-дугового метода (рис. 6.11). Для дополнительной химической активации молекулярного газа при подаче в вакуумную камеру его пропускали через цилиндрическую кварцевую разрядную камеру, в которой с помощью ВЧ генератора генерируются периодически повторяющиеся искровые разряды, обеспечивающие появление ударной волны, которая сжимает и нагревает газ по оси разрядной камеры, в результате чего происходит диссоциация молекулярного газа.

После диссоциации молекулярного газа атомарный газ, выходя из разрядной трубки, адиабатически расширяется в технологическом объеме без рекомбинации. Изделия 8 располагались на подвижной подложке, ВЧ напряжение на подложку подавалось через согласующее устройство 5, 6 от ВЧ генератора 7. Была разработана новая технологическая схема получения покрытий из потоков металлической плазмы в условиях ионной имплантации с использованием импульсного ВЧ генератора. Затухающие ВЧ колебания в течение одного импульса создают условия для ионной бом-

бардировки (имплантации) обрабатываемой поверхности энергетическими ионами в начале импульса, а затем и осаждения их на поверхность при соответствующей в течение импульса величине спадающего напряжения. Таким образом, в течение одного импульса автоматически появляются условия для нанесения покрытий, независимо от рабочих характеристик установки (парциального давления рабочего газа, режима работы источника плазмы и т.п.). Для расширения гибкости технологической системы был создан простейший генератор, позволяющий получать в импульсе до 100 кВт ВЧ мощности при среднем значении ВЧ мощности не более 10 кВт, в основу которого была положена схема генератора с ударным контуром [42].

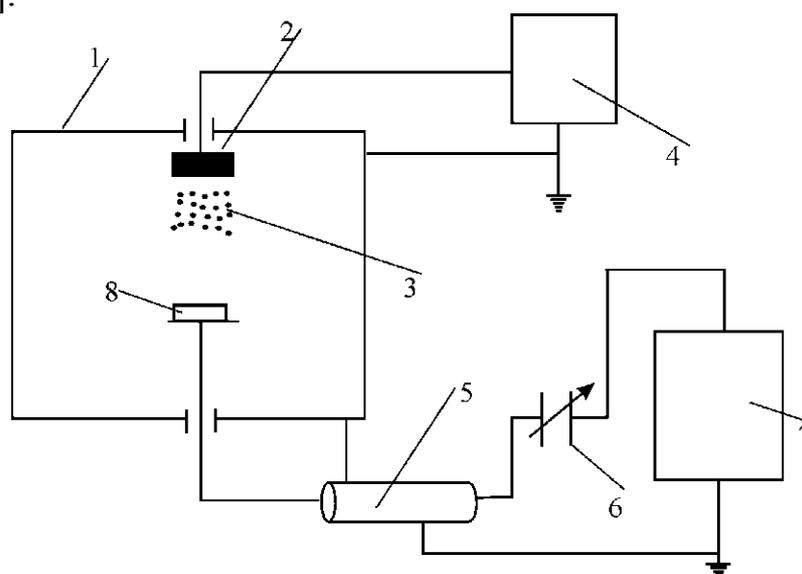


Рис. 6.11. Схема технологической системы синтеза покрытий на базе вакуумно-дугового разряда: 1 – вакуумная камера; 2 – испаряемый материал; 3 – плазменный поток; 4 – источник питания дугового испарителя; 5 – коаксиальный кабель; 6 – конденсатор переменной емкости; 7 – ВЧ генератор; 8 – изделия [41]

Для нанесения многослойных наноструктурированных покрытий был разработан генератор импульсного напряжения с регулируемой амплитудой импульсов, их длительностью и частотой следования, а также электронная система управления, обеспечивающая осаждение многослойных покрытий с регулируемыми периодами слоев. Схема модернизированной установки приведена на рис. 6.12.

*Ионно-лучевое распыление* фактически представляет собой значительно усовершенствованный вариант методов катодного и магнетронного распыления. Главное отличие метода в том, что ионы инертного газа подаются к распыляемому материалу (мишени) из отдельно расположенного независимого ионного источника в виде концентрированного потока с энергией 1 – 10 кэВ [43 – 45] (рис. 6.13).

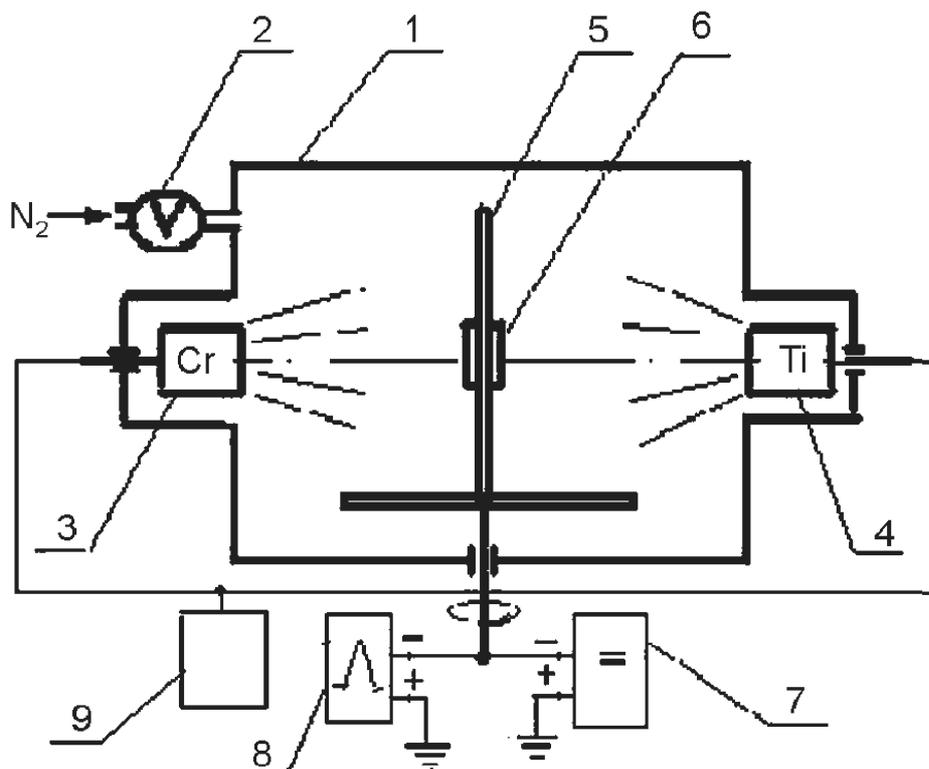


Рис. 6.12. Схема установки для нанесения многослойных двухфазных наноструктурных покрытий TiN-CrN. 1 – вакуумная камера; 2 – система автоматического поддержания давления азота; 3 – испаритель хрома; 4 – испаритель титана; 5 – подложкодержатель; 6 – подложка; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – генератор импульсов; 9 – программирующее устройство [40]

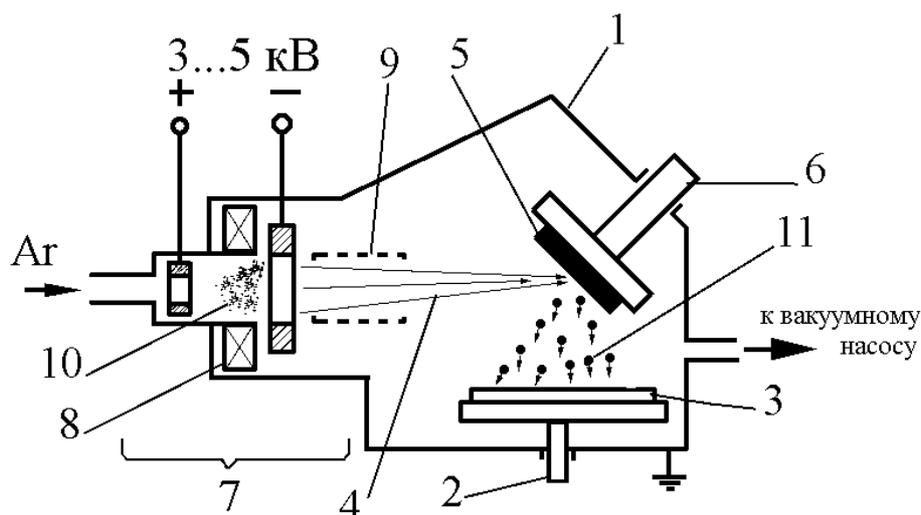


Рис. 6.13. Схема ионно-лучевого распыления: 1 – вакуумная камера; 2 – держатель подложки; 3 – подложка; 4 – поток ионов; 5 – распыляемый материал; 6 – держатель мишени; 7 – ионно-лучевой источник; 8 – магнитная система концентрации плазмы тлеющего разряда; 9 – устройство фокусировки ионного луча; 10 – зона концентрации плазмы тлеющего разряда; 11 – поток частиц, осаждающихся на подложку

Процесс ведут в вакууме  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  Па. Поскольку образование ионного луча не связано с распыляемым материалом, то возможна реализация распыления как металлических, так и диэлектрических материалов (при использовании устройства, компенсирующего накопление положительного потенциала на поверхности мишени). Распыляемый ионами материал мишени может также ионизироваться и дополнительно ускоряться при приложении к подложке дополнительного потенциала смещения. Концентрация плазмы разряда внутри источника ионов позволяет избежать сильного разогрева материала подложки. Недостатком метода ионно-лучевого распыления является сложность точного соблюдения химического состава осаждаемого покрытия. Это связано с тем, что при столкновении ионов с поверхностью мишени, в ней протекает целый комплекс сложных процессов (в т.ч. преимущественное распыление, перемешивание, радиационно-стимулированные диффузия и сегрегация, адсорбция Гиббса), которые могут изменять химический состав верхнего слоя мишени и напыляемого материала. Метод ионно-лучевого распыления нашел применение, в частности, для получения многослойных слоистых структур для нанoeлектроники с толщиной слоев 1 – 10 нм.

*Ионная имплантация.* Метод основан на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала [46]. Процесс проводят в вакууме порядка  $10^{-4} - 10^{-3}$  Па с помощью ионно-лучевых ускорителей (имплантеров). Эти установки (рис. 6.14) включают один или несколько ионных источников, в которых происходит перевод материала в ионизированное состояние плазмы.

Импантируемые ионы могут создаваться электродуговым методом, методами термического испарения (в том числе лазерного испарения), совмещенными с тлеющим разрядом и т.п. Образовавшиеся ионы поступают в систему анализа и сепарации, где от основного пучка отделяются ионы нежелательных примесей. После сепарации пучок ионов с помощью фокусирующих линз концентрируется в луч, который попадает в ускоритель, где ионы разгоняются до высоких энергий в электрическом поле. Для дальнейшей стабилизации ионного луча и осуществления его сканирования служит система электрических линз и отклоняющих пластин. Основными параметрами технологического процесса ионного внедрения, являются энергия ускоренных ионов  $E_0$  и доза облучения  $D$ .

Попадая на модифицируемый материал, ионы внедряются в него на глубину 5 – 500 нм в зависимости от их энергии. Условно выделяют низкоэнергетическую ионную имплантацию с энергией ионов 2 – 10 кэВ и высокоэнергетическую имплантацию с энергией ионов 10 – 400 кэВ. В зависимости от конструкции имплантера диаметр пятна ионного луча на поверхности обрабатываемого материала может составлять от 10 до 200 мм, а значение среднего ионного тока – 1 – 20 мА. Величина дозы ионного облучения обычно составляет  $10^{14} - 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. При взаимодействии бомбар-

дирующих ионов с поверхностными слоями модифицируемого материала протекает целый комплекс сложных физических процессов. Кроме собственно имплантации (проникновения) ионов в поверхность материала, протекают также такие процессы, как: распыление поверхности, развитие каскадов столкновений, каскадное (баллистическое) перемешивание атомов материала в поверхностном слое, радиационно-стимулированная диффузия, образование метастабильных фаз, радиационно-стимулированная сегрегация (перераспределение атомов материала в поверхностном слое), преимущественное распыление, адсорбция Гиббса (изменение состава поверхности за счет уменьшения свободной энергии), разогрев и др. Соотношение между этими процессами зависит от типа имплантируемых ионов, модифицируемого материала и технологического режима обработки.

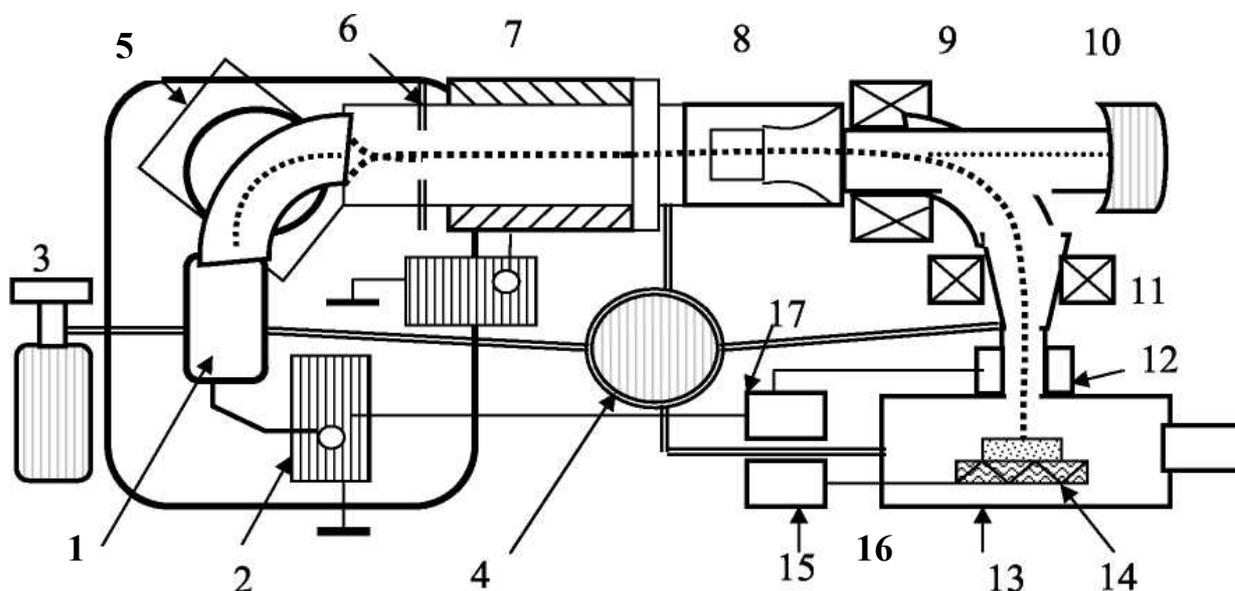


Рис. 6.14. Установка ионной имплантации:

- 1 – ионный источник; 2 – блок питания ионного источника; 3 – система подачи газа в объем источника; 4 – система дифференциальной вакуумной откачки;
- 5 – магнитный анализатор-сепаратор ионного пучка; 6 – апертура, формирующая ионный пучок; 7 – ускорительные секции и блок высоковольтных источников;
- 8 – электромагнитные линзы; 9 – устройства фильтрации и отклонения пучка;
- 10 – камера для поглощения атомных и частиц и примесных ионов;
- 11 – устройство сканирования (пластины, отклоняющие пучок по координатам X и Y); 12 – цилиндр Фарадея для измерений параметров пучка;
- 13 – приемная камера мишеней; 14 – держатель мишеней с нагревателем;
- 15 – устройство нагрева и контроля температуры мишеней;
- 16 – шлюзовое вакуумное устройство с кассетным механизмом перезагрузки приемной камеры; 17 – устройство контроля параметров ионного пучка [46]

Основными достоинствами ионной имплантации как метода создания модифицированных поверхностных нанослоев являются [46]: возможность получать практически любые сочетания материалов в поверх-

ностном нанослое, независимость от пределов растворимости компонентов в твердой фазе (т.е. возможно получать такие сплавы, которые невозможны в обычных условиях из-за термодинамических ограничений), низкие температуры модифицируемого материала и отсутствие заметных изменений размеров, структуры и свойств основного материала. Отсутствие явной границы раздела и проблемы адгезии, контролируемость глубины обработки, хорошая воспроизводимость и стабильность процесса, высокая чистота процесса в вакууме, возможность за счет высокоточного сканирования ионного луча по обрабатываемой поверхности создавать сложные поверхностные наноструктуры, возможность одновременной или последовательной имплантации ионов различных материалов.

К недостаткам метода относятся: возможность обработки поверхностей материалов только в зоне прямого действия ионного луча, малая глубина проникновения ионов в материал (особенно при низких энергиях), протекание процессов распыления поверхности, высокая стоимость и сложность оборудования и обработки, сложность, недостаточная изученность и трудность контролирования всего комплекса процессов, протекающих при ионной имплантации.

*Лазерные методы.* Наноструктурное состояние при данных методах достигается в тонких поверхностных слоях металлических материалов или изделий, полученных традиционными технологиями, путем взаимодействия вещества с лазерным излучением высокой плотности [47, 48]. Используется импульсное лазерное излучение с плотностью энергии  $10^3 - 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> и временем импульса  $10^{-2} - 10^{-9}$  с. В ряде случаев применяется и непрерывное излучение СО<sub>2</sub> лазеров с плотностью энергии  $10^5 - 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> со скоростями сканирования луча, обеспечивающими время взаимодействия материала с излучением  $10^{-3} - 10^{-8}$  с. Под действием лазерного облучения поверхностный слой материала толщиной 0,1 – 100 мкм очень быстро расплавляется и затем затвердевает со скоростями охлаждения  $10^4 - 10^8$  К/с. При этом основная масса металлического материала вследствие кратковременности термического воздействия не нагревается и обеспечивает высокие скорости теплоотвода. Высокие скорости охлаждения позволяют достигать получения нанокристаллической или даже аморфной структуры. В последнем случае нанокристаллическое состояние получают с помощью проведения дополнительной контролируемой кристаллизации при термообработке. Лазерное легирование или лазерная имплантация связана с дополнительным введением в оплаиваемый поверхностный слой легирующих веществ. Такое введение может проводиться как за счет предварительного нанесения тонкой пленки легирующего вещества на поверхность обрабатываемого материала, так и за счет инъекции частиц порошка (в том числе наночастиц) в струе газа в зону воздействия лазерного излучения. При этом легирование может преследовать две основные цели: а – создание на поверхности модифицированного слоя с

химическим составом и, следовательно, свойствами, отличающимися от основного металла; б – облегчение формирования наноструктурного или аморфного состояния при затвердевании оплавленного поверхностного слоя.

*Молекулярно-пучковая эпитаксия.* Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) по существу является развитием до совершенства технологии вакуумного напыления тонких пленок [49]. Ее отличие от классической технологии вакуумного напыления связано с более высоким уровнем контроля технологического процесса. В методе МПЭ тонкие монокристаллические слои формируются на нагретой монокристаллической подложке за счет реакций между молекулярными или атомными пучками и поверхностью подложки. Высокая температура подложки способствует миграции атомов по поверхности, в результате которой атомы занимают строго определенные положения. Этим определяется ориентированный рост кристалла формируемой пленки на монокристаллической подложке. Успех процесса эпитаксии зависит от соотношения между параметрами решетки пленки и подложки, правильно выбранных соотношений между интенсивностями падающих пучков и температуры подложки. Когда монокристаллическая пленка растет на подложке, отличающейся от материала пленки, и не вступает с ним в химическое взаимодействие, то такой процесс называется *гетероэпитаксией*. Когда подложка и пленка по химическому составу не отличаются или незначительно отличаются друг от друга, то процесс называется *гомоэпитаксией* или *автоэпитаксией*. Ориентированное наращивание слоев пленки, которая вступает в химическое взаимодействие с веществом подложки, называют *хемоэпитаксией*. Граница раздела между пленкой и подложкой имеет ту же кристаллическую структуру, что и подложка, но отличается по составу, как от материала пленки, так и материала подложки. По сравнению с другими технологиями, используемыми для выращивания тонких пленок и многослойных структур, МПЭ характеризуется, прежде всего, малой скоростью и относительно низкой температурой роста. К достоинствам этого метода следует отнести возможность резкого прерывания и последующего возобновления поступления на поверхность подложки молекулярных пучков различных материалов, что наиболее важно для формирования многослойных структур с резкими границами между слоями. Получению совершенных эпитаксиальных структур способствует и возможность анализа структуры, состава и морфологии растущих слоев в процессе их формирования методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС).

Упрощенная схема ростовой камеры МПЭ показана на рис. 6.15. Испарение материалов, осаждаемых в сверхвысоком вакууме на подложку, закрепленную на манипуляторе с нагревательным устройством, осуществляется с помощью эффузионных ячеек (эффузия – медленное ис-

течение газов через малые отверстия). Эффузионная ячейка представляет цилиндрический резервуар, выполненный из пиролитического нитрида бора или высокочистого графита. Поверх тигля располагаются: нагревательная спираль из танталовой проволоки и тепловой экран, изготовленный обычно из танталовой фольги. Эффузионные ячейки могут работать в области температур до  $1400^{\circ}\text{C}$  и выдерживать кратковременный нагрев до  $1600^{\circ}\text{C}$ . Для испарения тугоплавких материалов, которые используются в технологии магнитных тонких пленок и многослойных структур, нагревание испаряемого материала осуществляется электронной бомбардировкой.

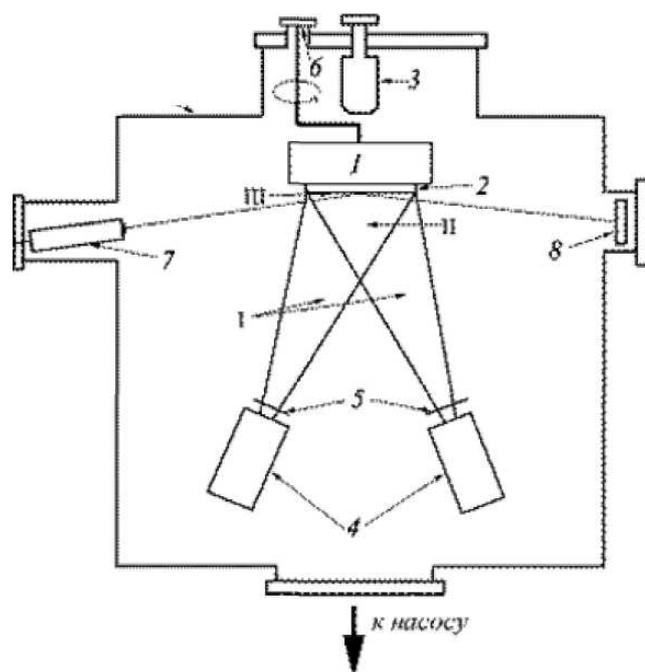


Рис. 6.15. Схема установки молекулярной эпитаксии:

- 1 – держатель образца с нагревателем; 2 – образец; 3 – масс-спектрометр;
- 4 – эффузионные ячейки; 5 – заслонки; 6 – манипулятор;
- 7 – электронная пушка ДОбЭ; 8 – люминесцентный экран

Температура испаряемого вещества контролируется вольфрам-рениевой термопарой, прижатой к тиглю. Испаритель крепится на отдельном фланце, на котором имеются электрические выводы для питания нагревателя и термопары. Как правило, в одной ростовой камере располагается несколько испарителей, в каждом из которых размещены основные компоненты пленок и материалы легирующих примесей.

Ростовые камеры современных технологических комплексов МПЭ оборудованы, как правило, квадрупольным масс-спектрометром для анализа остаточной атмосферы в камере и контроля элементного состава на всем технологическом процессе. Для контроля структуры и морфологии формируемых эпитаксиальных структур в камере роста располагается также дифрактометр отраженных быстрых электронов. Дифрактометр

состоит из электронной пушки, которая формирует хорошо сфокусированный электронный пучок с энергий 10 – 40 кэВ. Электронный луч падает на подложку под очень небольшим углом к ее плоскости, рассеянные электронные волны дают дифракционную картину на люминесцентном экране.

#### 6.4.2. Методы химического осаждения из паровой фазы (CVD)

В основу методов CVD положено осаждение пленок на поверхность нагретых деталей из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии [50, 51]. Осаждение, как правило, проводят в специальной камере при пониженном давлении посредством использования химических реакций восстановления, пиролиза. В ряде случаев могут использоваться реакции взаимодействия основного газообразного реагента с дополнительным. Наиболее часто в качестве таких соединений используют карбонилы, галогены, металлоорганические соединения. Например, галогениды металлов восстанавливаются водородом до металла с образованием соединения галогенов с водородом, а карбонилы с помощью реакции пиролиза разлагают на металл и окись углерода. Оптимальное протекание химических реакций происходит чаще всего при температурах 500 – 1500°С. Поэтому обрабатываемые детали нагревают до этих температур, что обеспечивает локализацию химической реакции у поверхности деталей, а также оптимальное протекание процесса, высокие свойства покрытия и хорошую адгезию. Образование покрытия происходит путем последовательного наслоения осаждающегося материала. Высокие температуры процесса могут также активизировать процессы твердофазной или газофазной диффузии элементов между покрытием и подложкой. Метод обеспечивает получение покрытий толщиной 1 – 20 мкм со скоростью 0,01 – 0,1 мкм/мин. Метод можно использовать для нанесения покрытия на внутренние поверхности трубок и отверстий. Кроме металлических пленок можно получать также пленки из бора, боридов, углерода, карбидов, нитридов, оксидов, кремния и силицидов [51].

Основным недостатком методов CVD является необходимость нагрева деталей до высоких температур. С одной стороны это оказывает отрицательное влияние на механические свойства и структуру подложки, с другой стороны – вызывает дополнительные проблемы в случае необходимости получения наноструктурного состояния самого покрытия.

*Осаждение с использованием плазмы тлеющего разряда.* В камере при пониженном давлении проводят процессы по схеме описанных выше методов катодного и магнетронного распыления или ионного плакирования. Существуют две разновидности рассматриваемого метода.

При *реактивном распылении* материал мишени в виде ионов взаимодействует в плазме тлеющего разряда с ионами активной газовой среды. На поверхность обрабатываемых деталей осаждается покрытие в виде соединения. Типичным примером может служить получение покрытия из нитрида титана, когда в плазме тлеющего разряда происходит взаимодействие ионов титана и азота.

Вторая разновидность часто носит название «*ионноактивированное химическое осаждение из паровой фазы*». В этом случае используются аналогичные методу CVD химические реакции, но из-за активации плазмой тлеющего разряда необходимые для их протекания температуры снижаются до 200 – 300° С.

Такой подход позволяет преодолеть основной указанный выше недостаток CVD метода. Однако при этом практически невозможно получать покрытия с очень высокой чистотой химического состава, что связано с недостаточной десорбцией при низкой температуре подложки. В формирующееся покрытие могут проникать примеси реакционных газов.

Одной из разновидностей метода химического осаждения, позволяющего получать пленки толщиной от 1 нм, является *метод атомного послойного осаждения* (АПО) [52].

Технология атомного послойного осаждения использует принцип молекулярной сборки материалов из газовой фазы. Процесс нанесения пленки размером 1 Å состоит из нескольких шагов – газофазных реакций, протекающих импульсно за очень короткий промежуток времени. Температура в процессе осаждения 200 – 400° С.

Метод АПО позволяет получать пленки толщиной от 1 нм (и даже 1 Å) и до нескольких мкм. Типичные толщины пленок находятся в диапазоне 10 – 100 нм. Метод позволяет получать нитридные, оксидные, металлические, полупроводниковые пленки, наноламинаты, которые имеют аморфную или кристаллическую структуру в зависимости от температуры осаждения.

К преимуществам метода относится возможность осаждения пленок контролируемой толщины (точность составляет один атомный слой). Равномерность покрытия больших площадей (отклонения от равномерности  $\leq 0,25$  %), равномерное осаждение на поверхности сложной формы, объемных и пористых материалов. Получаемые пленки характеризуются низким уровнем дефектов и внутренних механических напряжений, отсутствием микропор.

Основным преимуществом метода является равномерное по толщине нанесение пленок на сложную поверхность, что невозможно достигнуть другими распространенными методами CVD и PVD.

## 6.5. Методы получения фуллеренов, нанотрубок

*Углеродные нанокластеры – фуллерены или углеродные нанотрубки* получают в дуговом разряде, с помощью лазерного испарения или каталитическим методом с помощью применения кластеров переходных металлов. Классическим способом получения фуллеренов является испарение в вакууме углерода с получением перегретого (до  $10^4$  К) углеродного пара [53 – 55]. Затем перегретый пар интенсивно охлаждают в струе инертного газа (например, гелия). В результате происходит осаждение порошка, в котором присутствует значительное количество кластеров (молекул) двух групп – малого размера с нечетным числом атомов углерода (до  $C_{25}$ ) и большого размера с четным числом атомов ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ). Далее с использованием, например, методов порошковой металлургии происходит их разделение. Тем более что кластеры, относящиеся к первой группе, не являются стабильными образованиями. Подбирая параметры процесса, возможно получение молекул и с большим числом атомов ( $C_{100}$  и более). Существуют и ряд других методов [53, 56 – 58].

*Термическое испарение.* Производится омический нагрев графитового стержня в гелии при давлении  $P = 100$  Торр. Углеродный конденсат собирается на стеклянный диск. Черная пудра соскабливается с диска, а затем заливается бензолом. После просушивания суспензии образовывается темно-коричневый (или почти черный) материал. Вместо бензола можно использовать также  $CS_2$ ,  $CCl_4$ . Использование суспензии приводит к значительному увеличению относительного выхода  $C_{60}$ . Производительность  $C_{60}$  до 1 г в сутки. По-видимому, бензол растворяет фуллерены из всего объема, а после высушивания бензола фуллерены оказываются на поверхности частичек сажи, что повышает их выход при облучении.

*Дуговой метод.* Схема получения фуллеренов дуговым методом показана на рис. 6.16. Один электрод – плоский диск, второй – заточенный стержень диаметром 6 мм, слегка прижимаемый к первому электроду с помощью пружины. Собирающая поверхность – медный водоохлаждаемый цилиндр диаметром 8 см, длиной 15 см. Буферный газ – гелий под давлением 100 Торр. Через электроды пропускается переменный ток  $f = 60$  Гц,  $I = 100 – 200$  А,  $U = 10 – 20$  В.

Испарение графита при оптимально слабом прижиме электродов – 10 грамм в час, получение фуллеренов – 1 грамм в час,  $C_{60}/C_{70} = 10/1$ . Через некоторое время сажа соскабливается и в течение 3 часов находится в кипящем толуоле. Полученная темно-бурая жидкость выпаривается во вращающемся испарителе.

Преимущественно  $C_{60}$  получается при обоих остро отточенных электродах  $I = 100 – 180$  А,  $U = 5 – 8$  В,  $P_{He} = 180$  Торр, но при этом содержание фуллерена ниже  $\sim 50$  мгр/час.

*Синтез углеродных нанотрубок.* Дуговой разряд и лазерное испарение углеродных мишеней продемонстрировали себя как успешные методы синтеза нанотрубок в граммовых количествах. Тепловое разложение углеродных материалов в присутствии катализаторов для получения УНТ кажется более подходящим процессом для крупномасштабного синтеза.

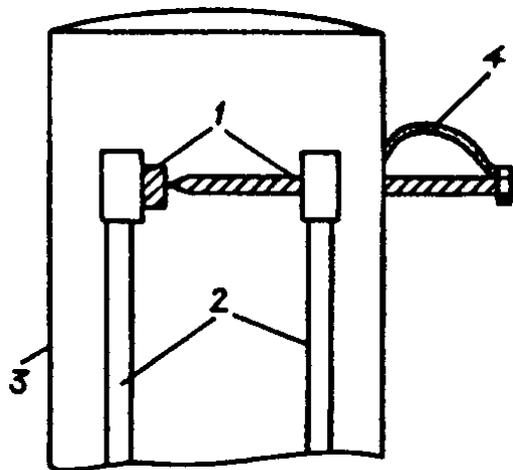


Рис. 6.16. Схема получения фуллеренов дуговым методом:  
 1 – графитовые электроды; 2 – охлаждаемая водой медная шина;  
 3 – охлаждаемая водой поверхность, на которой осаждается угольный конденсат; 4 – пружина

Углеродные нанотрубки могут расти при различных условиях. Есть одно различие между двумя типами нанотрубок – МСУНТ растут без катализаторов, тогда как ОСУНТ растут только тогда, когда присутствует катализатор. Но в отличие от больших каталитически выращенных волокон, где концы волокна обычно декорированы частицами катализатора, концы ОСУНТ закрываются без следа катализатора. В процессе испарения и перемещения углеродных образований в среде плазмы дугового разряда нанотрубки формируются в депозитах, имеющих форму прута, которые растут со скоростью приблизительно 1 мкм/мин. на поверхности катода. Оптимальными экспериментальными условиями для роста мультистенной нанотрубки являются: приблизительно 20 В – напряжение между электродами, плотность тока –  $150 \text{ А/см}^2$ , давление гелия в камере 500 Торр при постоянном межэлектродном промежутке приблизительно в 1 мм. В общем, диаметр анода должен быть меньшим, чем катода и оба электрода должны эффективно охлаждаться водой. Температура в межэлектродной области близка к  $3500^\circ \text{ С}$ .

Схемы современных автоматических генераторов углеродной дуги имеют оптоэлектронный контроль конфигурации графитового электрода и спектроскопическое оборудование для диагностики плазмы. Лучший выход УНТ и наночастиц в таком процессе, начиная с испарения материала анода – приблизительно 25 вес. %.

Одностенные нанотрубки были получены впервые методом дугового разряда при использовании частиц катализатора наряду с испаряемым углеродом. В этом случае, просверливали отверстие в центре анода и заполняли его смесями металлических катализаторов и порошка графита (металл составлял 1 – 10 вес. %). Было использовано несколько катализаторов, но более высокий выход нанотрубок был получен для Ni, Co и биметаллических систем, таких как Ni-Y, Co-Ni, Co-Pt. Депозиты содержат большое количество связок, содержащих 10 – 100 ОСУНТ, наряду с аморфным углеродом и наночастицами атомов катализатора. Использование катализатора Ni-Y (4:1 пропорция) в дуговом разряде обеспечивает очень высокий выход (> 75 %) ОСУНТ. Полунепрерывная процедура синтеза ОСУНТ в водородном дуговом разряде со смесью 2,6 ат. % Ni, 0,7 ат. % Fe, 0,7 ат. % Co и 0,75 ат. % FeS позволяет производить более 1 г нанотрубок в час.

Другой эффективный способ производства одностенных нанотрубок основывается на использовании техники лазерного испарения (рис. 6.17). Лазерный пучок А вводится в камеру и фокусируется системой зеркал на графит-металлическую композитную мишень (Б). Инертный газ подается через отверстие (В). Продукты собираются на системе медных проволок внутри кварцевой трубы (Г), состыкованной с фильтром и откачивающим газы устройством.

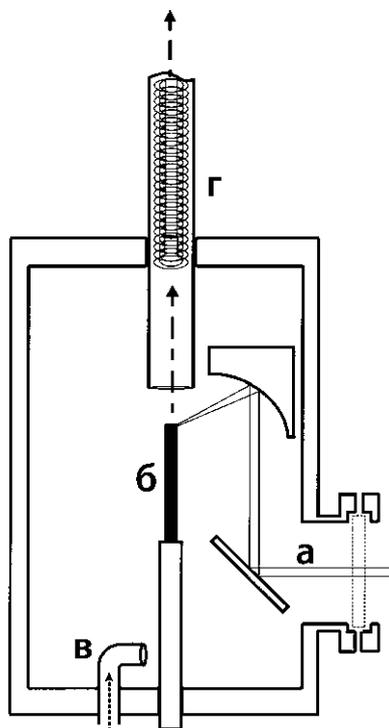


Рис. 6.17. Схема получения одностенных углеродных нанотрубок с использованием лазерной технологии [60]

Прямое лазерное испарение композита переходной металл-графит (например Co-Ni, 1 %; Ni-Y (4,2:1 %; 2:0,5 %)), составляющего электрод-

ную мишень, в гелиевой или аргоновой атмосфере в печи, нагретой приблизительно до 1200° С (или без печи, используя непрерывное облучение 250 Вт СО<sub>2</sub>-лазером с длиной волны 10,6 мкм), привело к получению одностенных нанотрубок с намного большим выходом (> 80 %).

Количество углерода, депонированного в виде сажи, также минимизируется при использовании двух последовательных лазерных импульсов: первый для абляции (обжаривания и разогрева) углеродно-металлической смеси и второй, чтобы разрушить большие частицы в абляционной зоне и использовать их в растущих структурах нанотрубок.

ПЭМ-изображения связок ОСУНТ, произведенных методом лазерной абляции с использованием катализатора Ni:Y (2:0,5 ат. %), приведены на рис. 6.18.

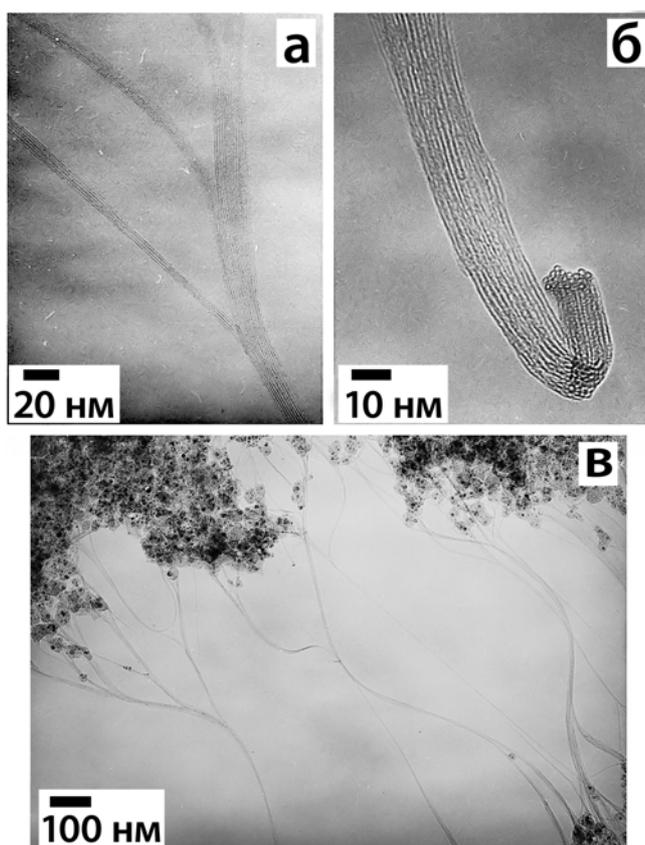


Рис. 6.18. ПЭМ-изображение связок ОСУНТ, полученных с применением Ni/Y (2:0,5 ат. %) катализатора: а – формирование связок из индивидуальных ОСУНТ; б – сечение такой связки; в – слияние связок в более крупные [60]

Компоновку индивидуальных ОСУНТ в связки можно наблюдать на этом рисунке. В методах лазерной абляции и дугового разряда выход ОСУНТ был высок, когда использовался катализатор NiCo, и следовал в порядке NiCo > Ni ~ NiFe >> Co ~ Fe > Pd ~ Pt. Низкая каталитическая способность Pd и Pt как катализатора графитизации вызывает и низкую каталитическую активность в формировании ОСУНТ. Высокая растворимость Fe в углероде, приводящая к низкой температуре сегрегации частиц

Fe из C-Fe раствора, вызывает низкий выход ОСУНТ, когда использовался Fe-катализатор. Неустойчивость кристаллической ориентировки Co на графите, вероятно, является тем, что препятствовало росту ОСУНТ из-за частых изменений в кристаллической ориентации Co в условиях каталитического роста ОСУНТ. Альтернативно это могло бы вызвать быстрое увеличение частиц Co в смеси C-Co при высоких температурах, где ОСУНТ нестабильны. NiCo, Ni и NiF являются высокоэффективными как катализаторы графитизации, имеют низкую растворимость в углероде и стабильную кристаллическую фазу и ориентацию на графите. Использование смеси Ni и Y (4 – 6:1) приводит к выходу большого количества ОСУНТ методом дугового разряда.

В последнее время во многих публикациях сообщалось о производстве одностенных и многостенных УНТ на затравках (рис. 6.19а) катализатора или с использованием плавающего катализатора (рис. 6.19б) методом химического разложения пара (CVD) углеродосодержащих материалов. Изменяя размер активных частиц на поверхности катализатора можно варьировать диаметром нанотрубок.

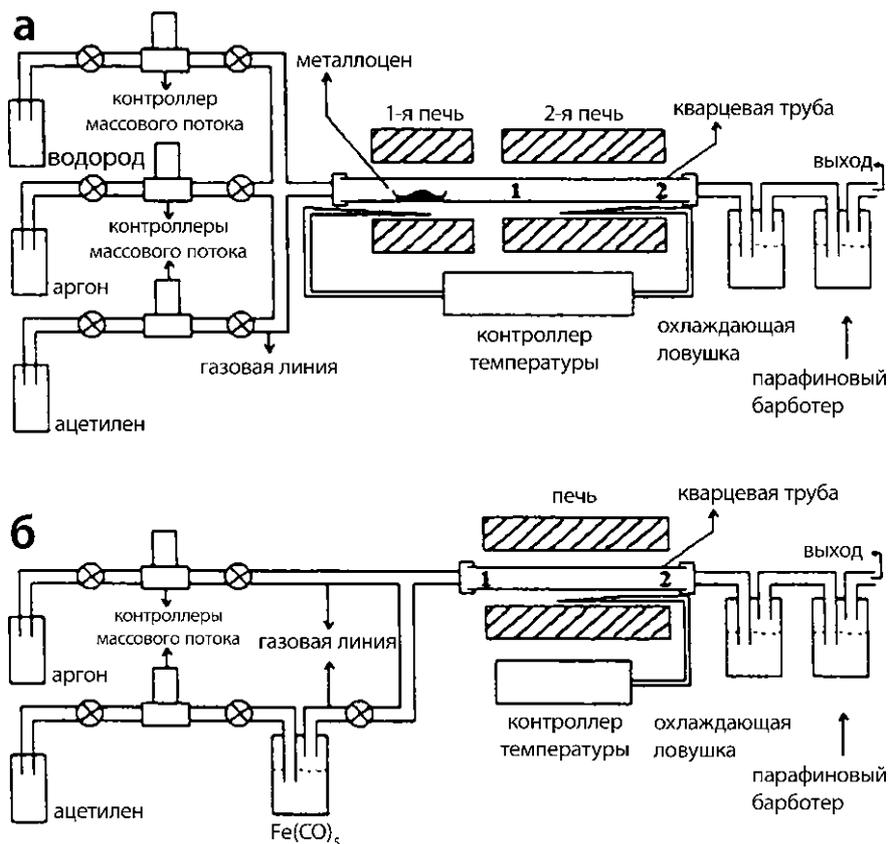


Рис. 6.19. Система пиролиза для синтеза ОСУНТ методом CCVD:  
а – металлоценов; б – Fe(CO)<sub>5</sub> с ацетиленом [60]

Нанотрубки растут от различных катализаторов, помещенных в подложки, в температурном диапазоне 500 – 1200° С. Получающиеся слои могут содержать огромное количество одностенных и мультистенных

УНТ с диаметрами в диапазоне 1,5 – 20 нм. Они обычно организованы в связки размером меньше 100 нм, которые могут быть до нескольких мм в длину. Общее количество ОСУНТ в таких 40-нанометровых связках, по оценкам, составляет 600 или более.

Метод плавающего катализатора имеет преимущество намного более высокого выхода, чем метод, использующий вкрапленный катализатор, а так же обеспечивает непрерывное производство УНТ. Гексан, ацетилен, СО высокого давления ( $\text{NiPCO}$ ), ксилен чаще всего используются в качестве углеродосодержащего материала. Катализатор-содержащие органические носители, обычно ферроцены  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , представлены в качестве газовой фазы, а также является дополнительным углеродным источником.

Прямой синтез длинных связок упорядоченных ОСУНТ методом оптимизированной техники CCVD производится с использованием плавающего катализатора в вертикальной печи, где раствор гексана с заданной пропорцией ферроцена ( $0,018 \text{ г} \times \text{мл}^{-1}$ ) и тиофена (добавка серы 0,4 вес. %) вводился в реактор со скоростью  $0,5 \text{ мл} \times \text{мин}^{-1}$  после нагревания реактора до пиролизной температуры ( $1150^\circ \text{C}$ ) с водородом как опорным газом, подаваемым со скоростью  $250 \text{ мл} \times \text{мин}^{-1}$ .

Во время такой непрерывной процедуры роста выход ОСУНТ достигает 0,5 г/час. Формирование очень длинных (до 20 см) ОСУНТ связок – уникальная особенность вертикального процесса выращивания УНТ (рис. 6.20). Как правило, ферроценоассистированный метод разложения углеводородов (бензол, ксилен) дает возможность получать ОСУНТ при  $T \sim 780^\circ \text{C}$  и смеси одно- и мультистенных нанотрубок при высокой температуре ( $> 1030^\circ \text{C}$ ). Использование тиофена способствовало увеличению выхода ОСУНТ. Как и при других процессах производства ОСУНТ, связки содержат примеси ( $\sim 5$  вес. %), состоящие из частиц Fe-катализатора и аморфного углерода. Эти связки, в общем, имеют диаметр до 0,3 мм, что больше, чем толщина человеческого волоса. Изображения с высоким разрешением от такой единичной веревки указывают, что эти связки направленных ОСУНТ организованы в двумерную треугольную решетку (рис. 6.20б). Диаметр ОСУНТ изменяется от 1,1 до 1,7 нм.

Рост широкой гаммы древоподобных углеродных структур размером с микрон, произведенных CVD-методом из метана без использования каких-либо катализаторов, наблюдался также при температуре горячей поверхности графита между  $1100$  и  $2200^\circ \text{C}$ . Осаждение углерода при специфических условиях (например, использование циклов быстрого нагревания и охлаждения) может создавать структуры с очень необычными морфологиями.

Все процедуры очистки УНТ осуществляются в определенной последовательности: предварительная фильтрация, чтобы избавиться от больших частиц графита, растворение, чтобы удалить фуллерены (в орга-

нических растворителях) и частицы катализатора (в концентрированных кислотах), микрофльтрация и хроматография, чтобы выделить отдельные МСУНТ и наночастицы или ОСУНТ и аморфные углеродные кластеры (табл. 6.2).

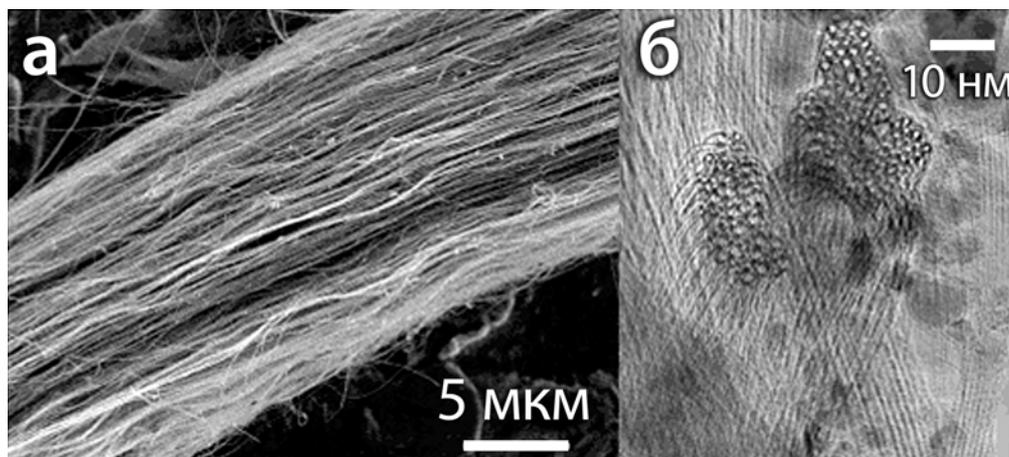


Рис. 6.20. Микрографические изображения типичной веревки из одностенных углеродных нанотрубок: а – СЭМ-изображение веревки, состоящей из тысяч связок нанотрубок ( $D = 1,1 - 1,2$  нм); диаметр веревки составляет около 15 мкм; б – ПЭМ-изображение высокого разрешения сечения связок ОСУНТ, иллюстрирующее их двухмерную треугольную решетку [60]

В качестве примера вкратце обсудим процедуру очистки ОСУНТ, полученных разложением СО при высоком давлении (табл. 6.2). Исходные трубки NiPCO с низкой плотностью были физически впрессованы в сухой фильтр путем нанесения ОСУНТ на держатель фильтра при создании вакуума в камере.

Таблица 6.2

Потеря веса и концентрация металла после каждой ступени очистки

Образец	Металл %	Потеря веса
(а) исходные ОСУНТ	5,06	
(б) исходные ОСУНТ, нагретые при 225° С в сыром Ar/O <sub>2</sub> в течение 18 ч	0,67	33,7 %
(в) нагретые при 325° С в сыром Ar/O <sub>2</sub> в течение 1,5 ч	0,05	8,3 %
(г) нагретые при 425° С в сыром Ar/O <sub>2</sub> в течение 1 ч	0,03	22,9 %
(д) отожженные в Ar при 800 °С в течение 1 ч	0,03	4,2 %

Каждая ступень окисления сопровождается обработкой в растворе концентрированной кислоты HCl в течение 1 – 15 мин. Трубки затем фильтровались и высушивались в вакуумной печи при 100° С в течение не менее 2 ч.

Процентное содержание металла соответствует процентному содержанию Fe, вычисляемое как  $Fe / (C + Fe)$  атомный процент из измерений методом гравиметрического анализа.

Общая потеря веса равняется 69,1%; общая потеря веса, исключая отжиг при 425° С, составляла 46,25%.

Вакуум помогает сосредоточить эти легкие объекты около держателя фильтра. ОСУНТ (обычно ~ 100 мг) были помещены в керамическую лодочку и вставлены в трубу кварцевой печи. Газовая смесь 20-процентного O<sub>2</sub> в Ar (можно использовать воздух) пропусклась в виде пузырей через воду и через образец при полной скорости 100 см/с. Нагрев нанотрубок до 225° С в течение 18 ч сопровождался ультразвуковой обработкой в течение ~ 15 минут или длительной обработкой (в течение ночи) в концентрированном растворе HCl. Трубки в кислотном растворе фильтровались через 1,0 мкм поры в тефлоновой мембране диаметром 47 мм и промывались несколько раз в деионизованной воде и метаноле. Производилась сушка в вакуумной духовке при 100° С минимум в течение 2 часов и взвешивание (термогравиметрическим методом). Окисление и кислотный цикл экстракции были повторены при 325° С в течение 1,5 ч и при 425° С в течение 1 ч. После высыхания в вакуумной духовке очищенные трубки были отожжены при 800° С в Ar-среде в течение 1 ч. Потеря в весе и концентрация металла после каждого шага очистки приведена в табл. 6.2. Потеря веса существенно увеличивается в интервале температур от 325° С и до 425° С. Выявлено, что металлические частицы могут быть вскрыты от углеродных материалов (оболочек) при низком температурном шаге окисления во влажном Ar/O<sub>2</sub> (или влажном воздухе). По видимому, тогда разрушается углеродная оболочка и металлические частицы преобразовываются в окись и/или гидроокись. Расширение (плотности для Fe и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно составляют 7,86 и 5,18 г/см<sup>3</sup>) металлической частицы, из-за более низкой плотности окиси, приводит к разлому углеродной оболочки, открыванию и выявлению металла. Это явление определяется способностью HCl извлекать железо из исходного материала только в условиях влажного окисления Ar/O<sub>2</sub>. Вылущенная таким образом металлическая частица впоследствии катализирует окисление других форм углерода и ОСУНТ после удаления углеродной оболочки.

*Формирование массивов ориентированных углеродных нанотрубок и их тонких архитектур.* Ориентированные нанотрубки могут производиться из углеродосодержащих материалов различными методами, включая: тепловую активацию или плазменное возбуждение реагентов (с или без катализаторов), нанолитографический подход и другие методы. Синтез ориентированных УНТ является очень перспективным в сравнении с лазерным или дуговым способом, так как в этом случае в продуктах синтеза отсутствуют нежелательные углеродные наноструктуры. Как уже упоминалось, химические, физические и электронные свойства УНТ зави-

сят от их геометрии и структуры, которые определены процедурой приготовления трубок. Недавно были созданы массивы УНТ с различными ориентациями и структурой, путём регулирования таких параметров CVD-процесса выращивания, как: размер и тип катализаторов, давление реакционного газа и температура процесса. Переплетенные МСУНТ синтезировались на SiO<sub>2</sub>-подложках на наночастицах кобальта. Хорошо ориентированные МСУНТ были сформированы на пористом кварце с внедренными частицами железа, на кремнии, покрытым кобальтом, стекле, покрытым никелем и железом; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или кремнии путем термического CVD-метода или плазменно-усиленного CVD. ОСУНТ были выращены путем разложения газа углеводородов, таких как: CH<sub>4</sub> или СО на монокаталитических катализаторах типа Fe, Co, Ni и сплавах типа Fe-Mo и Co-Mo.

Было установлено, что тип катализатора сильно влияет на диаметр, скорость роста, толщину стенок, морфологию и микроструктуру нанотрубок. Никель обеспечивает самую высокую скорость роста, наибольший диаметр и самые толстые стенки, тогда как Со приводит к самому низкому темпу роста, наименьшему диаметру и самой тонкой стенке. УНТ, катализированные Ni, имеют строгую ориентировку и самые гладкие и чистые поверхности стенок, тогда как трубки, выращенные с использованием Со-катализатора, покрыты аморфным углеродом и наночастицами его на внешней поверхности. Более тонкие пленки металла-катализатора обычно вызывают формирование меньших частиц катализатора и таким образом способствуют формированию углеродных нанотрубок с меньшим диаметром. Рост и структура УНТ сильно зависят от температуры. Эффект температуры на рост и структуру УНТ, используя CVD-процесс, был исследован в случае железа, инкорпорированного в кварц, при различных температурах от 600 до 1050° С с давлением газа в интервале от 0,6 до 760 Торр. При низком газовом давлении УНТ, выращенные при помощи CVD, полностью полы при низкой температуре и подобны бамбуковой структуре при высокой температуре процесса. Диаметр УНТ значительно увеличивается с температурой. При низком давлении газа диаметр трубок становится большим, главным образом, путем увеличения числа графитовых слоев стенок УНТ, тогда как, при высоком давлении диаметр становится большим за счет увеличения одновременно числа графитовых слоев стенки и внутреннего диаметра УНТ. Эти результаты свидетельствуют о том, что температура роста является критическим параметром при синтезе УНТ с различными структурами.

Рис. 6.21 изображает типичную экспериментальную систему для получения ориентированных УНТ с текущим катализатором.

Обширная область вертикально ориентированных УНТ синтезировалась на различных подложках пиролизом железифталоцианинов FeC<sub>32</sub>N<sub>8</sub>H<sub>16</sub> (Fe Pc) в потоке Ar/H<sub>2</sub> при 800 – 1100° С в двойной печи. Мас-

сивы ориентированных УНТ могут быть выращены на частично маскированной/предварительно структурированной поверхности или используя контактный печатный процесс. Рост углеродных нанотрубок на плоских микроструктурированных подложках Si иллюстрирован на рис. 6.22. CVD-рост осуществлялся при  $800^{\circ}\text{C}$  путем пиролиза ацетилена. Использовалась пленка Fe толщиной 30 нм с длиной сторон  $5 \times 5$  мкм,  $10 \times 10$  мкм и  $20 \times 20$  мкм с расстоянием между рядами в 15, 20 и 30 мкм соответственно, которая наносилась на поверхность Si и играла роль катализатора для роста УНТ. Затем микроструктурированные системы вертикально ориентированных углеродных нанотрубок были выращены на плоской поверхности Si с использованием CVD-технологии. Вертикальное расположение углеродных нанотрубок обеспечивается за счет Ван-дер-Вальсовского взаимодействия между соседними УНТ.

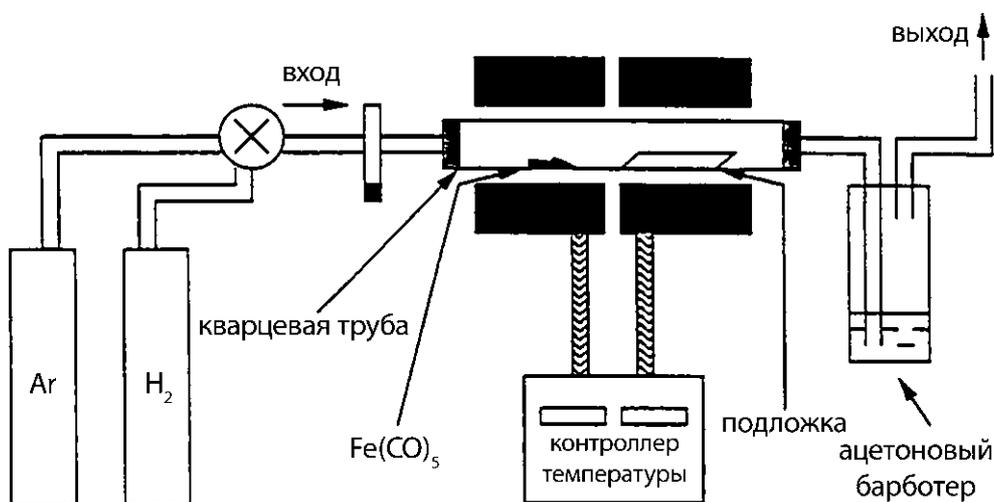


Рис. 6.21. Аппаратура пиролиза, используемая для синтеза ориентированных УНТ методом текущего катализатора [60]

Отклонение УНТ от вертикального положения наблюдается на рисунке в тех местах, где силы Ван-дер-Ваальса не обеспечивают их ориентированного положения (края рядов). Процесс изготовления УНТ, описываемый здесь, является весьма перспективным для целей создания радиочастотных усилителей, а также электронных пушек с холодной эмиссией электронов для дисплеев различного назначения.

Чтобы управлять потоком эмиттируемых электронов используется затворный электрод. В этом случае простая и желательная структура устройства – это вертикальный диод для полевой эмиссии, содержащий углеродные нанотрубчатые эмиттеры в области канавки (рис. 6.23).

Процесс создания канавок использовался для того, чтобы сформировать триодные структуры на основе УНТ, включая осаждение нескольких тонкопленочных слоев, структурирование (фотолитографическое), травление и осаждение Fe-катализатора на дно канавок. Несмотря на высокий

уровень контроля процессов CVD и усиленного плазмой CVD (PECVD), для роста УНТ требуются обработки при температурах выше  $500^{\circ}\text{C}$ , что значительно ограничивает выбор возможных материалов подложки и процессов интеграции. Для плоскопанельных дисплеев и вакуумной микроэлектроники УНТ должны быть осаждены на стеклянных или полимерных основаниях при температуре ниже  $300^{\circ}\text{C}$ . Недавно это демонстрировалось на примере низкотемпературного вертикального роста ( $120^{\circ}\text{C}$ ) ориентированных УНТ для полевых эмиттеров на пластмассовых подложках (каптоновая полимерная пленка) и на кремнии, используя процесс PECVD.

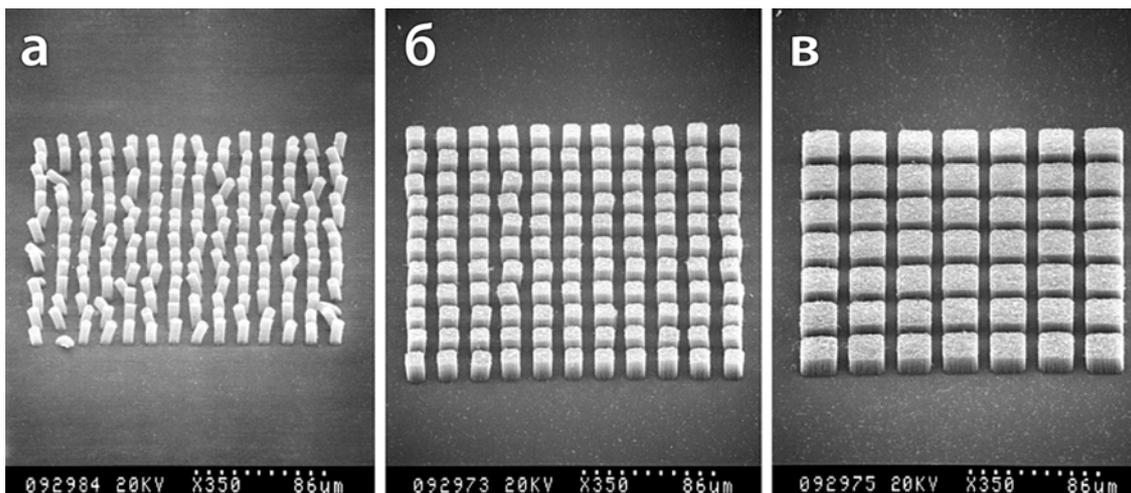


Рис. 6.22. Рост УНТ на планарной микроструктурированной Si-подложке: а – квадратные структурированные пленки Fe с боковым размером  $5 \times 5$  мкм и расстоянием между квадратами в 15 мкм (слева); б – картина квадратных областей с размером  $10 \times 10$  мкм и расстоянием между ячейками в 20 мкм (в центре); в – изображение полос с размером  $20 \times 20$  мкм и расстоянием между ячейками в 30 мкм (справа)

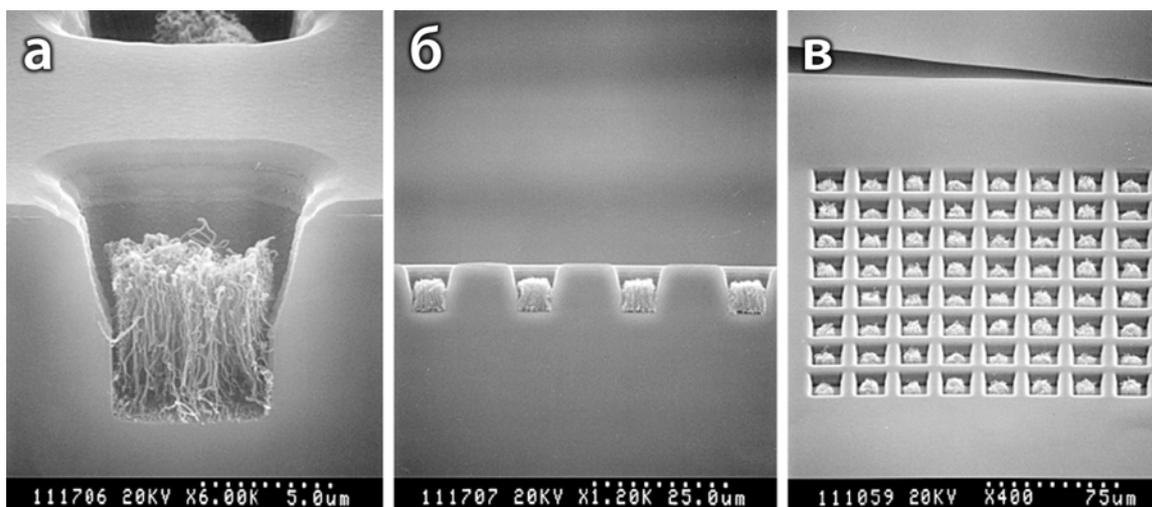


Рис. 6.23. СЭМ-изображение системы канавок глубиной 10 мкм с углеродными нанотрубками, выращенными только на дне этих канавок: а – вид сбоку; б – вид сверху

Измерения выхода эмиссии показывают низкое поле включения эмиссии, то есть поле, для которого  $j \approx 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup> (3,2 В/мкм) и низкое пороговое поле (4.2 В/мкм), при котором  $j \approx 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>.

Другой многообещающий способ управлять ориентированным ростом УНТ – это их синтез на шаблонах. Когда процесс CVD-роста выполняется, например, в порах (несколько нм в диаметре) шаблона, углеродные нанотрубки формируются в пределах каждой поры. Шаблон может быть затем растворен, вытравлен, оставляя свободно стоящим множество ориентированных УНТ. Полимеры, металлы, полупроводники и другие материалы были осаждены в поры различных шаблонов. Почти любой твердый материал может, в принципе, синтезироваться в нанопорах шаблонов. Имеется несколько доминирующих методов, обеспечивающих синтез наноструктур в шаблонах: электрохимическое осаждение, электролизное осаждение, химическая полимеризация, золь-гель осаждение и CVD-технология. Техника шаблонов позволяет создание широкого диапазона новых оптических и электронных устройств, МЭМС, биомедицинских хроматографов, датчиков, сенсоров и эффективных полевых эмиттеров.

Синтетические минеральные кристаллы, алюминофосфат  $AlPO_4-5$ , аэрогели кварца, мезопористый кварц и кремний, и анодные оксиды алюминия (ААО) являются очень пористыми материалами, которые нашли широкое применение при синтезе ориентированных УНТ CVD-методом. Процедура синтеза регулярно расположенных ориентированных УНТ на пористом кремнии и на пористом ААО к настоящему времени хорошо отработана в ряде лабораторий мира. Наиболее широко сейчас используется при синтезе наноматериалов шаблон на основе ААО. Самоорганизованная мембрана анодного оксида алюминия, изготовленная при определенных электрохимических условиях, обладает пористой структурой с однородными и параллельными нанопорами (рис. 6.24).

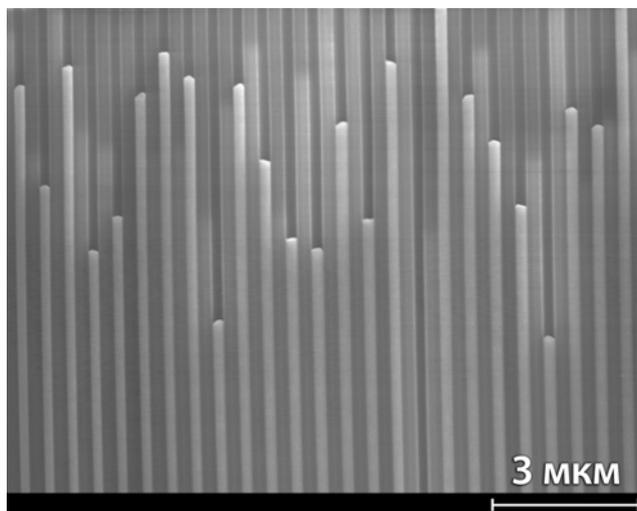


Рис. 6.24. Вид сбоку СЭМ-изображения каналов в  $Al_2O_3$  диаметром 500 нм, заполненных серебром

Диаметры этих пор являются электрохимически настраиваемыми в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Это – идеальный материал шаблона для того, чтобы создать массивы ориентированных наноструктур. Получены плотности пор порядка  $10^{11}$  пор/см<sup>2</sup>, а типичная толщина мембраны может варьироваться от 10 до 150 мкм. После того, как CVD процесс завершен, мембрана из ААО может быть химически удалена (растворена) и выявлен ансамбль свободно стоящих табулярных наноструктур с внешним диаметром, близким к размеру пор. Таким образом, используя эти мембраны, можно создать очень большие панели хорошо ориентированных УНТ, которые могут быть использованы в качестве плоскопанельных дисплеев с холодным катодом.

Использование мягких литографических методов для изготовления структурированных ориентированных массивов УНТ открывает перспективы изготовления различных наноустройств для широкого круга применений. Выращивание трехмерных архитектур углеродных нанотрубок, которые могут быть интегрированы в микроэлектронные цепи или МЭМС, все еще остается задачей будущего. Одно или двухмерные связи и/или переходы с нанотрубками были изготовлены *in situ* в процессе роста и последующего наноструктурирования. Однако соединение нанотрубок с подложкой и/или металлическими пленками – это до сих пор критическая проблема в реализации трехмерных приборов на основе УНТ. Примером успешной реализации такой архитектуры является выращивание МСУНТ под тонким слоем Ni, когда во время роста УНТ пленка никеля отрывается от подложки Si и остается на торцах трубок. Такое выращивание УНТ с подъемом пленки позволяет связать тонкопленочные металлические области и подложку Si через ансамбль нанотрубок, давая возможность создания трехмерных архитектур нанотрубок.

Специалисты Политехнического института в Трое (США) разработали и сформировали нанотрубочные структуры на микроструктурированных областях на кварце (SiO<sub>2</sub>) и кремниевых поверхностях. Микроструктурирование Si/SiO<sub>2</sub>-системы было произведено с использованием стандартной фотолитографии, сопровождаемой комбинацией влажного и/или сухого травления. Шаблонный материал катализатора не использовался в этой процедуре. CVD рост УНТ диаметром 20 – 30 нм происходил путем экспозиции подложек в среде паровой смеси ксилена/ферроцена (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> / Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) при 800° С. На кремнии рост УНТ не обнаруживался, однако вертикально ориентированные нанотрубки превосходно растут на SiO<sub>2</sub> – микроструктурированных областях (рис. 6.25). Каждая из колонок состоит из нескольких десятков нанотрубок, выращенных в вертикальном направлении, перпендикулярно к SiO<sub>2</sub> ячейкам на Si/SiO<sub>2</sub>-шаблоне. Одновременная интеграция упорядоченных структур нанотрубок по различным геометрическим направлениям на общей подложке может быть важной в изготовлении ряда микро- и наноэлектромеханических устройств.

Тот факт, что нанотрубки растут нормально к поверхности  $\text{SiO}_2$ , открывает хорошие возможности одновременного роста массивов УНТ, имеющих взаимно ортогональную ориентацию и даже массивов, расположенных под углом друг к другу, например, области на поверхности кварцевой подложки, которые не ортогональны с основной поверхностью подложки.

Применение электрического поля при выращивании нанотрубок позволяет управлять их направленным ростом. Использование этого эффекта и микроструктурирование областей с твердым катализатором совместимо с современными стратегиями полупроводниковой технологии и может внести свой вклад в интеграцию нанотрубок в сложные приборные архитектуры.

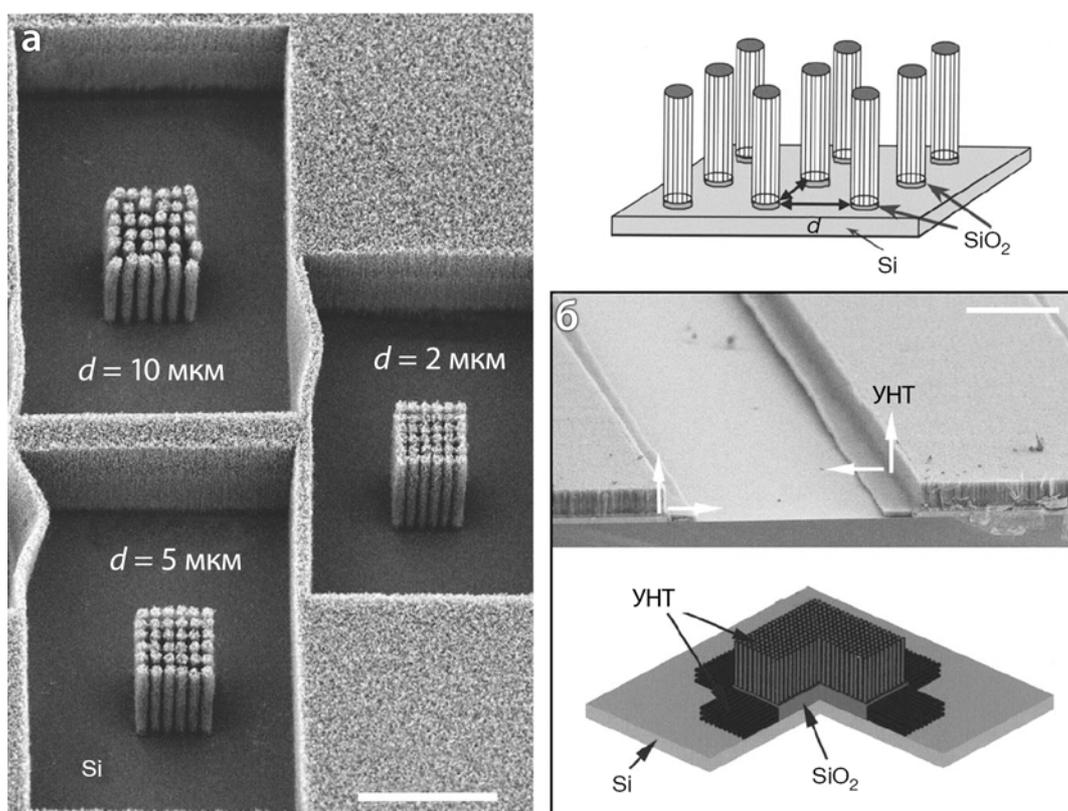


Рис. 6.25. Ориентированный рост нанотрубок:

а – СЭМ-изображение трех блоков цилиндрических столбиков (диаметром  $\approx 10 \text{ мкм}$ ) систем ориентированных УНТ; б – вертикальный и горизонтальный рост ориентированных УНТ, представленный на сечении структурированной  $\text{Si/SiO}_2$  пластины (ячейки масштаба  $\sim 100 \text{ мкм}$ )

Недавно был разработан контролируемый метод (каталитическое разложение ацетилена) синтеза спиральных (катушкообразных) нанотрубок, в котором массивы ориентированных нанотрубок используются как шаблон, обеспечивающий условия асимметричного роста УНТ. Эти спиральные нанотрубки с различным шагом и диаметром катушек выявляют потенциальное использование их в наноэлектронике и наномеханике.

## 6.6. Пучки заряженных частиц низких и средних энергий в нанотехнологиях

Проведение исследований физических, химических и механических свойств материалов и объектов, структурированных в наноразмерных масштабах, а также возможность влиять на эти свойства является необходимым условием при разработке перспективных нанотехнологий. В связи с этим стоит проблема создания новых видов инструментов, которые могли бы обеспечить проведение как анализа структуры и элементного состава новых наноматериалов и нанообъектов, так и технологий их изготовления и использования. Среди широкого круга физических принципов, на основе которых должны разрабатываться новые инструменты, особое внимание уделяется сфокусированным пучкам заряженных частиц низких и средних энергий. В первую очередь это связано с тем, что размер сфокусированного пучка составляет от нескольких единиц до десятков нанометров. Поэтому за счет взаимодействия частиц пучка с веществом можно локально модифицировать его физические и химические свойства в наноразмерных масштабах.

Сфокусированные пучки электронов, которые нашли широкое применение в растровой электронной микроскопии, в настоящее время так же широко применяются в пучковой электронной литографии (EBL, e-beam lithography) [61, 62]. Сфокусированные пучки тяжелых ионов, которые ранее применялись в основном во вторичной ионной масс-спектрометрии, благодаря способности распылять атомы обрабатываемого образца используются в настоящее время в приборах FIB (Focusing Ion Beam) для создания трехмерных наноразмерных структур [63, 64]. Сфокусированные пучки легких ионов мегаэлектронвольтовых энергий первоначально применялись в ядерных сканирующих микронзондах для целей локального элементного микроанализа вещества. В последнее время применение ядерных микронзондов достигло большого прогресса так же и в пучковой ионной литографии для создания трехмерных наноразмерных структур [65, 66]. Такая технология получила название p-beam writing (PBW). Рассмотрению состояния развития этой технологии уделяется особое внимание. Рассматриваются как проблемы, стоящие при создании мегаэлектронвольтовых нанопучков так и вопросы, связанные с метрологией определения параметров пучков, применением различных резистивных материалов и общих принципов технологии PBW. Все аспекты рассматриваются в сравнении с более развитыми технологиями EBL и FIB. Для большего понимания возможностей нанотехнологий, связанных с созданием наноразмерных структур, рассмотрены некоторые области приложений: нанштамповка (nanoimprinting), микрообработка кремния, биомедицинские приложения, микрофотоника и микроструйные устройства.

### 6.6.1. Особенности прохождения ускоренных заряженных частиц в веществе

Различные типы заряженных частиц в зависимости от их энергии по-разному взаимодействуют с веществом в твердой фазе. В качестве иллюстрации на рис. 6.26 представлено три разновидности пучков [66]. Это низкоэнергетичные пучки электронов и тяжелых ионов и пучки легких ионов средних энергий. Основным механизмом взаимодействия низкоэнергетичных электронов сфокусированного пучка с веществом является их рассеяние на атомарных электронах. В результате чего первичные электроны многократно отклоняются на большой угол, образуя классическую грушевидную форму области ионизации вокруг точки соприкосновения первичного сфокусированного пучка. В приведенном на рис. 6.26 примере проведены расчеты с применением компьютерного моделирования на основе метода Монте-Карло [67], где сфокусированный пучок электронов с энергией 50 кэВ проникает на глубину до 40 мкм в резистивном материале РММА (poly methyl methacrylate) и при этом отклоняется от оси до 20 мкм.

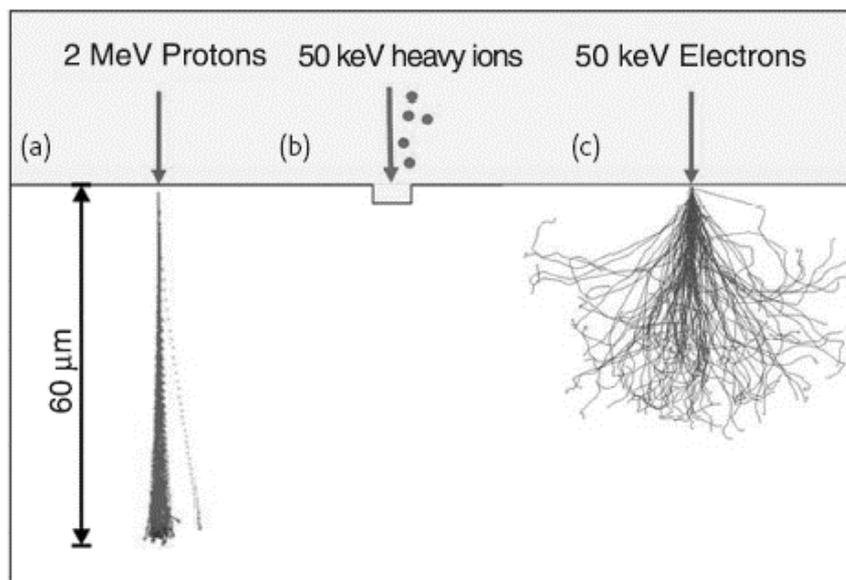


Рис. 6.26. Схематическое изображение взаимодействия пучков различных типов заряженных частиц низких и средних энергий с веществом [66]

Эта особенность электронного пучка затрудняет создание трехмерных структур с высоким отношением высоты объекта к его характерному поверхностному размеру. Также негативным фактором, влияющим на процесс облучения вещества, является эффект близости (proximity effect), который заключается в наличии вторичных электронов с достаточно высокой энергетической составляющей, способных вносить дополнительную дозу при облучении. Это требует внесения коррекции при определении дозы.

Для сфокусированных пучков низкоэнергетичных тяжелых ионов характерным механизмом взаимодействия с веществом является рассеяние падающих ионов на ядрах атомов мишени. За счет передачи импульса ионов пучка атомам приповерхностного слоя материала происходит их переупорядочивание, что приводит к химическим и структурным изменениям, таким как распыление атомарных и молекулярных образований. Процесс распыления, рассчитанный с помощью метода Монте-Карло (например, с применением численного кода SRIM [67]), показывает, что скорость распыления для ионов Ga с энергией 30 кэВ составляет от 1 до 10 атомов мишени на падающий ион в зависимости от типа материала. Однако скорость распыления может быть значительно увеличена за счет подачи молекул химически активного газа в область взаимодействия пучка с материалом, например хлора.

Сфокусированные пучки легких ионов с энергией нескольких мегаэлектронвольт могут взаимодействовать как с электронами, так и с ядрами атомов облучаемого материала. Однако вероятность взаимодействия иона с электронами на несколько порядков выше, чем вероятность рассеяния на ядрах атомов на первой половине своего пути. Из-за большого различия в массах ион-электронные взаимодействия не могут значительно изменить траекторию движения падающего иона, которая мало отличается от прямой линии, что видно на рис. 6.26. Так как энергия, теряемая ионом при такого рода взаимодействиях мала, с наиболее вероятной величиной на уровне 100 эВ, тысячи взаимодействий с электронами атомов материала могут произойти до тех пор, пока ион полностью потеряет свою кинетическую энергию. По мере потери энергии и, следовательно, уменьшения скорости движения вероятность взаимодействия с ядрами атомов материала увеличивается и происходит заметное искривление траектории иона (рис. 6.26). Отличительной особенностью пучков легких ионов средних энергий по сравнению с электронными пучками является практическое отсутствие вторичных электронов с энергией, способной значительно влиять на дозу облучения материала (эффект близости). Глубина проникновения иона для выбранного материала зависит от его энергии и строго определена, что является важным свойством и позволяет создавать многоуровневые трехмерные объекты в однослойных резистивных материалах. Расчеты с применением численного кода SRIM показывают, что протоны с энергией 2 МэВ имеют глубину проникновения в материале PMMA 60.8 мкм с отклонением на уровне 2 мкм в конце своего пути. Однако уширение пучка на глубине 1 мкм составляет лишь 3 нм и 30 нм на глубине 5 мкм. Это свойство позволяет создавать трехмерные нанообъекты с высоким отношением высоты объекта к его характерному поверхностному размеру (ширине) и высоким качеством боковых стенок (шероховатость на уровне 3 нм).

## 6.6.2. Зондовые системы формирования пучков заряженных частиц

Принципы формирования электронного пучка в системах электронной пучковой литографии (EBL) аналогичны сканирующему электронному микроскопу (SEM), где электронный пучок фокусируется в пятно на образце с помощью электромагнитных линз с аксиальной симметрией и сканируется в необходимой области для получения изображения. Основные отличия EBL и SEM заключаются в том, что в SEM вторичные и обратно рассеянные электроны и характеристическое рентгеновское излучение, индуцированное электронами пучка фиксируется с помощью детектирующих устройств для целей получения изображения и элементного анализа.

В системах EBL важными являются: высокоточное позиционирование образца за счет контроля его положения с применением лазерной интерферометрии, система измерения размеров пятна, измерение тока с помощью цилиндра Фарадея снабженного интегратором способным измерять пикоамперные токи для нормализации дозы, высокоскоростная система сброса пучка во время перемещения образца, специализированное программное обеспечение для управления сканированием пучком в соответствии с цифровым шаблоном, подготовленным с использованием одной из CAD программ. На рис. 6.27, заимствованном из работы [68], показана схема коммерческой установки JBX-9300FS, выпускаемой компанией JEOL [69], с применением термо-полевой электронной пушки.

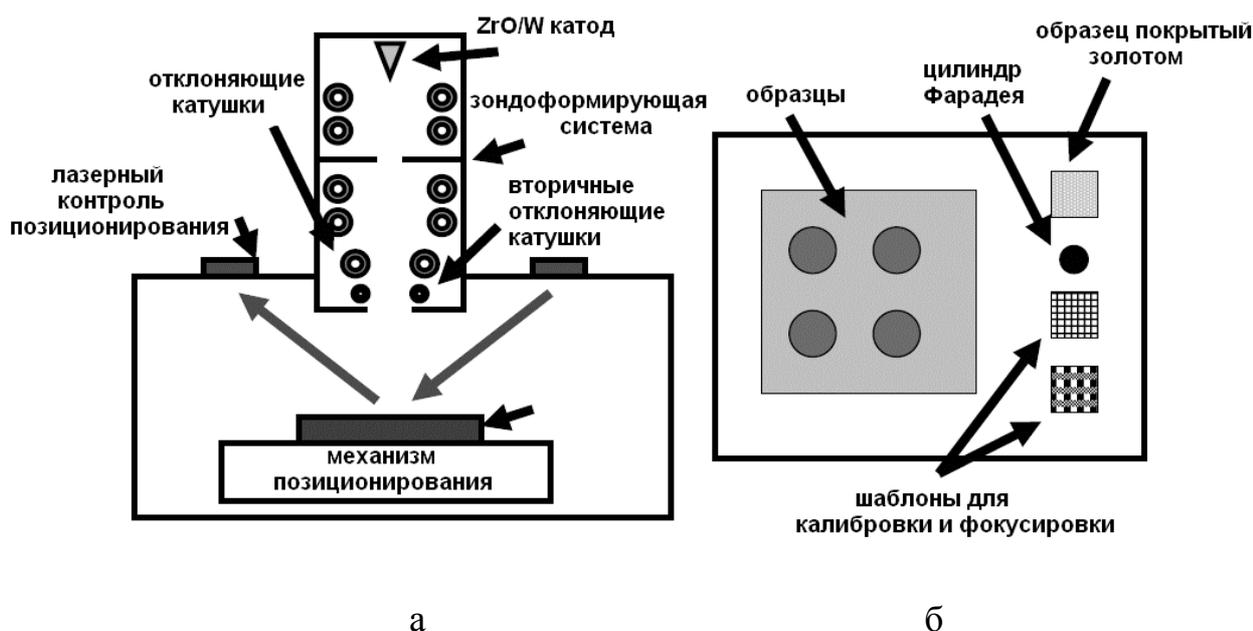


Рис. 6.27. Схематическое представление EBL системы JBX-9300FS: а – общий вид; б – держатель образцов и вспомогательных объектов

Минимальный размер пучка на образце 4 нм с реализуемым током в пределах от 50 пА до 50 нА. Частота сканирования до 50 МГц, область грубого сканирования  $500 \times 500$  мкм<sup>2</sup>, область точного сканирования  $4 \times 4$  мкм<sup>2</sup> (вторичные отклоняющие катушки) с разрешением 1 нм.

Общая схема формирования сфокусированного пучка тяжелых ионов низких энергий в устройствах FIB показана на рис. 6.28. Здесь общие принципы создания сфокусированного пучка аналогичны системе фокусировки электронных пучков, при этом основным отличием является применение пучка ионов галлия ( $\text{Ga}^+$ ) вместо электронного пучка. Ионный пучок создается при помощи жидкометаллического источника (LMIS), где приложение высокого электрического поля вызывает эмиссию положительно заряженных ионов из конического электрода жидкого галлия.

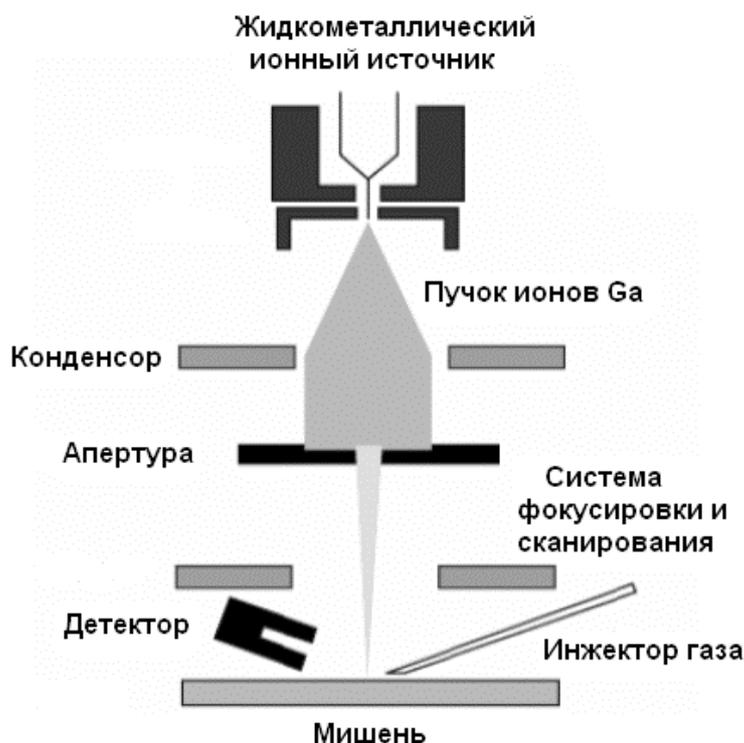


Рис 6.28. Схема формирования сфокусированного пучка тяжелых ионов низких энергий в устройствах FIB

Набор апертур используется для того, чтобы выбрать необходимый ток пучка и обеспечить требуемый размер сфокусированного пучка. Типичная энергия пучка от 30 до 50 кэВ; наилучшее разрешение, которое может быть получено, оценивается величиной 5 – 7 нм.

Пучок сканируется по образцу, который установлен в вакуумной камере с давлением на уровне  $10^{-7}$  Мбарр. В процессе столкновения с поверхности образца эмитируются электроны и рассеянные атомарные и молекулярные образования. Детектирование вторичных электронов позволяет получать изображение поверхности образца в растре сканирования. Бо-

лее полное описание принципов работы и приложений можно найти в работе [70].

Как и в случае устройств электронно-пучковой литографии специализированный сканирующий микронд, предназначенный для целей ионно-пучковой литографии, состоит из ионной пушки, зондоформирующей системы и мишенной камеры (рис. 6.29). Здесь в качестве ионной пушки выступает электростатический ускоритель с анализирующим магнитом, на выходе из которого создается пучок ускоренных легких ионов ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $He^+$ ) до энергии нескольких МэВ. Далее происходит его формирование с помощью системы объектного и углового коллиматоров для того, чтобы фокусирующая система, состоящая из мультиплета магнитных квадрупольных линз, обеспечила фокусировку пучка на мишени в пятно с минимально возможными размерами.

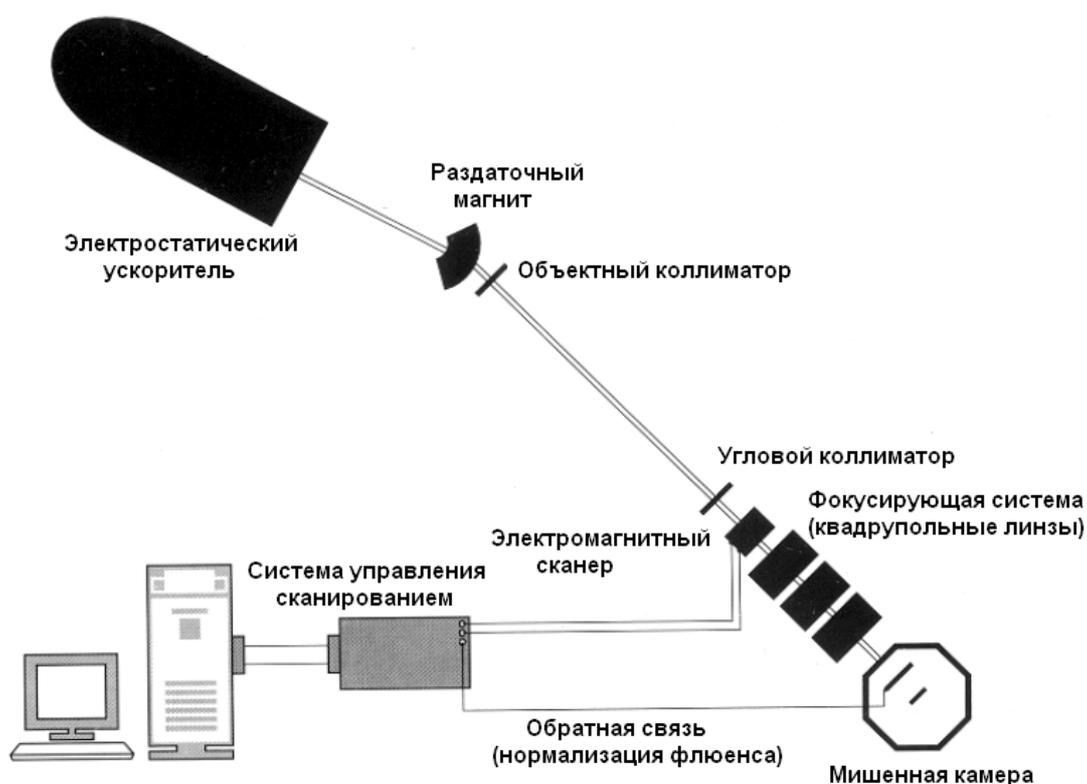


Рис. 6.29. Схема формирования сфокусированного пучка легких ионов средних энергий в ядерном сканирующем микронде для целей технологии p-beam writing

В настоящее время наилучшие результаты получены на установке Центра Ионно-Пучковых Приложений (CIBA) Национального Университета Сингапура [71, 72]. В качестве ускорителя здесь применен электростатический ускоритель Singletron™ голландской компании NVEE [73] с максимальным напряжением на кондукторе 3.5 МВ, который обеспечивает высокую монохроматичность пучка  $\Delta E/E=10^{-5}$  и яркость около 70 пА/(мкм<sup>2</sup>мрад<sup>2</sup> МэВ).

Фокусирующая система состоит из триплета магнитных квадрупольных линз (OM52) компании Oxford Microbeam [74] с коэффициентами уменьшения  $228 \times 60$  и имеет длину около 7 м (от объектного коллиматора до мишени). Сканирование пучка осуществляется ферромагнитной сканирующей системой, которая обеспечивает растр сканирования  $0.5 \times 0.5$  мм<sup>2</sup> с частотой до 10 кГц. Для более быстрого сканирования применена электростатическая система сканирования с частотой до 1 МГц и растром сканирования  $50 \times 50$  мкм<sup>2</sup>. Трехкоординатный (XYZ) механизм перемещения компании Burleigh Inchworm позволяет позиционировать мишень в пределах  $25 \times 25$  мм<sup>2</sup> с точностью 20 нм в замкнутом цикле. На этой микронзондовой установке получены размеры пятна на мишени  $290 \times 450$  нм<sup>2</sup> с током протонного пучка 50 пА и размерами пучка ионов  $H_2^+$   $35 \times 75$  нм<sup>2</sup> при токе на уровне 1 фА.

Несмотря на значительный прогресс в параметрах установок ядерных микронзондов и ряд предпочтительных свойств сфокусированных пучков ионов мегаэлектронвольтных энергий перед аналогичными пучками электронов и тяжелых ионов низких энергий, перспективы изготовления коммерческих образцов связаны, в первую очередь, с разработкой новых схем компоновки микронзондов, которые позволят создать более компактную установку. В работах [75, 76] предложен один из вариантов такой компоновки, позволяющий уменьшить размеры установки более чем в пять раз до пяти метров в длину и улучшить параметры пучка на мишени.

Величина коэффициентов уменьшения зондоформирующих систем ядерных микронзондов находится на достаточно низком уровне по сравнению с SEM. Поэтому необходимо разрабатывать новые зондовые системы с коэффициентами уменьшения на уровне 1000 – 10000 на базе принципиально новых линз, позволяющих уменьшить рабочее расстояние до 5 мм. Системы с такими коэффициентами уменьшения будут обладать большими абберациями, поэтому требуется применение новых типов источников ионов со значительно большей величиной яркости. В работах [77 – 78] рассмотрено применение полевого источника ионов  $He^+$  с яркостью  $10^9$  А/м<sup>2</sup>ср, что на семь порядков превышает яркость существующих высокочастотных источников ионов. Однако невысокий суммарный ток такого источника (около 100 пА при энергетическом разбросе  $< 1$  эВ) требует разработки принципиально новых схем стабилизации высокого напряжения в электростатических ускорителях.

Метрологические аспекты определения размеров пучка на мишени в устройствах использующих сфокусированные электронные пучки достаточно хорошо отработаны. В связи с тем, что выход вторичных электронов при взаимодействии легких ионов с веществом значительно ниже и существует принципиальное отличие их прохождения внутри самого вещества по сравнению с электронами, поэтому в настоящее время очень

остро стоит проблема разработки стандартов по определению размеров пучка  $< 30$  нм [79].

### 6.6.3. Взаимодействия ускоренных заряженных частиц с резистивными материалами

Ускоренные заряженные частицы, проходя в образце, вызывают изменение физико-химических свойств облученной области. При обработке образца соответствующим проявителем с применением в некоторых процессах электрохимического травления удаляется облученная область, в этом случае резистивный материал называется позитивным, и напротив, удаление необлученной области присуще негативным резистивным материалам. Так в полимерных материалах типа РММА прохождение в них протонов приводит к разрыву полимерных цепочек. В результате облученная область содержит молекулярные соединения с малым молекулярным весом, которая удаляется при воздействии, например, водного раствора изопропилированного спирта (IPA) в соотношении 3:7 (рис. 6.30а). С другой стороны в материале SU-8 протоны создают межмолекулярные поперечные связи, что приводит к увеличению стойкости к химическому проявителю, который удаляет необлученную область и поэтому такой резистивный материал является негативным по отношению к процессу облучения пучком заряженных частиц (рис. 6.30б) [80].

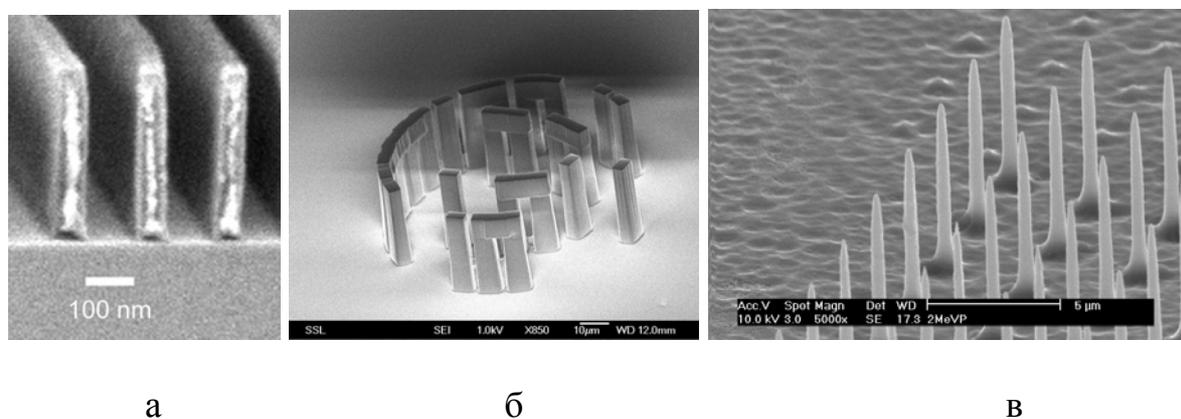


Рис. 6.30. Изображение трехмерных наноразмерных структур, полученных с помощью технологии p-beam writing [81]: а – SEM изображение параллельных линий, полученных в слое РММА толщиной 350 нм; б – микроскопическая копия монументального строения Stonehenge, полученная в однослойном резистивном материале SU-8, за счет варьирования энергии протонов; в – массив иголок с высоким соотношением высоты к ширине, полученных в массивном объеме кремния (кривизна острия 15 нм)

Радиационные повреждения кремния р-типа приводят к увеличению удельного сопротивления облученной области, что позволяет с помощью электрохимического травления образовать в необлученной области порис-

тую структуру, которая в последствии удаляется с мощью раствора гидроксида калия. Такая технология дает возможность создавать трехмерные наноструктуры в массивном объеме кремния (рис. 6.30в). Аналогичный механизм создания трехмерных структур применяется и для GaAs [81].

Основной отличительной особенностью технологии с применением пучка протонов по сравнению с электронным пучком является то, что в случае более легких электронов с уменьшением размеров структур необходимо использовать меньшую толщину резистивных материалов (рис. 6.31) (как правило, резистивный материал наносится на подложку с применением центрифуги).

Это является следствием рассеяния электронов при их прохождении в образце и структуры при этом являются практически двумерными. В то же время пучок протонов практически не уширяется в резистивных материалах, что в этом случае позволяет создавать трехмерные наноструктуры. Немаловажным фактором является также величина необходимой дозы при облучении резистивных материалов с целью получения желаемого результата. Для случая протонов по оценке работы [81] она на два порядка ниже, чем необходимо для электронного пучка. В таблице 6.3 приведены значения дозы для различных материалов [82].

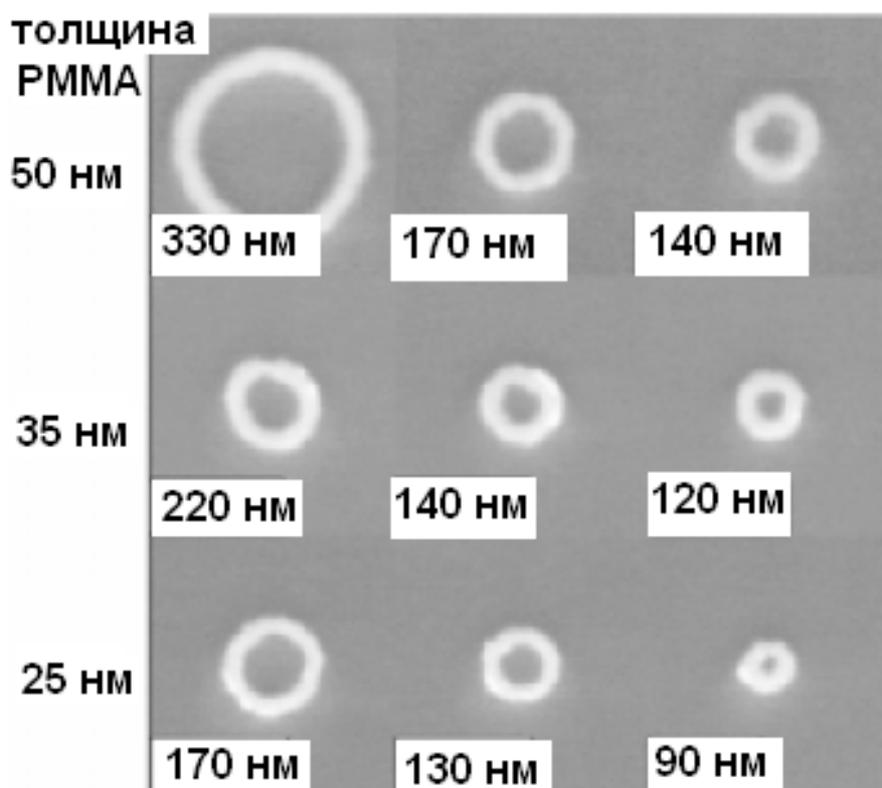


Рис. 6.31. Зависимость толщины слоя резистивного материала PMMA от поверхностного размера наноструктуры для технологии EBL

## Применение различных резистивных материалов в технологии РВW

Резистивный материал	Тип	Необходимая доза, нК/мм <sup>2</sup>	Наименьший полученный характерный размер
PMMA	позитивный	80 – 150	20 – 30 нм
SU-8	негативный	30	60 нм
HSQ	негативный	30	22 нм
PMGI	позитивный	150	1.5 мкм
WL-7154	негативный	4	800 нм
TiO <sub>2</sub>	негативный	8000	5 мкм
Si	негативный	80 000	15 нм (острие иголки)
DiaPlate	негативный	10	10 мкм
ADEPR	негативный	125 – 238	5 мкм
Forturan	позитивный	1	3 мкм
PADC (CR-39)	позитивный	600	5 мкм
ma-N 440	негативный	200	400 нм
GaAs	негативный	100 000	12 мкм

Как видно из таблицы, в зависимости от материала и дозы можно получить наноструктуры с характерным размером 20 – 30 нм для материала PMMA, а для кремния 15 нм.

### Контрольные вопросы

1. Перечислите основные методы получения наноматериалов.
2. Каковы особенности получения нанопорошков?
3. Что такое компактирование?
4. Способы получения беспористых нанокристаллических материалов.
5. Недостатки метода интенсивной пластической деформации для получения нанокристаллических материалов.
6. Какие методы положены в основу тонкопленочной технологии получения наноструктурных пленок, покрытий?
7. В чем отличия метода магнетронного распыления от метода вакуумно-дугового осаждения?
8. С помощью, каких методов можно получать фуллерены?
9. Какие атомные субстанции являются эффективными катализаторами роста УНТ, в частности, массивов ориентированных УНТ?
10. Каковы основные особенности выращивания УНТ методом дугового разряда?
11. Какова роль шаблонов при выращивании массивов ориентированных УНТ?

12. Каковы особенности прохождения ускоренных низкоэнергетических пучков электронов и ионов, а также пучков легких ионов средних энергий в веществе? В чем отличия?
13. Основные отличия электронной пучковой литографии от сканирующей электронной микроскопии.
14. Отличительные особенности применения пучка протонов в сравнении с электронным пучком для резистивных материалов.

### **Литература к разделу 6**

1. Гусев А. И., Ремпель А. Л. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
2. Поздняков В. А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов. – М.: МГИУ, 2007. – 424 с.
3. Суздаев И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
4. Алымов М. И., Зеленский В. А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
5. Новые материалы. Под ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
6. Новое в технологии получения материалов / Под ред. Ю. А. Осипьяна и А. Хауффа. – М.: Машиностроение, 1990. – 448 с.
7. Gunter В., Kumpmann А. Ultrafine oxide powdes prepared by inert gas evaporation // Nanostruct. Mater. – 1992. – Vol. 1. – No. 1. – P. 27-30.
8. Котов Ю. А., Яворский Н. А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // ФИХОМ. – 1978. – № 4. – С. 24-30.
9. Ivanov V. V., Kotov Y. A., Samatov O. H. et al. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed powder // Nanostruct. Mater. – 1995. – Vol. 6, No. 1-4. – P. 287-290.
10. Ген М. Я., Миллер А. В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 2. – С. 150-154.
11. Champion Y., Bigot J. Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders // Scr. Met. – 1996. – Vol. 35, No. 4. – P. 517-522.
12. Благовещенский Ю. В., Панфилов С. А. Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии // Электрометаллургия. – 1999. – № 3. – С. 33-41.
13. Кипарисов С. С., Падалко О. В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1988. – 448 с.
14. Карлов Н. В, Кириченко М. А., Лукьянчук Б. С. Макроскопическая кинетика термохимических процессов при лазерном нагреве: состояние и перспективы // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 3. – С. 223-243.

15. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения / Отв. ред. И. М. Федорченко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 624 с.
16. Лентьевф О. Н., Алымов М. И., Теплов О. А. Гетерофазный синтез железомедных порошков // ФиХОМ – 1996, № 5. – С. 105-109.
17. Kriechbaum G. W., Kleinschmidt P. Superfine oxide powders – Flame hydrolysis and hydrothermal synthesis // *Angew. Chem. Adv. Mater.* – 1989. – Vol. 101, No. 10. – P. 1446-1453.
18. Vykov Y., Gusev S., Ereemeev A. et al. Sintering of nanophase oxide ceramics by using millimeter-wave radiation // *Nanostr. Mat.* – 1995. – Vol. 6, No. 5-8. – P. 855-858.
19. Chen I. -W., Wang X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth // *Nature.* – 1996. – Vol. 404, No. 9. – P. 168-171.
20. Alymov M. I., Leontieva O. N. Synthesis of nanoscale Ni and Fe powders and properties of their compacts // *Nanostr. Mat.* – 1995. – Vol. 6, No. 1-4. – P. 393-395.
21. Ковнеристый Ю. К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. – М.: Наука, 1999. – 80 с.
22. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
23. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: Металлургия, – 1986. – 176 с.
24. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
25. Bunshah R. F. et al. Deposition technologies for films and coating. – Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publications. – 1982. – 489 p.
26. Никитин М. М. Технология и оборудование вакуумного напыления. – М.: Металлургия, 1992. – 92 с.
27. Технология тонких пленок. / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. – М.: Сов. Радио, 1970. Т.1. – 664 с., Т.2. – 768 с.
28. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок.– М.: Атомиздат, 1979. – 374 с.
29. Андреев А. А., Саблев В. П., Шулаев В. М., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. – 278 с.
30. Береснев В. М., Перлов Д. Л., Федоренко А. Д. Экологически безопасное вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий. – Харьков: ХИСП, 2003. – 292 с.
31. Данилин Б. С., Сырчин. В. К. Магнетронные распыленные системы. – М.: Радио и связь, 1982. – 287 с.
32. Кострежецкий А. И. и др. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме. – М.: Машиностроение, – 1991. – 217 с.

33. Макарова Т. П. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, вып. 3. – С. 257-293.
34. Нащекин А. В., Колмаков А. Г., Сошников И. П. и др. Применение концепции мультифракталов для характеристики структурных свойств композитных пленок фуллерена C<sub>60</sub> легированных CdTe // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т.29, вып. 14. – С.8-14.
35. Caricato A. P., Barucca G., Di Cristoforo A. et al. Excimer pulsed laser deposition and annealing of YSZ nanometric films a Si substates // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 248. – P. 270-275.
36. Koba S., Žužeka K., Sarantopoulou E. et al. Nanocrystalline Sm–Fe composites fabricated by pulse laser deposition at 157 nm // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 248. – P. 349-354.
37. Amoroso S., Ausanio G., de Lisio C. et al. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 247. – P. 71-75.
38. Белый А. В., Карпенко Г. Д., Мышкин Н. К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. – М.: Машиностроение, 1991. – 192 с.
39. Белянин А. В., Кривченко В. А., Лопав Д. В. Наноструктурированные пленки ZnO для устройств микроэлектроники и оптики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2006. – № 6. – С. 48-54.
40. Шулаев В. М., Андреев А. А. Сверхтвердые наноструктурные покрытия в НИЦ ХФТИ // ФИП. – 2008. – Т. 6, № 1-2. – С. 4-19.
41. Пат.1757249 РФ, МКИ С23 С14/00 / В. Т. Толок, О. М. Швец, В. Ф. Лымарь, В. М. Береснев, В. И. Гриценко, М. Г. Кривонос. № 4824783/SU. Заявлено 11.05.90; опубл. 15.07.92.
42. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев. – Харьков. ХНУ им. В. Н. Каразина, 2007. – 576 с.
43. Ягодкин Ю. Д. Ионно-лучевая обработка металлов и сплавов // Итоги науки и техники сер. Металловедение и термическая обработка металлов. М.: ВИНТИ. – 1980. – Т. 14. – С. 142-185.
44. Аброян И. А., Андронов А. Н., Титов Ф. Т. Физические основы электронной и ионной технологии. – М.: Высшая школа, 1984. – 530 с.
45. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
46. Кадыржанов К. К., Комаров Ф. Ф., Погребняк А. Д., Русаков В. С., Туркебаев Т. Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – М.: МГУ, 2005. – 638 с.
47. Poate J. M., Foti G., Jacobson D. C. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams. – New York: Plenum Press, 1983. – 243 p.

48. Реди Дж. Промышленные применения лазеров. – М.: Мир, 1981. – 638 с.
49. Ченг Ли, Плот К. Молекулярно-лучевая эпитаксия. – М.: Мир, 1989. – 387 с.
50. Сыркин В. Г. CVD метод – химическое парофазное осаждение. – М.: Наука, 2000. – 47 с.
51. Андриевский Р. А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 5. – С. 431-448.
52. Семикина Т. В, Венгер Э. Ф. Комащенко В. Н. // Зб. наук. праць «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур» FMMN–2008. Харків, Україна, Т. 1. – С. 76-79.
53. Лозовик Ю. Е., Попов А. В. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. – 1997. – Т. 167, № 7. – С. 751-774.
54. Нерушев О. А., Сухинин Г. И. Кинетика образования фуллеренов при элетродуговом испарении графита // ЖТФ. – 1997. – Т 67, № 2. – С 41-49.
55. Горелик О. П., Дюжев Г. А., Новиков Д. В. и др. Кластерная структура частиц фуллереносодержащей сажи и порошок фуллеренов C<sub>60</sub> // ЖТФ. – 2000. – Т. 70, вып. 11. – С. 118-125.
56. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и эмиссионные свойства // УФН. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401-438.
57. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.: БИНОМ, 2006. – 293 с.
58. Ткачев А. Г., Золотухин И. В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. – М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
60. Komarov F. F., Mironov A. M. Carbon Nanotubes Presents and Future // Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – Vol. 5, No. 3. – P. 411-429.
61. Ressler L., Grisolia J., Martin C. et al. Fabrication on planar cobalt electrodes separated by a sub – 10 nm gap using high resolution electron beam lithography with negative PMMA // Ultramicroscopy. – 2007. – Vol. 107. – P. 985-988.
62. Robert A. Lee, Patrick W. Optical image formation using surface relief micrographic picture elements // Microelectronic Engineering. – 2007. – Vol. 84. – P. 669-672.
63. Gierak J., Septier A., Vien C. Design and realization of a very high – resolution FIB nanofabrication instrument // Nucl. Instr. and Meth. – 1999. – Vol. A 427. – P. 91-98.
64. Chyr I., Steck A. J. GaN focused ion beam micromachining with gas-assisted etching // J. Vac. Sci. Technol. – 2001. – Vol. B 19. – P. 2547-2550.
65. Watt F., Bettiol A. A., van Kan J. A. et al. Ion beam lithography and nanofabrication: A review // International Journal of Nanoscience (IJN). – 2005. – Vol. 4, No. 3. – P. 269-286.

66. Watt F., Breese Mark B. H., Bettiol A., van Kan J. A. Proton beam writing // *Materialstoday*. – 2007. – Vol. 10, No. 6. – P. 20-29.
67. Hovington P., Drouin D., Gauvin R. et al. A new Monte Carlo code inc language for electron beam interactions – part III stopping power at low energies // *Scanning*. – 1997. – Vol. 19. – P. 29-35,  
<http://www.gel.usherb.ca/casino/index.html>
68. Yamashita T. // PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, august, 2005.
69. <http://www.jeol.com>
70. Reyntjens S., Puers R. A review of focused ion beam applications in microsystems technology // *J. Micromech. Microeng.* – 2001. – No. 11. – P. 287-300.
71. Watt F., van Kan J. A., Rajta I. et al. The National Nniversity of Singapore high ion nano-probe facility: Performers test // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2003. – Vol. B 210. – P. 14-20.
72. Jeroen A., van Kan J. A., Bettiol A. A. et al. Proton beam writing: a progress review // *Int. J. Nanotechnology*. – 2004. – Vol. 1, No. 4. – P. 464-477.
73. Mous D. J. W., Haitsma R. G., Butz T. et al. The novel ultrastable HVEE 3,5 Mv singletron accelerator for nanoprobe application // *Nucl. Instr. and Meth.* – 1997. – Vol. B 130. – P. 31-36.
74. Breese M. B. H., Grime, G. W., Linford W. et al. An extended magnetic quadrupole lens for, a high-resolution nuclear // *Nucl. Instr. and Meth.* – 1999. –Vol. B 158. – P. 48-57.
75. Ignat'ev I. G., Magilin D. V., Miroshnichenko V. I., Ponomarev A. G. et al. Immersion probe – forming system as a way to the compact design of nuclear microbe // *Nucl. Instr. and Meth.* – Vol. B 231. – P. 94-100.
76. Сторіжко В. Ю., Пономарьов О. Г., Мірошніченко В. І. // Деклараційний патент на винахід, UA 67341A, G01N23/00, 2003038121 (15.06.2004 Бюл. № 6).
77. Tondare V. N. Quest for brigthness, monochromatic noble gas ion sources // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2005. –Vol. A 23. – P. 1498-1508.
78. Morgan J., Notte J., Hill R. et al. An Introduction to the Helium ion microscope // *Microscopy Today*. – 2006. –Vol. 14, No. 4. – P. 24-31.
79. Watt F., Rajta I., van Kan J. A. et al. Proton beam micromachined resolution for nuclear microprobes // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2002. –Vol. B 190. – P. 306-311.
80. van Kan J. A., Sanchez J. L., Xu B. et al. Resist materials for proton micromachining // *Nucl. Instr. and Meth.* – 1999. – Vol. B 158. – P. 179-184.
81. Mistry P., Gomez-Morilla I., Grime G. W. et al. New developments in the applications of proton beam writing // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2005. – Vol. B 237. – P. 188-192.
82. van Kan J. A., Bettiol A. A., Chiam S. Y. et al. New resists for proton beam writing // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2007. –Vol. B 260. – P. 460-469.

## РАЗДЕЛ 7

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Современное развитие физики и технологий твердотельных наноструктур, проявляющееся в непрерывном переходе топологии структурных элементов от субмикронных размеров к нанометровой геометрии, потребовало разработки новых и усовершенствования существующих диагностических методов, а также создания новых образцов оборудования для анализа свойств и процессов в низкоразмерных системах, в наноматериалах и в искусственно создаваемых наноструктурах. В этом плане особое внимание уделяется созданию и применению взаимодополняющих высокоразрешающих методов практической диагностики и характеристики наноструктур, обеспечивающих получение наиболее полной информации об основных физических, физико-химических и геометрических параметрах наноструктур и протекающих в них процессов.

В настоящее время существует огромное количество методов диагностики, еще больше методик исследования физических и физико-химических параметров и характеристик твердотельных и молекулярных структур. Вместе с тем, получение наноструктур, низкоразмерных систем, а также новых наноматериалов с заданными свойствами, которые могут применяться в современной технике, ставит и новые диагностические задачи. Для решения современных задач диагностики наноструктур требуется адаптация к этим задачам традиционных методов (оборудования), а также развитие новых, прежде всего локальных (до масштабов 0,1 нм) методов исследования и анализа свойств и процессов, присущих объектам нанометровой геометрии и системам пониженной размерности.

Методы нанодиагностики должны быть по возможности неразрушающими и давать информацию не только о структурных свойствах нанообъектов, но и об их электронных свойствах с атомным разрешением. Для разработки нанотехнологий решающим оказывается также возможность контролировать атомные и электронные процессы с высоким временным разрешением, в идеале до времени, которое равно или меньше периода атомных колебаний (до  $10^{-13}$  секунд и менее). Необходимо также исследование электронных, оптических, магнитных, механических и иных свойств нанообъектов на «наноскопическом» уровне.

С учетом специфики наноматериалов, можно выделить ряд методов структурного и химического анализа – электронная микроскопия, дифракционный, спектральные методы. Ниже представлено краткое описание указанных методов.

## 7.1 Методы структурного и химического анализа нанообъектов

*Электронная микроскопия.* Методы микроскопии служат для получения информации о наноструктуре материалов, позволяют определять размеры частиц, из которых состоят материалы, наблюдать границы разделов, таким образом исследовать структуру различных веществ и материалов. Принципы действия сильно разнятся для разных микроскопов. Они включают прохождение электронов через образец (просвечивающая электронная микроскопия), отражение электронов от образца (отражающая электронная микроскопия, микроскопия медленных электронов, сканирующая электронная микроскопия) и отражение ионов (полевая ионная микроскопия); сканирование поверхности электронным пучком (сканирующая электронная микроскопия) или зондирующей иглой (сканирующая электронная микроскопия, силовая атомная микроскопия). Большинство методов микроскопии, используемых для анализа материалов, обеспечивают разрешение нанометрового масштаба, а полевая ионная микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия и атомная силовая микроскопия позволяют получать микроскопические изображения с атомным разрешением.

*Просвечивающая электронная микроскопия* дает возможность получить в одном эксперименте изображения с высоким разрешением и микродифракционные картины одного и того же участка образца. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина, – до 50 нм. По полученному изображению можно судить о строении материала, а по дифракционной картине – о типе кристаллической решетки. Этим методом можно проводить и микродифракционный анализ. В зависимости от состава материала в зоне изучения получают диаграммы в виде точек (монокристаллы или поликристаллы с зерном больше зоны исследования), сплошные или состоящие из отдельных рефлексов (очень мелкие кристаллики в зернах или несколько малых зерен). С помощью микродифракционного анализа можно также определять ориентировки кристаллов и разориентировки зерен и субзерен. В качестве примера на рис. 7.1 приведен электронно-микроскопический снимок профиля частиц кобальта на подложке из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3].

Просвечивающие электронные микроскопы с очень узким лучом позволяют по спектру энергетических потерь электронов, прошедших через изучаемый объект, проводить локальный химический анализ материала, в том числе анализ на легкие элементы (бор, углерод, кислород, азот).

*Ионно-полевая микроскопия.* Другая техника, дающая разрешение, приближающееся к межатомным расстояниям, – это ионно-полевая микроскопия. В ионно-полевом микроскопе на металлическую иглу с острым кончиком, находящуюся в камере с высоким вакуумом, подается положительный потенциал. При этом электрическое поле и его градиент вблизи острия весьма велики, так что остаточные молекулы газа при приближении к нему ионизируются, передавая электроны игле, а сами заряжаются положительно.

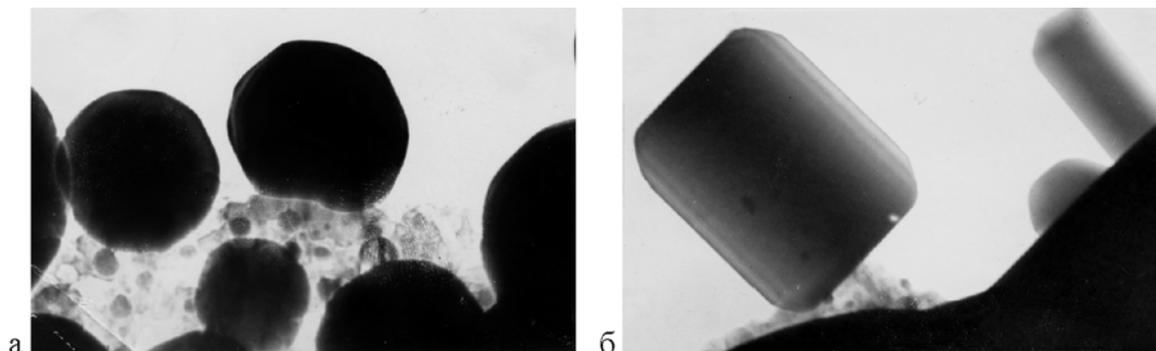


Рис. 7.1. Электронно-микроскопический снимок изменения профиля частиц Co на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а – выше граничной температуры  $T_g$ ; б – ниже граничной температуры  $T_g$

Эти газообразные катионы отталкиваются иглой и летят от нее вдоль линий электростатического поля на расположенную вблизи фотопластинку, на которой при соударениях создаются засвеченные точки. Каждая точка на пластинке соответствует атому на кончике зонда, так что распределение точек на фотопластинке представляет собой сильно увеличенное изображение распределения атомов на вершине иглы.

*Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).* Эффективным способом получения изображения поверхности образца является сканирование поверхности электронным пучком с образованием раstra аналогично тому, как электронная пушка сканирует экран в телевизоре.

Информация о поверхности может быть получена и с помощью сканирующего твердотельного зонда, траектория которого проходит по отдельным областям поверхности, которые представляют интерес.

Сканирование может также выполняться зондом, измеряющим ток, который создается электронами, туннелирующими между поверхностью образца и кончиком зонда, или зондом, измеряющим силу взаимодействия между поверхностью и кончиком иглы. Основное применение сканирующей электронной микроскопии связано с визуализацией топографии и карты распределения элементов на поверхности.

На рис. 7.2 приведены полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии микрофотографии поверхности пленки Au, осажденной на поверхность  $\text{TiO}_2(110)$  и отожженной при  $500^\circ\text{C}$ .

*Сканирующая туннельная микроскопия.* Сканирующий туннельный микроскоп в качестве зонда использует иглу с исключительно тонким кончиком. Этот кончик подключают к положительному полюсу источника напряжения и приближают к изучаемой поверхности на расстояние порядка 1 нм. Электроны, принадлежащие конкретным атомам на поверхности образца, притягиваются положительно заряженным кончиком и перепрыгивают (туннелируют) на него, образуя тем самым слабый электрический ток.

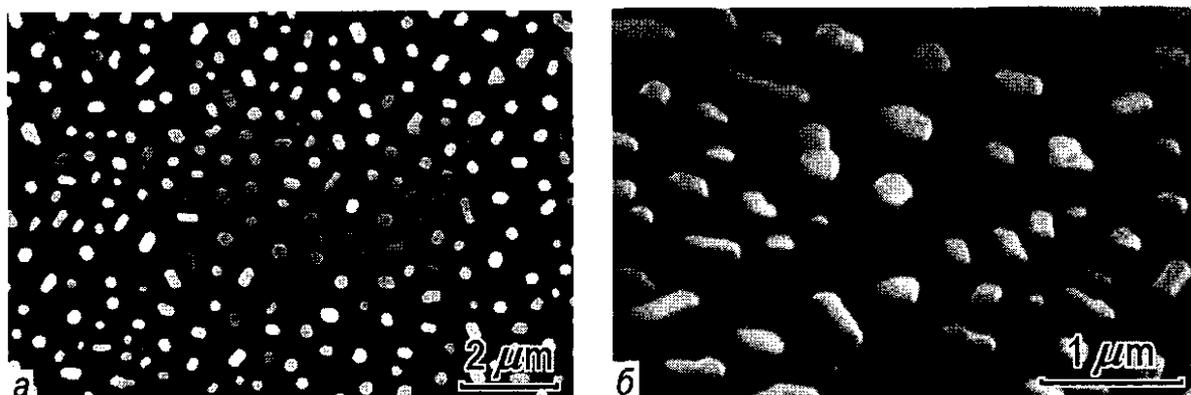


Рис. 7.2. Изображения пленок Au толщиной 120 Å, полученных сканирующей электронной микроскопией: а – при нормальном падении пучка; б – под углом 45° [9]

Ограничениями метода сканирующей туннельной микроскопии являются обязательность электропроводности материала исследуемого образца и необходимость высокого или сверхвысокого вакуума и низких температур (до 50 – 100 К) для получения высоких разрешений. В то же время для разрешения в диапазоне порядка 1 нм эти требования необязательны. На рис 7.3 в качестве примера приведена фотография квазигексагональной реконструированной поверхности Pt (100), взятой из работы [8]. Элементарная ячейка суперструктуры содержит более 30 атомов в направлении  $[01\bar{1}]$  и шесть атомов в направлении  $[011]$ .

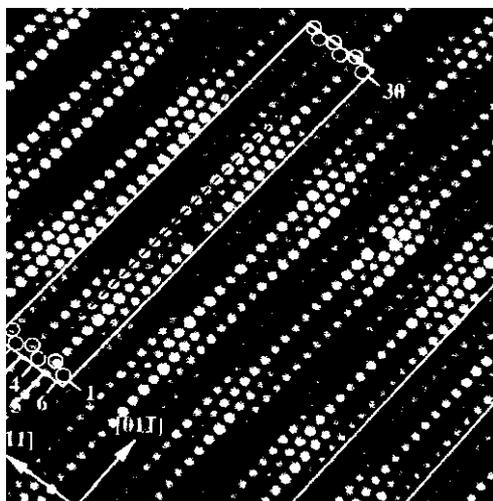


Рис. 7.3. СТМ изображение квазигексагональной реконструированной поверхности Pt (100) [9]

*Атомно-силовая микроскопия.* В этом методе регистрируют изменение силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью. Игла располагается на конце консольной балки с известной жесткостью, способной изгибаться под действием небольших сил, возникающих между поверхностью образца и вершиной острия. Эти силы в ряде вариантов метода могут быть ван-дер-ваальсовскими (молекулярными), электростатическими или магнитными. Балка с иглой носит название кантилевера. Деформация кантилевера измеряется по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в материале кантилевера при изгибе [9].

Фундаментальное различие между сканирующим туннельным и атомно-силовым микроскопом состоит в том, что первый измеряет туннельный ток между зондом и поверхностью, а второй – силу взаимодействия между ними. Атомно-силовой микроскоп так же, как и сканирующий туннельный микроскоп, имеет два режима работы. Атомно-силовой микроскоп может работать в контактном режиме с поверхностью, при котором основную роль играют силы отталкивания электронных оболочек атомов зонда и поверхности и в «бесконтактном» режиме, когда зонд находится на большем расстоянии и доминируют силы Ван-дер-Ваальса. Как и в случае сканирующего туннельного микроскопа используется пьезоэлектрический сканнер. Вертикальное перемещение зонда в процессе сканирования может контролироваться по изменению интерференционной картины, создаваемой пучком света, направляемым по оптоволокну. На рис. 7.4 в качестве примера приведены изображения морфологии поверхности ионно-плазменного покрытия Ti-Al-N, полученного с помощью атомного силового микроскопа. Радиус острия  $\sim 10$  нм. Измерения проводили на воздухе.

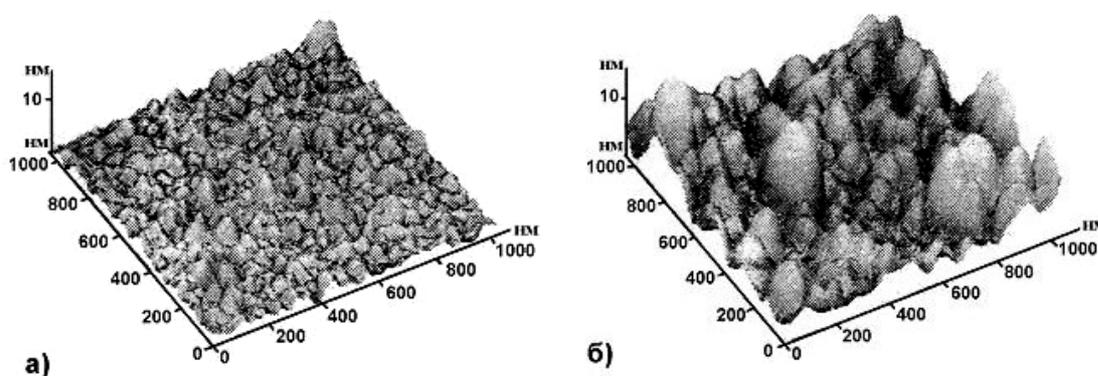


Рис. 7.4. Топография поверхности покрытия на основе Ti-Al-N, полученная методом АСМ: а)  $U_{см} = 100$  В; б)  $U_{см} = 200$  В [10]

Очевидное преимущество атомно-силовой микроскопии – это то, что она применима для исследования любых типов поверхностей: проводящих, полупроводниковых, и диэлектрических. Современные приборы позволяют измерять усилия трения иглы, снимать карту упругости изучаемых участков материала, проводить испытания на износостойкость методом царапанья. При использовании полупроводниковых алмазных игл по величине изменения емкости определяется емкость поверхности образца, проводимость приповерхностного слоя, концентрация примесей. Разрешение по плоскости (координаты  $x$  и  $y$ ) составляет порядка 1 нм, а по высоте (координата  $z$ ) – до 0,1 нм. Узким местом метода является стойкость материала иглы. Однако для большинства исследуемых материалов твердости алмазной или фуллеритовой иглы вполне достаточно. Все три описанных сканирующих микроскопа предоставляют информацию о топографии и дефектах структуры поверхности с разрешением, близким к атомному.

*Рентгеноструктурный анализ.* Этот метод позволяет проводить качественный фазовый анализ, определять параметры решетки, атомные смещения, вычислять размеры областей когерентного рассеивания (ОКР), величину микроискажений с высокой точностью [5]. Если на рентгенограмме проявляются фазы, структуру которых этими методами определить невозможно, то можно идентифицировать каждую фазу сравнением углов дифракции  $\Theta$  (или межплоскостных расстояний  $d_{HKL}$ ) с данными для тех фаз, которые ожидаются в образце (согласно результатам элементного анализа и фазовых диаграммам). Для этого можно использовать справочные таблицы межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий, а также компьютерную базу данных PCDFWIN. Основная часть картотеки (таблицы) содержит спектр значений межплоскостных расстояний и интенсивностей, упорядоченный по убыванию величины  $d$ . В ней указаны три значения  $d$  для плоскостей, дающих сильные рефлексы (последовательность записи соответствует убыванию интенсивности отражений), а также четвертое значение, соответствующее самому большому межплоскостному расстоянию, наблюдаемому в данном веществе. Кроме того, в карточке указываются: название, химическая формула вещества, параметры элементарной ячейки, кристаллическая система, пространственная группа и некоторые физические характеристики. Картотека ASTM содержит более 25 тыс. эталонных спектров, и ежегодно к ней добавляются 1500 – 2000 эталонов.

Дифракционный метод позволяет вычислить размер зерен, усредненный по исследуемому объему вещества, тогда как электронная микроскопия является локальным методом и определяет размер объектов только в ограниченном поле наблюдения. Для определения величины ОКР применяют различные методы – метод аппроксимации, который лишь приблизительно может оценить истинное дифракционное ушире-

ние; метод Стокса позволяющий выделить кривую дифракционного уширения без каких-либо предположений в виде функции, описывающей профиль линии; метод гармонического анализа. Методом гармонического анализа можно определять размер блоков до 10 – 15 нм и микроискажения, превышающие  $4 \cdot 10^{-4}$ .

На рис. 7.5 в качестве примера приведены рентгенограммы металлического никеля с размером зерна  $\sim 2 - 10$  мкм и компактированного нанокристаллического никеля с размером зерна  $\sim 20$  нм, взятые из работы [8]. Переход в наносостояния Ni приводит к существенному уширению дифракционных линий.

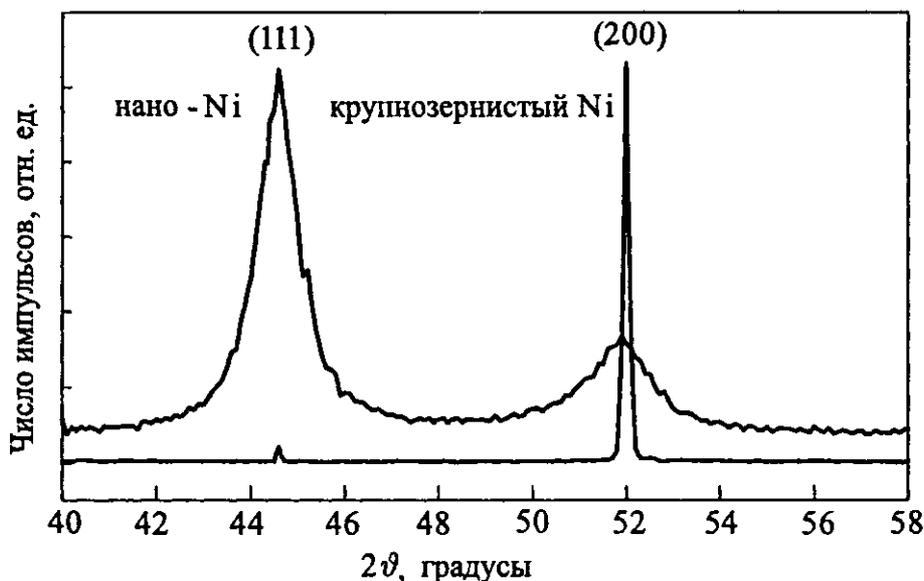


Рис. 7.5. Сравнение рентгенограмм крупнозернистого и компактированного нанокристаллического никеля [8]

В общем случае рентгеновская дифракция не является методом, который может предоставить информацию о структуре поверхности, так как рассеяние от поверхности на пять порядков величины слабее рассеяния в объеме. В связи с чем данные о структуре поверхности можно получить при скользющем падении рентгеновского излучения, когда угол падения равен или меньше критического угла для полного внутреннего отражения.

*Спектральные методы исследования.* Для исследования поверхности твердых тел обычно применяют спектральные методы, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами. Таких методов в настоящее время известно несколько десятков. Однако не все из этих методов имеют преимущественное или особенное применение в области исследования наноматериалов. Так, например, широко известный метод рентгеноспектрального микроанализа имеет, при количественном анализе, диаметр анализируемого участка на образце не больше 1 – 2 мкм, а метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – 2 – 10 мкм. В связи с

этим ниже будет рассмотрен ряд методов, которые с одной стороны по своим возможностям представляют интерес именно для изучения наноматериалов, а с другой – являются наиболее иллюстративными и достаточно широко используемыми.

*Метод вторичной ионной масспектрометрии (ВИМС).* Этот метод является одним из физических методов исследования поверхности. Он позволяет получить количественное распределение примеси по глубине в поверхностных слоях различных материалов. Анализ образца проводится в условиях высокого вакуума. Поверхность образца бомбардируется пучком первичных ионов с энергией 0,1 – 100 кэВ. Сталкиваясь с поверхностью, первичные ионы выбивают вторичные частицы, часть из которых (обычно 5 %) покидают поверхность в ионизированном состоянии. Эти ионы фокусируются и попадают в масс-анализатор, где разделяются в соответствии с отношением их массы и заряда. Далее ионы попадают на детектор, который фиксирует интенсивность тока вторичных ионов и передает информацию на компьютер. На рис. 7.6, в качестве примера, приведен спектр масс высокотемпературного сверхпроводящего материала –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

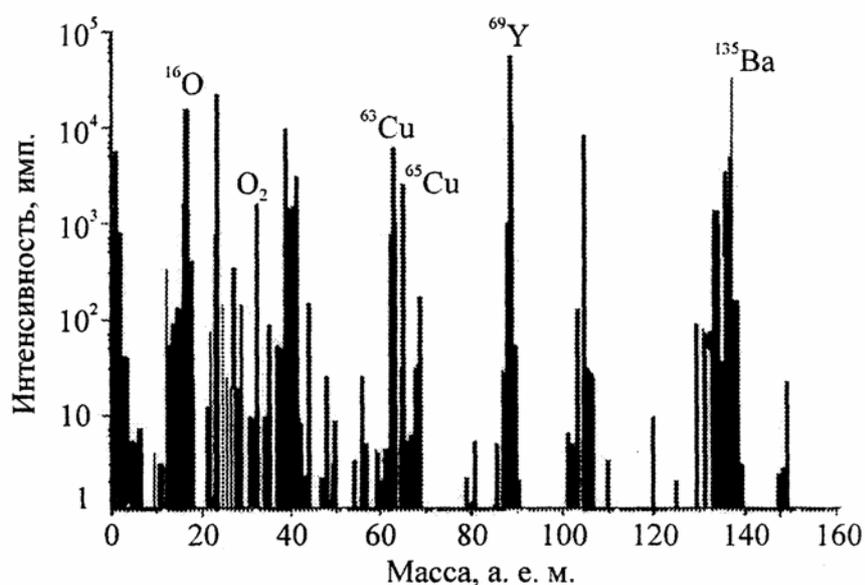


Рис. 7.6. Спектр вторичных ионных кластеров высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (энергия первичных ионов  $\text{O}_2^+$  составляла 4 кэВ) [13]

Диапазон интенсивностей пиков на этом спектре типичен для ВИМС-спектров, снимаемых на сегодняшний день – они перекрывают около пяти порядков величины. Немногие методы имеют столь широкий динамический диапазон, являющийся одним из преимуществ метода ВИМС наряду с его высокой чувствительностью. Присутствие молеку-

лярных ионов среди распыленных с поверхности вещества делает этот метод особенно ценным при исследовании молекулярных поверхностей и молекулярных адсорбатов, лежащих на поверхностях, так как спектр ВИМС будет иметь характерную форму, которую можно связать с определенным сортом молекул, если использовать эталоны.

*Электронная оже-спектроскопия.* Метод ЭОС является одним из наиболее распространенных спектроскопических методов анализа химического состава поверхности. Оже-спектроскопия позволяет анализировать состав нескольких приповерхностных слоев образца. Толщина слоя, состав которого определяется методом ЭОС, соответствует средней длине свободного пробега (глубина выхода) оже-электронов. Глубина меняется от  $\sim 0,5$  нм (при энергии 50 эВ) до  $\sim 2$  нм (при энергии оже-электронов 500 эВ). Таким образом, та часть спектра, которая находится в низкоэнергетической области, является наиболее удобной для обнаружения частиц на поверхности. Минимальная площадь анализа ограничена диаметром электронного пятна и составляет 0,01 – 0,1 мм. Чувствительность оже-метода зависит от элемента, который нужно обнаружить. На практике характеристические пики можно обнаружить, если относительная поверхностная концентрация атомов составляет 0,1 – 1 %. Применение растровой методики позволяет проводить двумерный анализ поверхности, а в сочетании с ионным распылением – трехмерный анализ приповерхностных слоев материала.

*Спектроскопия обратного рассеяния Резерфорда.* Резерфордовское обратное рассеяние (РОР) является одним из наиболее часто используемых методов количественного анализа элементного анализа поверхностных слоев. Он применяется для анализа очень широкого круга материалов и может служить эталонным для других методов анализа. Наиболее точные результаты метод РОР дает при анализе элементов, масса атома которых больше, чем масса атома матрицы.

Метод обратного рассеяния Резерфорда основан на облучении поверхности образца пучком ионов с энергией от 1 до 3 МэВ (обычно используются ионы  $\text{He}^+$  или  $\text{H}^+$ ). Диаметр пучка, как правило, составляет от 10 мкм до 1 мм. Спектр РОР представляет собой график: по оси абсцисс – номер энергетического канала ( $n_i$ ), в который попадает рассеянный ион с определенной энергией, а по оси ординат – количество ионов ( $H_i$ ), попавших в канал  $n_i$ . В зависимости от типа анализатора (полупроводникового, магнитного и т. д.) можно получить различные характеристики обратно рассеянных частиц. Выход обратного рассеяния от поверхности проявляется себя в качестве поверхностного пика. Анализ интенсивности поверхностного пика дает информацию о структуре поверхности. В качестве примера на рис. 7.7 приведен спектр РОР ионов гелия от пленки Al-Ni на молибденовой подложке. Этот спектр является одним из основных типов спектров

РОР, встречающийся в экспериментах по применению метода резерфордовского обратного рассеяния.

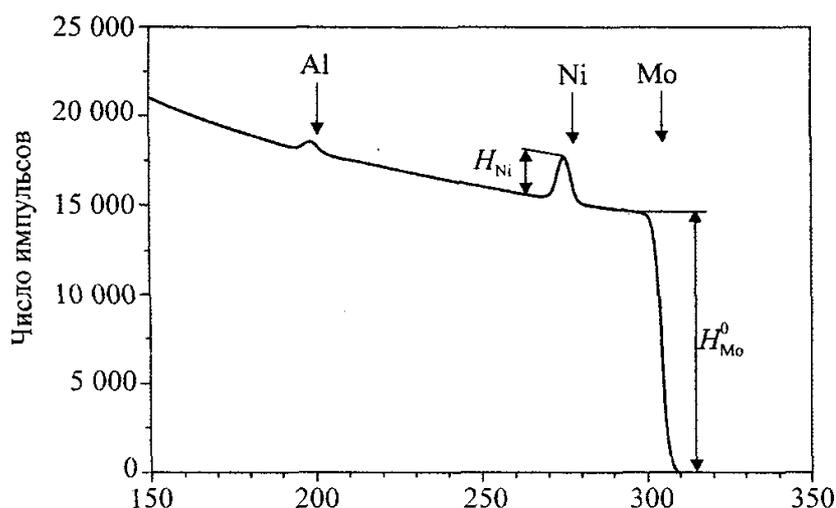


Рис. 7.7. Спектр РОР от системы пленка Al-Ni на молибденовой подложке [13]

С помощью этого метода проводить качественный элементный анализ образца, состав исследуемой поверхности, количественный элементный анализ, определять толщину слоя пленки, покрытия, распределение элементов по глубине (т. е. построение концентрационных профилей).

Дальнейшее развитие всевозможных методов диагностики (в частности, диагностики, встроенной в технологию), учитывающих специфику нанобъектов и их характерные размеры, является неотъемлемой частью развития высоких технологий получения и анализа свойств наноструктур нового поколения.

## 7.2. Механические испытания твердых тел на нанотвердость

Структура и свойства поверхности определяют многие служебные свойства изделий. Развитие и применение высоких технологий инженерии поверхности для модификации поверхностных слоев позволяет формировать пленки и покрытия, в том числе наноразмерные, которые обладают уникальным сочетанием свойств, принципиально отличающимся от свойств материалов, обработанной традиционными методами. Внедрение нанотехнологий в современной электронике требует измерения физических, механических и трибологических свойств применяемых материалов на субмикронном и нанометровом уровне. В последнее время для определения механических характеристик – твердости и модуля упругости поверхностных слоев используется метод непрерывного индентирования при малых нагрузках, который получил название наноиндентирования поскольку нагружения индентора проходит на глубину от нескольких десятков до сотен нанометров. Методы наноиндентирования и

микроиндентирования позволяют изучать микромеханическое поведение и структурную чувствительность механических свойств на малых образцах, тонких пленках, покрытиях [14 – 16]. На рис. 7.8 приведена блок-схема наноиндометра. Наноиндометры в основном оснащаются алмазным индентором Берковича, заточенным в форме трехгранной пирамиды.

С помощью компьютерной программы задают параметры испытаний – нагрузку, скорость нагружения, время выдержки, скорость разгружения.

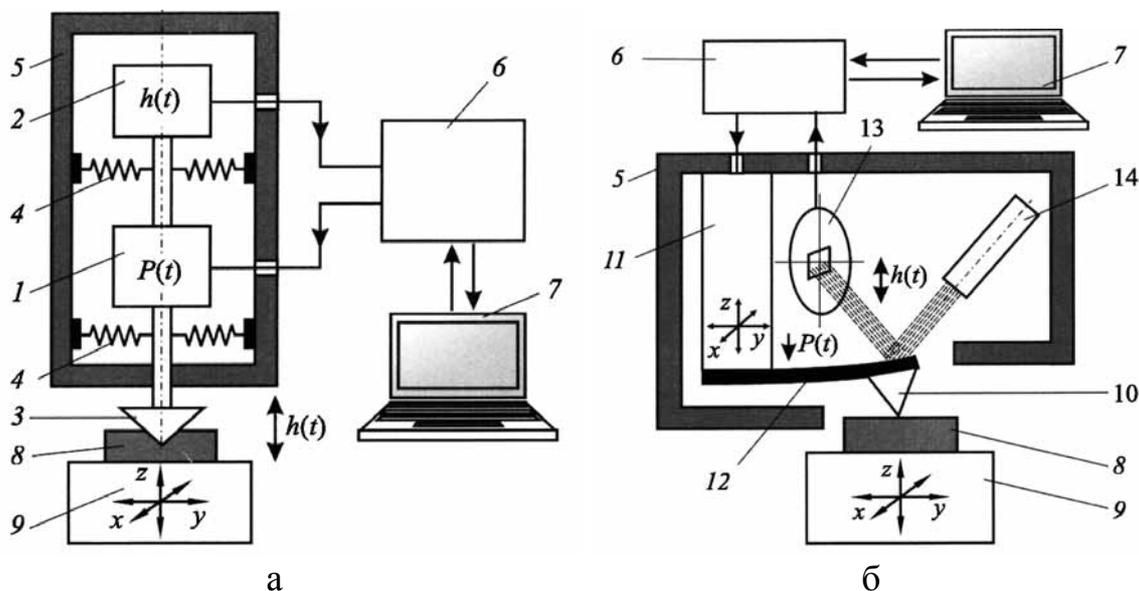


Рис. 7.8. Блок-схема устройства наноиндометра (а) и атомно-силового микроскопа (б): 1 – силовая ячейка; 2 – датчик регистрации перемещения подвижного штока с индентором (3); 4 – пружины подвески штока; 5 – корпус измерительной головки; 6 – блок контроллера; 7 – компьютер; 8 – образец; 9 – предметный столик; 10 – зонд; 11 – пьезоэлектрический актуатор; 12 – консольная микро-балка (квантилевер); 13 – четырехконтный фотоприемник (регистратор перемещений зонда); 14 – лазер [15]

Прибор содержат узел нагружения 1 и прецизионный датчик 2 для регистрации перемещения индентора 3 на мягких пружинах 4, конструктивно объединенные в одну измерительную головку 5, контроллерный блок 6 и компьютер 7 с пакетом программ для управления всеми рабочими циклами прибора, сбора, обработки и хранения данных. Для выбора места укола служит оптический микроскоп, а для позиционирования и перемещения образца 8 – двух- или трехкоординатный столик 9. В наиболее совершенных приборах столик моторизован и также управляется компьютером. Набор узлов, их функции и взаимосвязи в наноиндометрах и атомно-силовых микроскопах (AFM) аналогичны (рис. 7.8 б), да и развивались они практически параллельно и одновременно. Разрешение тракта измерения перемещения зонда в них также сопоставимо и может составлять сотые доли нм. Поэтому зачастую их объединяют в одном комплексе или даже в одной головке, что позволяет расширить возможно-

сти зондовых методов и сделать их одними из наиболее востребованных в современных нанотехнологиях. Совокупность методов AFM и наноиндентирования позволяет осуществить 2D-исследования поверхности в нормальных и латеральных модах и 3D-характеризацию механических свойств на заданной глубине (от единиц до тысяч нм). На рис. 7.9 представлен общий вид нанотвердомера NANO INDENTER 11 (MTS Systems Inc., USA)



Рис. 7.9. Фотография нанотвердомера NANO INDENTER 11 (Институт сверхтвердых материалов имени В. М. Бакуля НАН Украины, г. Киев)

Типичная экспериментальная кривая непрерывного индентирования, зависимость нагрузки от глубины вдавливания приведена на рис. 7.10. Верхняя кривая соответствует нагружению и отражает сопротивление материала внедрению индентора, а нижняя описывает возврат деформации после снятия внешней нагрузки и характеризует упругие свойства материала.

Так как при обычном методе измерения твердости материала сложность связана, в основном, с измерением размера отпечатка, полученного при малой нагрузке, то при измерении твердости в методе наноиндентирования по глубине отпечатка основной проблемой является обработка полученной диаграммы внедрения наноиндентора. Сложность состоит в том, что прибор не измеряет глубину отпечатка, а перемещение индентора  $h_{max}$ , которое является суммой нескольких слагаемых, – глубины контакта

$h_c$ , упругого прогиба поверхности образца на краю контакта  $h_s$  [17]. Чтобы найти нанотвердость и модуль упругости образца по результатам испытаний с записью диаграммы нагружения индентора, необходимо знать глубину контакта  $h_c$  при максимальной нагрузке  $P$ . Основная сложность связана с нахождением упругого прогиба поверхности на краю контакта  $h_s$  (рис. 7.11).

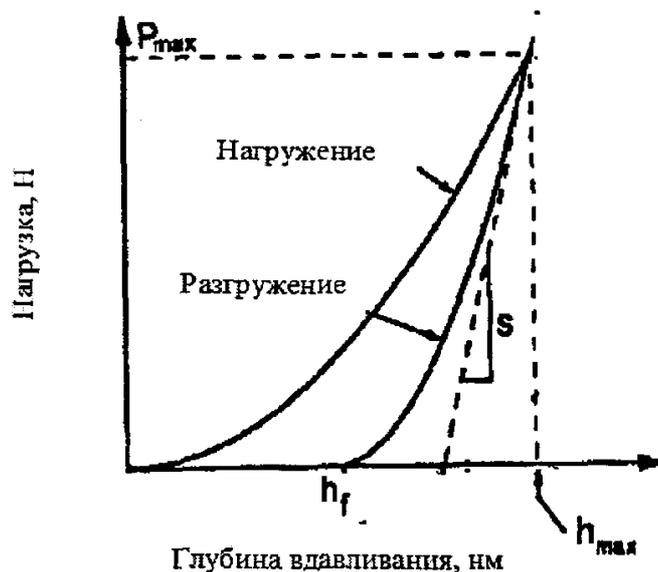


Рис. 7.10. Зависимость нагрузки от глубины вдавливания

Упругий прогиб нельзя измерить, его можно определить по методике Оливера и Фарра из выражения [18]:

$$h_s = \frac{\varepsilon P_{\max}}{S}, \quad (7.1)$$

где коэффициент  $\varepsilon = 1$  для случая плоского штампа;  $\varepsilon = 0,75$  для параболоида вращения и сферы;  $\varepsilon = 0,72$  для острого конуса. Жесткость контакта  $S = dP/dh$  находят по кривой нагрузке индентора (рис. 7.10).

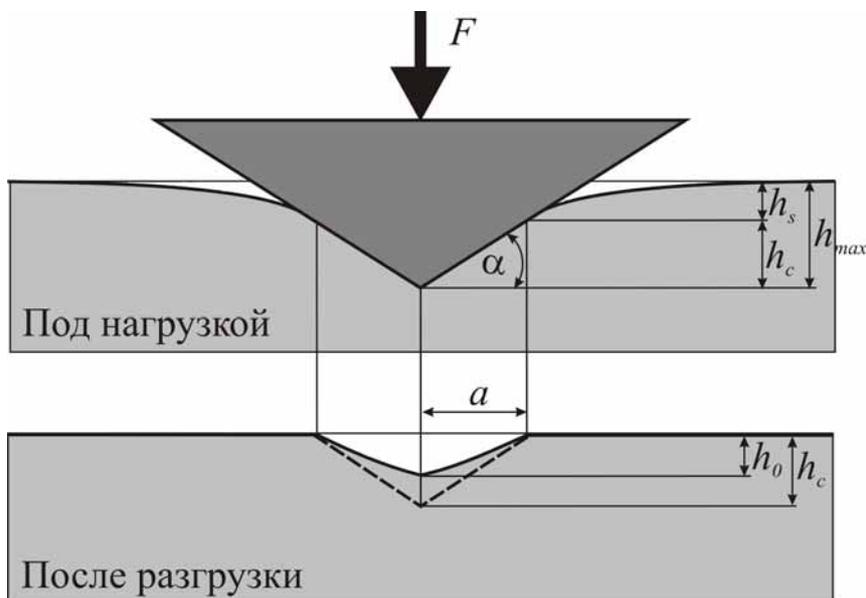


Рис. 7.11. Схема сечения отпечатка

В методике Оливера и Фарра для индентора Берковича при нахождении  $h_c$  величина  $\varepsilon = 0,75$  [19]. Зная глубину контакта, можно найти площадь проекции отпечатка  $A$ . Для идеально острого индентора Берковича:

$$A = 24,56 h_s^2. \quad (7.2)$$

Затем определяется твердость по глубине отпечатка при максимальной нагрузке из выражения:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}. \quad (7.3)$$

С помощью пространственного анализа и метода конечных элементов, можно вычислить отношение работы, затраченной на пластическую деформацию ( $W_{\text{полн}} - W_{\text{упруг}}$ ), к полной  $W_{\text{полн}}$  работе. Указанное соотношение характеризует пластичность материала  $\lambda$ , которую можно рассчитать из получаемых при индентировании кривых нагрузка-разгрузка, вычисляя работу индентора как площадь под соответствующими кривыми. Зависимость отношения твердости к приведенному модулю Юнга ( $H/E^*$ ) от отношения работ, затраченных на пластическую и полную деформацию (характеристика пластичности при индентировании –  $\lambda$ ) материала, может быть аппроксимирована как [17, 20]:

$$\lambda = \frac{W_{\text{полн}} - W_{\text{упруг}}}{W_{\text{полн}}} = 1 - 5H^*. \quad (7.4)$$

Обработка диаграмм (нагрузка/глубина индентирования) позволяет [15]:

- определить сопротивление упругопластическому локальному деформированию в наноконтакте;
- определить твердость  $H = P/S$  при упругопластическом контакте (здесь  $P$  – усилие внедрения,  $S$  – площадь отпечатка, связанная с его глубиной  $h$  через геометрию вершины индентора);
- измерить поглощенную в контактном взаимодействии энергию;
- устанавливать упругопластические характеристики материалов, не поддающихся пластическому деформированию (керамика, минеральные и металлические стекла, карбиды, нитриды, бориды металлов и т.д.);
- определить характеристики подвижности изолированных дислокаций и их скоплений в кристаллических материалах;
- определить коэффициент вязкости разрушения  $K_{Ic}$  по размерам трещин вокруг отпечатка и величине силы вдавливания;

- моделировать процессы изнашивания и усталости в приповерхностных слоях путем многократного нагружения одной и той же области, нанесением нанощарапин;
- оценить пористость материала;
- исследовать структуру многофазных материалов;
- изучить фазовые переходы, индуцированные высоким давлением под индентором;
- определить модули упругости, скорость звука и анизотропию механических свойств;
- определить толщину, степень адгезии и механические свойства тонких слоев и покрытий;
- исследовать зависимость от времени характеристики материала и коэффициенты скоростной чувствительности механических свойств как на стадии погружения, так и на стадии вязкоупругого восстановления отпечатка после разгрузки;
- оценить величину и распределение внутренних напряжений.

Благодаря удобству и гибкости метод наноиндентирования позволяет проводить исследования механических свойств твердых тел в тонких приповерхностных слоях.

### **Контрольные вопросы**

1. Что выявляет высокоразрешающая электронная микроскопия?
2. Какими методами можно изучать микроструктуру поверхности твердых тел?
3. В чем отличие методов СТМ и АСМ?
4. Какие существуют методы определения химического состава поверхности?
5. Какие характеристики наноматериалов можно изучать с помощью метода наноиндентирования?
6. Приведите график зависимости нагрузки от глубины вдавливания. Что он характеризует?
7. Перечислите механические характеристики, которые можно определить с помощью метода наноиндентирования.

### **Литература к разделу 7**

1. Проценко І. Ю., Чорноус А. М., Проценко С. І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів. – Суми: СДУ, 2007. – 263 с.
2. Фелдман Л. Основы анализа поверхности тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Маер. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
3. Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. – Харьков: ХНУ, 2004. – 275 с.

4. Практическая растровая электронная микроскопия / Пер. с англ. под ред. В. И. Петрова. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
5. Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. – Харьков: ХГУ, 1967. – 476 с.
6. Наумовец А. Г. Взаимодействие быстрых частиц с поверхностью твердого тела. – М.: МИФИ, 1979. – 36 с.
7. Анищик В. М., Понарядов В. В., Углов В. В. Дифракционный анализ. – Минск: БГУ, 2002. – 170 с.
8. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физмалит, 2005. – 416 с.
9. Оура К. Введение в физику поверхности / Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. М. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
10. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2007. – 576 с.
11. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар; Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 564 с.
12. Ковалев А. И., Щербединский Г. В. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов. – М.: Metallurgia, 1989. – 192 с.
13. Углов В. В., Черенда Н. Н., Анищик В. М. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев. – Минск: БГУ, 2007. – 167 с.
14. Малыгин Г. А. Пластичность и прочность микро и нанокристаллических материалов // ФТТ. – 2007. – Т 49, № 6. – С. 951-982.
15. Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках // ФТТ. – 2008. – Т.50, № 12. – С. 2113-2140.
16. Дуб С. Н., Новиков Н. В. Испытания твердых тел на нанотвердость // Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 6. – С. 16-31.
17. Фирсов С. А., Рогуль Т. Г. Теоретическая (предельная) твердость // Док. НАН Украины. – 2007. – № 1. – С. 110-114.
18. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, № 6. – P. 1564-1583.
19. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. – 2004. – Vol. 19, № 1. – P. 3-21.
20. Cheng Yang-Tse, Cheng Che-Msn Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 78, No. 5. – P. 614-619.
21. Азаренков Н. А., Кириченко В. Г. Ядерно-физические методы в радиационном материаловедении. – Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2008. – 148 с.

## РАЗДЕЛ 8

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК, ПОКРЫТИЙ

Способы получения конденсированных наноструктурных материалов достаточно разнообразны, однако все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, обобщенной в трех стадиях формирования. На первой стадии идет процесс зародышеобразования, который из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий не переходит в полномасштабную кристаллизацию. Вторая стадия представляет собой формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, объединяющихся затем в межкристаллитную фазу (третья стадия), с образованием диссипативной наноструктуры. Наличие такого термодинамически метастабильного состояния значительно затрудняет прогнозируемое моделирование структурно-фазового состояния конденсатов, однако открывает совершенно новые возможности по получению материалов с уникальными функциональными свойствами.

Использование новых методов и подходов для описания нелинейных процессов, характерных для диссипативных состояний наносистем, позволило сделать важный шаг в направлении понимания особенностей, присущих наноструктурному состоянию и возможности управления структурой и свойствами «in situ» на первой стадии зародышеобразования. Оказалось, что в отличие от линейных систем, где результатом совместного действия различных факторов является простая суперпозиция результатов каждого из них по отдельности, в нелинейных системах даже относительно небольшое внешнее воздействие может приводить к весьма значительным эффектам. Использование таких воздействий при сильно неравновесном процессе конденсации из высокоэнергетических ионно-плазменных потоков является основой для создания материалов с уникальным структурным состоянием и свойствами.

Наиболее широкие перспективы для получения наноструктурированных покрытий открываются с применением различных ионно-плазменных (ионное, вакуумно-дуговое, магнетронное) методов осаждения.

### **8.1. Формирование нанокристаллических пленок**

Нанокристаллические пленки характеризуются широкими, малоинтенсивными отражениями X-лучей. Они формируются в межфазных переходных областях, при этом происходит сильное изменение структуры

сформировавшейся пленки. Существуют три группы переходных состояний:

- 1) переход из кристаллической фазы в аморфную фазу;
- 2) переход между двумя кристаллическими фазами различных материалов;
- 3) переход между основными двумя различными кристаллографическими ориентациями зерен одного и того же материала (рис. 8.1).

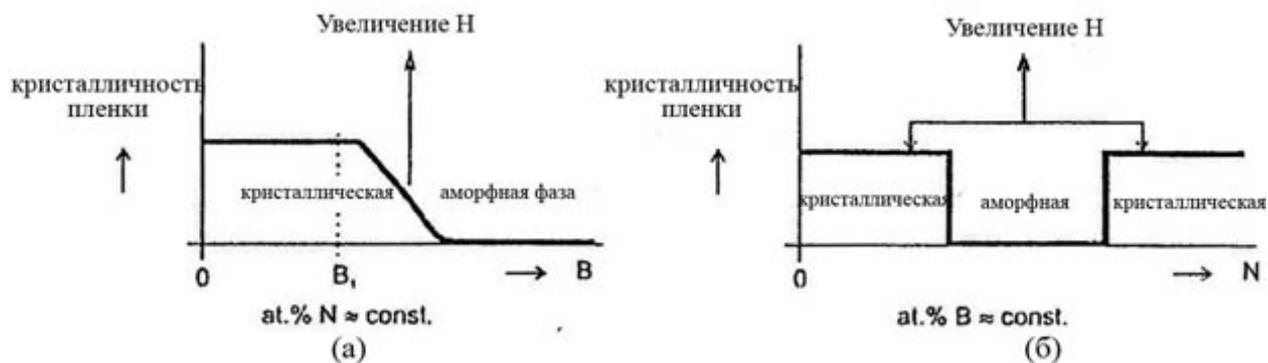


Рис. 8.1. Схематическое изображение трех переходных областей: а – переход из кристаллической в аморфную фазу; б – переход между двумя кристаллическими фазами или двумя преимущественными кристаллографическими ориентациями зерен

### 8.1.1. Роль энергии в формировании наноструктурных пленок

В настоящее время известно, что соотношение между свойствами твердых тел и их структурой имеет фундаментальное значение не только для науки о материалах, но также и для физики тонких пленок. Однако то, какая структура будет сформирована, зависит от параметров процесса формирования пленки и ее химического состава. Проблема в том, что каждый процесс характеризуется рядом технологических параметров, которые взаимно связаны. Например, в магнетронном распылении этими параметрами являются ток разряда магнетрона  $I_d$  и напряжение  $U_d$ , смещение подложки  $U_s$ , плотность ионного тока подложки  $i_s$ , температура подложки  $T_s$ , расстояние от подложки до мишени  $d_{s-t}$ , скорость осаждения  $a_D$ , скорость потока распыляемого газа  $\phi$ , парциальное давление реактивного газа  $p_{RG}$ , полное давление распыляемого газа  $p_T = p_{RG} + p_{AR}$ , а также скорость откачки вакуумной системы, основное давление в камере осаждения  $p_0$ , расположение входных отверстий распыляемых газов, взаимная ориентация мишени магнетрона и поверхности подложки (перпендикулярное или наклонное осаждение), неподвижные, вращающиеся или линейно движущиеся подложки, усиление плазмы дополнительным высокочастотным, сверхвысокочастотным разрядами, или повышение устойчивости

плазмы посредством воздействия внешнего магнитного поля (электромагнитные катушки Гельмгольца, геометрия камеры осаждения).

Самыми важными технологическими параметрами осаждения для каждого распыляющего устройства являются  $I_d$ ,  $U_s$ ,  $i_s$ ,  $T_s$ ,  $d_{s-t}$ ,  $a_D$ ,  $p_{RG}$ , и  $p_T$ . Каждая комбинация этих параметров дает, однако, только одну дискретную структуру. Поэтому фактически невозможно, изменяя один параметр процесса в этой комбинации, изменить непрерывно структуру осажденной пленки. Это главная причина, почему формирование пленки с заданной структурой, то есть с заданными свойствами, является очень трудной и пока нерешенной проблемой. Ключ к решению этой проблемы – это контроль энергии  $E$  осаждаемых ионов во время роста пленки. Эта энергия оказывает влияние на:

1 – температуру подложки  $T_s$ ;

2 – формирование пленки, которое контролируется энергией осаждения  $E_{bi}$  (энергия ионов  $E_i$ , поток ионов  $\phi_i$ , скорость осаждения  $a_D$ ) и быстрыми нейтралами  $E_{fn}$  (осаждение с помощью атомов, контролируемое  $p_T$ , энергией  $E_{ffp}$ , и  $v_{ffp}$  частиц, формирующих пленку);

3 – плазмохимические реакции  $\Delta H_f$  (в экзотермических реакциях, при  $\Delta H_f < 0$ , выделяется теплота, при этом полная энергия увеличивается и, напротив, в эндотермических реакциях, когда  $\Delta H_f > 0$ , теплота потребляется и полная энергия уменьшается); здесь  $\Delta H_f$  – энергия формирования состава.

Все эти компоненты полной энергии влияют на рост пленки одновременно, но влияние отдельных компонентов может быть очень разным. Например, при осаждении чистых металлов, вклад энергии от химических реакций нулевой. Напротив, при использовании процесса ионного нанесения, когда растущая пленка формируется низко-энергетическими ионами, энергия  $E_{bi}$  оказывает решающее влияние на рост пленки. Поэтому эта энергия очень часто используется для управления свойствами осаждаемых пленок.

В бесстолкновительном разряде эта энергия определяется напряжением, подаваемым на подложку  $U_s$ , плотностью ионного тока подложки  $i_s$  и скоростью осаждения  $a_D$  пленки согласно следующей формуле:

$$E_{bi} = E_i v_i / v_m = e(U_p - U_s) v_i / v_m \propto e U_s i_s / a_D \text{ при } T_s = const, \quad (8.1)$$

где  $E_i$  – энергия ионов;  $v_i$  и  $v_m$  – потоки ионов, бомбардирующих растущую пленку и покрывающих атомов соответственно, и  $U_p$  – плазменный потенциал. Типичные значения  $U_s$  колеблются от плавающего потенциала  $U_{fl}$  до приблизительно 200 В. Для эффективного контроля микроструктуры пленки необходимы значения  $i_s \geq 1$  мА/см<sup>2</sup>.

Каждый материал может характеризоваться определенным критическим значением энергии  $E_c$ . Пленки, произведенные при  $E_{bi} < E_c$ , являются

пористыми, мягкими, имеют матовое покрытие, и находятся в растяжении. Напротив пленки, произведенные при  $E_{bi} > E_c$ , компактные, плотные, имеют гладкую поверхность, обладают высоким отражением, и работают на сжатие. Пленки, произведенные при  $E_{bi} = E_c$ , обладают нулевым макронапряжением  $\sigma$ . Одинаковое значение  $E_{bi}$ , однако, не должно соответствовать одной и той же микроструктуре пленки. Согласно уравнению (8.1), одно и то же значение  $E_{bi}$  может быть достигнуто при различных комбинациях ионной энергии  $E_i$  и отношения  $v_i/v_m$ , то есть при условиях, когда могут преобладать различные физические процессы. Это означает, что параметры  $E_i$  и  $v_i/v_m$  физически не эквивалентны.

В случае столкновительного разряда энергия  $E_{bi}$ , доставленная на единицу объема осажденной пленки, может быть выражена в следующем виде:

$$E_{bi} (J/cm^3) = U_s(i_s/a_D)N_{imax} \text{ при } T_s = \text{константа}, \quad (8.2)$$

где  $N_{imax} = \exp(-L/\lambda_i)$  – количество ионов, достигающих подложки с максимальной энергией  $eU_s$ ;  $e$  – заряд электрона;  $L$  – толщина пленки;  $\lambda_i$  – средняя длина свободного пробега иона для столкновений, приводящих к потерям ионной энергии в слое. Средняя длина свободного пробега иона может быть вычислена из закона Дальтона как  $\lambda_i \approx 0.4/p$ . Толщина высоковольтного ( $U_s \gg U_{fl}$ ) провода  $L$  может быть вычислена из уравнения Чарльза-Ленгмюра для  $dc$  провода, где  $U_{fl}$  – плавающий потенциал. Толщина пленки  $L$  может быть выражена в следующем виде:

а) бесстолкновительный  $dc$  слой около подложки ( $L/\lambda_i < 1$ )

$$L = (0.44\varepsilon_0)^{1/2} (2e/m_i)^{1/4} U_s^{3/4} i_s^{1/2}, \quad (8.3)$$

где  $\varepsilon_0$  – свободно-пространственная диэлектрическая проницаемость и  $m_i$  – ионная масса.

б) столкновительный  $dc$  слой около подложки ( $L/\lambda_i > 1$ )

$$L = (0.81\varepsilon_0)^{2/5} (2e/m_i)^{1/5} \lambda_i^{1/5} U_s^{3/5} i_s^{2/5}. \quad (8.4)$$

Этот простой анализ показывает, что энергия, доставленная растущей пленке ионной бомбардировкой, сильно зависит от условий, при которых выполнено распыление пленки. Энергия  $E_T$ , переносимая ионами к отрицательному электроду (подложке), и количество ионов  $N_{imax}$ , достигающих отрицательного электрода с максимальной энергией  $eU_s$ , как функция  $L/\lambda_i$  показаны на рис. 8.2.

Энергия  $E_T$  уменьшается с увеличением отношения  $L/\lambda_i$ , то есть с увеличением давления распыляемого газа  $p_T$ , потому что  $\lambda_i = 0.4/p_T$  и значит  $L/\lambda_i \sim p_T$ . Уменьшение энергии бомбардирующих ионов с увеличением  $p_T$  значительно влияет на механизм роста и структуру осажденных пленок. Этот факт хорошо объясняет, почему свойства пленок, нанесенных при

тех же самых значениях  $U_s$  и  $i_s$  отличаются, если они осаждаются при различных значениях  $p_T$ .

Также путем подачи отрицательного потенциала на подложку, можно обеспечить бомбардировку растущей поверхности ионами рабочего газа и тем самым можно дополнительно проводить энергетическую стимуляцию процесса.

Уравнение (8.1) используется многими исследователями, чтобы охарактеризовать влияние низкоэнергетической ионной бомбардировки на микроструктуру пленок и их свойства. Несмотря на относительно широкое использование процесса ионного осаждения, есть некоторые сведения относительно корреляции между энергией  $E_{bi}$  и свойствами реактивно распыленных пленок.

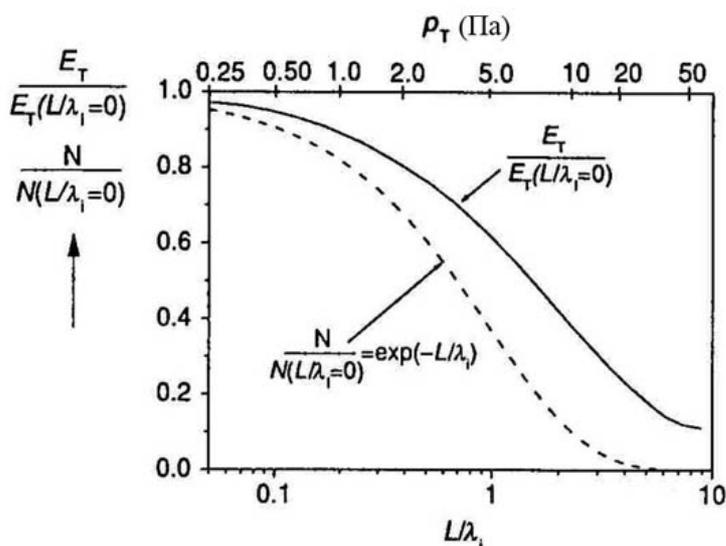


Рис. 8.2. Количество ионов  $N_{imax}$ , достигающих подложки с максимальной энергией  $eU_s$ , и энергия  $E_T$ , переданная растущей пленке, как функция  $L/\lambda_i$  [11]

Несмотря на то, что реактивное распыление пленок сопровождается травлением мишени (катода), приводящее к резкому уменьшению скорости осаждения пленки, изменения в  $a_D$ , вызванные парциальным давлением реактивного газа  $p_{RG}$  ( $RG = N_2, O_2, CH_4$ , и т.д.) при постоянных условиях осаждения, оказывают существенное влияние на энергию  $E_{bi}$ , доставляемую пленке во время ее роста. Например, для нитридов  $a_D(Me) \approx 4a_D(MeN_x)$  и для оксидов  $a_D(Me) \approx (10 - 15) a_D(MeO_x)$ , где  $Me$  – металл;  $MeN_x$  и  $MeO_x$  – нитрид металла и оксид металла соответственно. Поэтому необходимо учитывать, что изменения в свойствах реактивно распыленных пленок будут происходить из-за совместного действия двух параметров: 1) элементного и химического состава пленки, особенно от количества атомов реактивного газа, внедренных в пленку и 2) энергии  $E_{bi}$ , т. е. параметров, которые зависят от парциального давления реактивного газа

$p_{RG}$ . В реактивном режиме распыления влияние увеличенной  $E_{bi}$  из-за уменьшения в  $a_D$  с увеличением  $p_{N_2}$  может быть очень сильным (рис. 8.3).

Предполагается, что только уменьшение  $a_D$  с увеличением  $p_{RG}$  ответственно за резкое изменение в кристаллографической ориентации однофазных пленок, основанных на твердых растворах, таких как  $Ti(Fe)N_x$  пленки.

Энергия  $E_{bi}$  сильно влияет не только на структуру пленки и ее элементный и химический состав, например, из-за десорбции атомов реактивного газа с поверхности распыленной пленки, но также и на макронапряжение  $\sigma$ , вызванное в пленке ионной бомбардировкой.

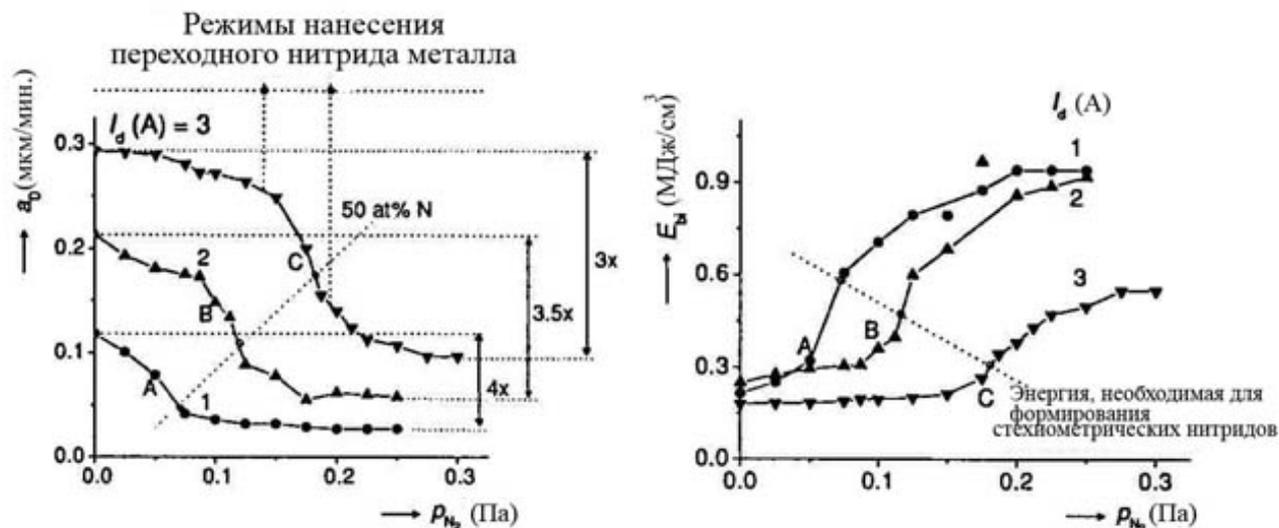


Рис. 8.3. Скорость осаждения  $a_D$   $Ti(Fe)N_x$  пленок как функция парциального давления азота  $p_{N_2}$  [11]

Известно, что формирование пленок из ионных потоков – сильно неравновесный процесс, в котором ионы передают свою кинетическую энергию растущей пленке и нагревают ее на атомном уровне. Ее значительное отличие от обычного нагревания, состоит в том, что кинетическая энергия бомбардирующих ионов передается в очень маленькие области атомных размеров и сопровождается чрезвычайно быстрым (приблизительно  $10^{14}$  К/с) охлаждением. Кроме того, необходимо отметить, что энергия, доставленная растущей пленке обычным нагреванием ( $T_s/T_m$ ) и бомбардировкой частицами ( $E_{bi}$ ), не является физически эквивалентной; здесь  $T_s$  – температура подложки и  $T_m$  – точка плавления материала пленки. Несмотря на этот факт плотные пленки с экстраординарными свойствами, соответствующие зоне  $T$  в структурной зональной модели Торнтон, можно производить, если распыление выполняется при низких давлениях приблизительно 0,1 Па и ниже (рис. 8.4). Распыление при низком давлении сдвигает переходную зону  $T$  в область низких значений отношения  $T_s/T_m$ , и, таким образом, это позволяет создавать плотные пленки, соответствующие зоне  $T$ , при низких температурах осаждения  $T_s$ .

Энергия  $E_{bi}$  при формировании пленок оказывает значительное влияние на их структуру и, таким образом, на физические и функциональные свойства.

Все вышеизложенное рассмотрено применительно к магнетронному распылению, где энергия осаждаемых частиц регулируется давлением рабочего газа в вакуумной камере и расстоянием до подложки, а также путем подачи отрицательного потенциала на подложку.

В методе вакуумно-дугового осаждения, а также в ионных методах путем изменения величины ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку, возможно в широких пределах регулировать энергию осаждаемых ионов и тем самым управлять плотностью потока в процессе формирования покрытия.

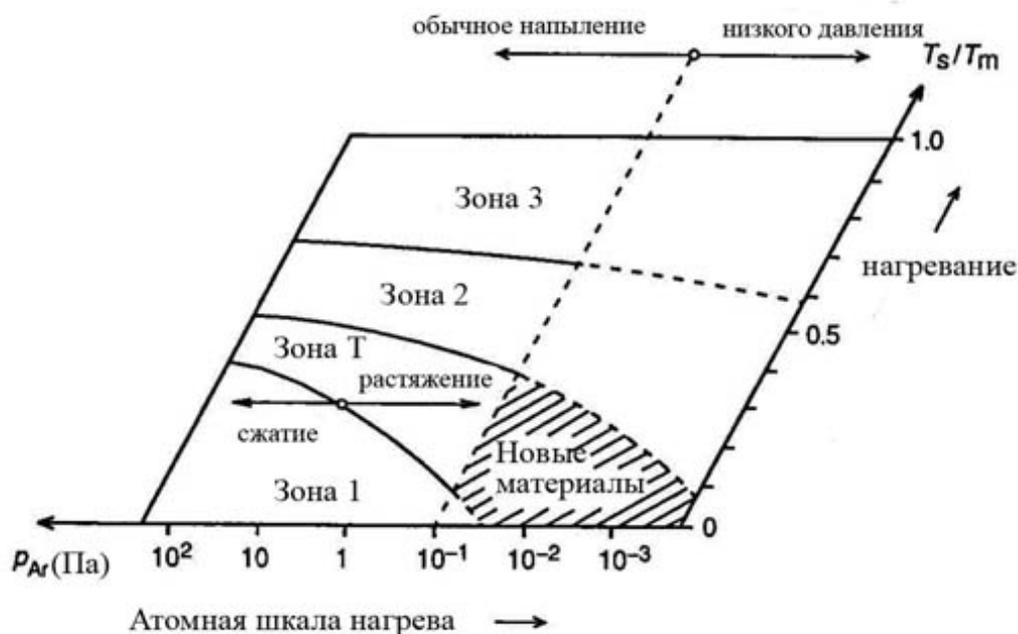


Рис. 8.4. Структурная зональная модель Торнтона [13]

Таким образом, в ионно-плазменных конденсатах, изменяя энергию осаждаемых частиц, участвующих в процессе формирования пленок, можно управлять структурой и субструктурой создаваемых материалов.

## 8.2. Особенности формирования нанокристаллических покрытий

Для формирования нанокристаллических пленок, покрытий необходимо научиться управлять размером и кристаллографической ориентацией зерен в растущей пленке. Это можно достигнуть следующим путем:

- ионной бомбардировкой при осаждении покрытий;
- внедрением дополнительных элементов в основной материал, ограничивая рост размеров зерен;

- осаждением многослойных пленок со слоями нанометровой толщины;
- формированием нанокомпозитных покрытий.

### 8.2.1. Влияние ионной бомбардировки на формирования покрытий

Ранее в своих работах Musil и др. показали, что одним из путей изменения микроструктуры, физико-механических свойств покрытий является осуществление процесса осаждения в условиях бомбардировки растущей поверхности конденсата энергетическими ионами. При этом ионная бомбардировка приводит к уменьшению размеров кристаллитов, уплотнению границ зерен, формированию радиационных дефектов (пар Френкеля и других точечных дефектов), появлению сжимающих напряжений.

Так, к примеру, при нанесении покрытий TiN методом вакуумно-дугового осаждения путем подачи в процессе осаждения на подложку отрицательных импульсов напряжения 1 – 2 кВ с частотой 1 – 7 кГц и постоянного напряжения в диапазоне 0 – 500 В можно уменьшить размеры структурных элементов в покрытии. В качестве иллюстрации на рис. 8.5 приведены фрактограммы покрытий TiN. Видно, что полученные покрытия имеют столбчатую структуру, присущую ионно-плазменным покрытиям.

Оценка размеров кристаллитов из ширины рентгеновских линий дает средние значения 15 – 30 нм, в тоже время средние значения размеров кристаллитов TiN, полученных без имплантации с постоянным напряжением смещения, составляет 100 – 200 нм.

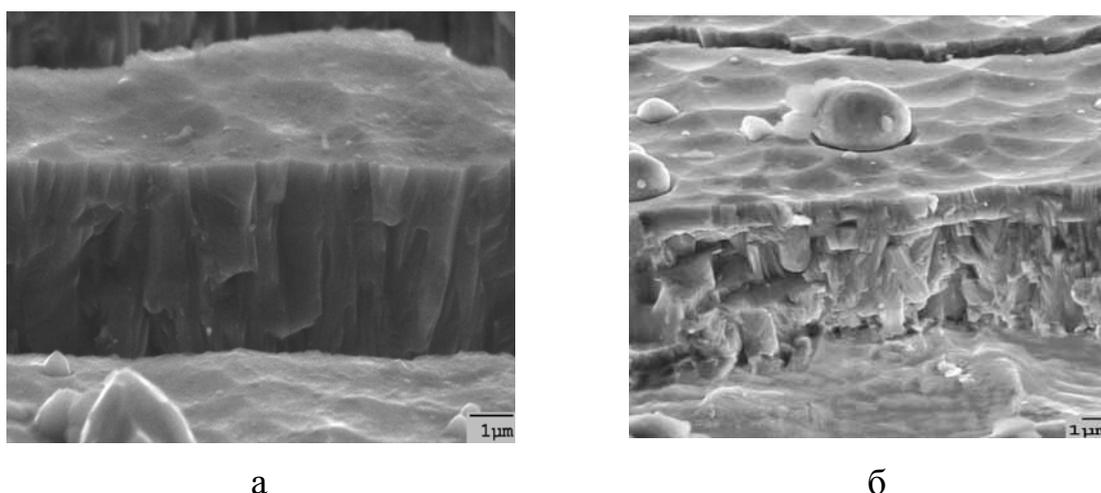


Рис. 8.5. Фрактограммы излома покрытия TiN, осажденного при давлении азота 0,66 Па: а – при отрицательном постоянном смещении 230 В и с импульсами 2 кВ; б – при отрицательном постоянном смещении 230 В [14]

Таким образом, применение ионной бомбардировки в процессе формирования покрытий позволяет уменьшить размер зерна и тем самым изменить структуру и свойства получаемых материалов.

### 8.2.2. Процесс смешивания

Процесс смешивания состоит в добавлении одного или нескольких элементов к основному материалу с одним элементом. Введение легирующего элемента препятствует росту зерен основной фазы покрытия.

Главные параметры, которые могут использоваться, чтобы контролировать структуру пленки, являются температура подложки  $T_s$ , энергия  $E_{bi}$ , доставленная растущей пленке бомбардирующими ионами и быстрыми нейтралами, а также количество и тип добавленных элементов.

Другие факторы, однако, также играют существенную роль в формировании нанокристаллических пленок:

- взаимная смешиваемость или несмешиваемость элементов пленки,
- способность элементов формировать твердые растворы или интерметаллические соединения,
- энтальпия формирования сплава  $\Delta H_f$  (отрицательная или положительная).

Структура пленки сильно зависит от различных факторов и их взаимной комбинации.

Так, к примеру, микроструктуру однофазных пленок качественно хорошо можно описать с помощью моделей, предложенных Мовчаном и Демчишиным, Торнтоном [29, 30]. Однако все эти модели сильно изменяются, если в пленку добавить легирующие элементы примеси. Примеси или добавки останавливают рост зерна и стимулируют перезародышеобразование зерен. Это явление приводит к формированию глобулярной структуры, расширяющейся в этих моделях от низких до высоких значений  $T_s/T_m$  с увеличением содержания примесей или добавок в пленке; здесь  $T_s$  – температура осаждения подложки, и  $T_m$  – температура плавления материала покрытия (рис. 8.6). Для среднего и высокого содержания примесей или добавок полностью исчезает столбчатая микроструктура, которая типична главным образом для зоны I однофазных пленок. Этот факт описывает модель, которая была развита Барна и Адамиком [15]. Двухфазные нанокompозитные покрытия показывают микроструктуру, которая идентична предсказанной модели Барна и Адамика (рис. 8.6а). Здесь микроструктура Zr-Cu-N нанокompозитной пленки с низким (1.2 ат. %) и высоким (20 ат. %) содержанием Cu сравнивается с этой моделью. Следует упомянуть, что уже приблизительно 7 ат. % Cu достаточно, чтобы сформировать плотные мелкозернистые пленки Zr-Cu-N без столбчатой микроструктуры. Подобное преобразование столбчатой микроструктуры в

плотную мелкозернистую можно наблюдать для TiN пленок, в которые были включены атомы Si, то есть, для Ti-Si-N пленок.

Было показано, что в то время как пленки Ti-Si-N с низким (< 5 ат. %) содержанием Si показывают столбчатую микроструктуру, пленки с 11 ат. % Si и 14,9 ат. % Si уже не показывают столбчатой микроструктуры и состоят из нанокристаллических равноосных TiN зерен. Кроме того, стоит отметить, что переход от столбчатой к нанокристаллической равноосной микроструктуре соответствует переходу от кристаллической к рентгеновской аморфной фазе. В бинарном Ti-Si сплаве и Ti-Si сплавной пленке с приблизительно 12 ат. % Si уже обнаруживается несколько диффузных дифракционных пиков. Это означает, что пленка состоит из смеси зерен различных кристаллографических ориентаций. Бинарные Ti-Si сплавные пленки приблизительно 12 ат. % Si или больше – аморфные. Подобное поведение также показывают Zr-Si-N пленки. Оказывается, столбчатая микроструктура исчезает, если количество Si, добавленное к основному ZrN материалу, превосходит приблизительно 5 ат. %.

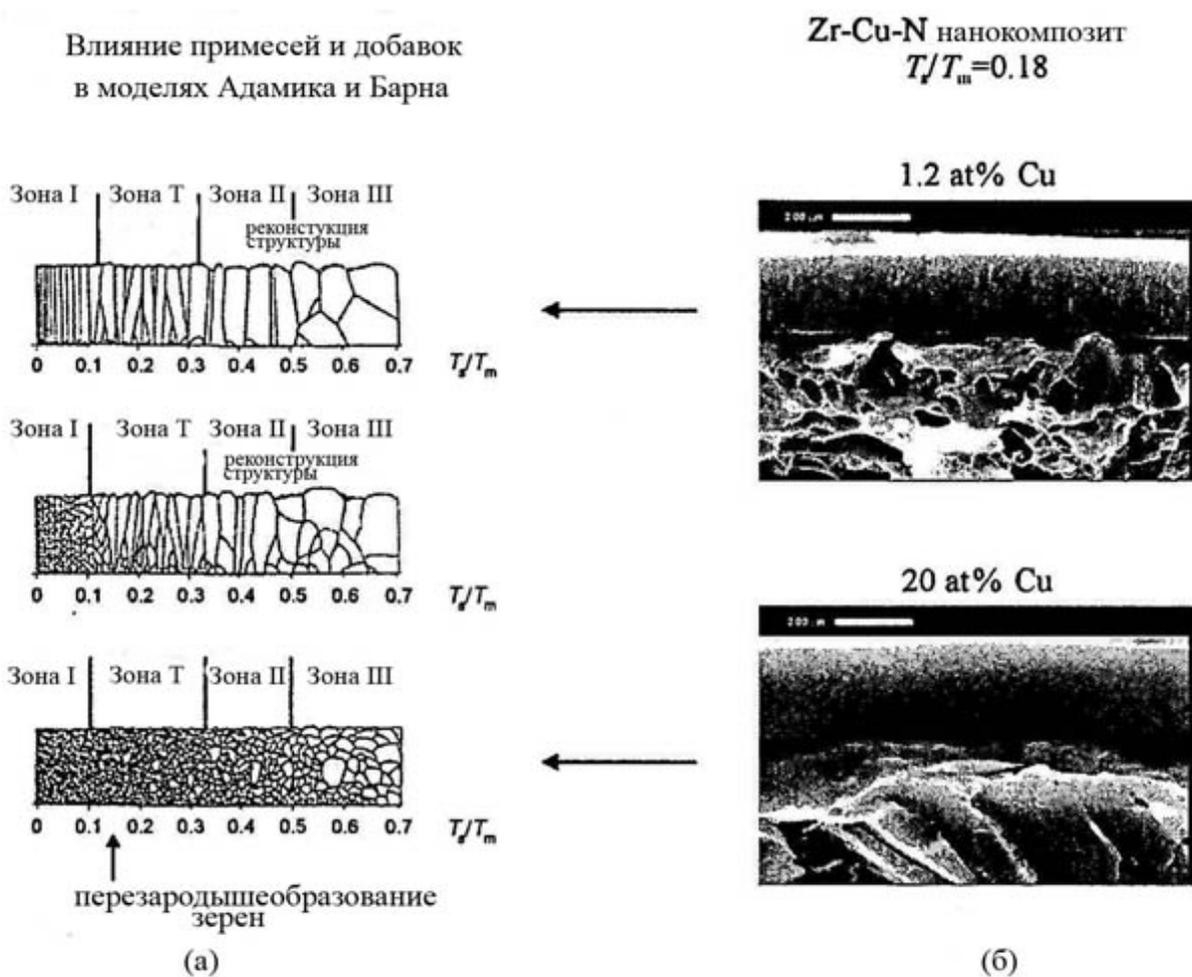


Рис. 8.6. Сравнение модели Барна и Адамика с экспериментом: а – модель для двухфазных пленок; б – поперечное сечение Zr-Cu-N пленок с низким (1,2 ат. %) и высоким (20 ат. %) содержанием меди [16]

Все это указывают на то, что преобразование столбчатой микро-структуры к плотной мелкозернистой могло иметь место также в случае, когда однофазный материал преобразуется в двухфазный, например, изменением его химического состава. Это явление было продемонстрировано для  $WC - Ti_{1-x}Al_xN$  пленок. В то время, как эти пленки с  $x = 0,3$  показали явную столбчатую микроструктуру, пленки с  $x = 0,57$  были очень однородными и не показали столбчатой микроструктуры. Стехиометрия  $x = 0,57$  хорошо соответствует диапазону концентрации между 50 и 60 ат. % Al, в котором могут быть сформированы двухфазные пленки, состоящие из смеси TiN зерен и AlN зерен. Это изменение в стехиометрии пленки также весьма хорошо соответствует переходу от кристаллической к аморфной фазе в бинарном Ti-Al сплаве. А именно, было найдено, что Ti-Al сплавные пленки, содержащие 35 – 59 ат. % Al, являются рентгеновскими аморфными.

Это указывают на то, что пленки с плотной мелкозернистой микро-структурой могут формироваться не только внедрением примесей и/или добавок, но также и выбором таких условий осаждения, которые позволяют формировать пленки, состоящие из смеси нанокристаллических зерен различных материалов, различных кристаллографических ориентаций, и/или различных структур решетки и зерен с сильной преимущественной кристаллографической ориентацией. Ключевую роль в формировании наноструктурных пленок играет также энергия, доставленная пленке во время ее роста.

По сравнению с процессом, в котором превалирует осаждение в условиях ионной бомбардировки в рассмотренном процессе возможно формировать пленки, состоящие из смеси различных нанокристаллических зерен, а также наноаморфные пленки с нанокристаллической структурой.

### 8.2.3. Многослойные покрытия с наноструктурой

Эффективным способом управления размером кристаллитов в направлении роста покрытия оказался способ получения многослойных наноструктур. Многослойное строение в покрытиях получают периодическим осаждением индивидуальных тонких слоев заданной толщины различных тугоплавких соединений [17 – 21]. При этом в структуре наноматериала увеличивается доля межфазных поверхностей раздела относительно общего объема границ раздела, которые существенно влияют на свойства многослойного покрытия. Границы зерен являются препятствиями на пути распространения дислокаций и трещин, что и предполагает повышение твердости покрытий. На рис. 8.7 в качестве иллюстрации приведены схема наноструктурного покрытия  $TiN_x / Cr_x / AlN$  и изменение твердости в зависимости от периодичности слоев.

Видно, что при определенной частоте чередования слоев, т.е. при определенной толщине нанослоев возможно получать высокие значения твердости. Снижение твердости при малых толщинах (6 – 7 нм) связано с размытием границ между слоями. Создание и исследование таких покрытий представляет большой научный и практический интерес.

### 8.2.4. Нанокompозитные покрытия

Нанокompозитные покрытия представляют новую генерацию материалов. Нанокompозитные покрытия, которые интенсивно начали исследоваться в середине девяностых годов 20 столетия, сильно отличаются от обычных материалов. Обычные материалы являются направлено-гранулированными с размером зерна  $d$  больше 100 нм. Усовершенствование их свойств основывается главным образом на легировании основного материала. Этим путем были созданы новые кристаллические суперсплавы и суперкерамика. Из-за относительно большого размера зерна  $d$  процессы деформации в обычных материалах определяются дислокациями. Именно эти процессы определяют основные свойства объемных материалов и покрытий, например, твердость  $H$ , модуль Юнга  $E$ , пластическая деформация, упругое восстановление, прочность (вязкость), сопротивление растрескиванию, тепловая стабильность, сопротивление окислению.

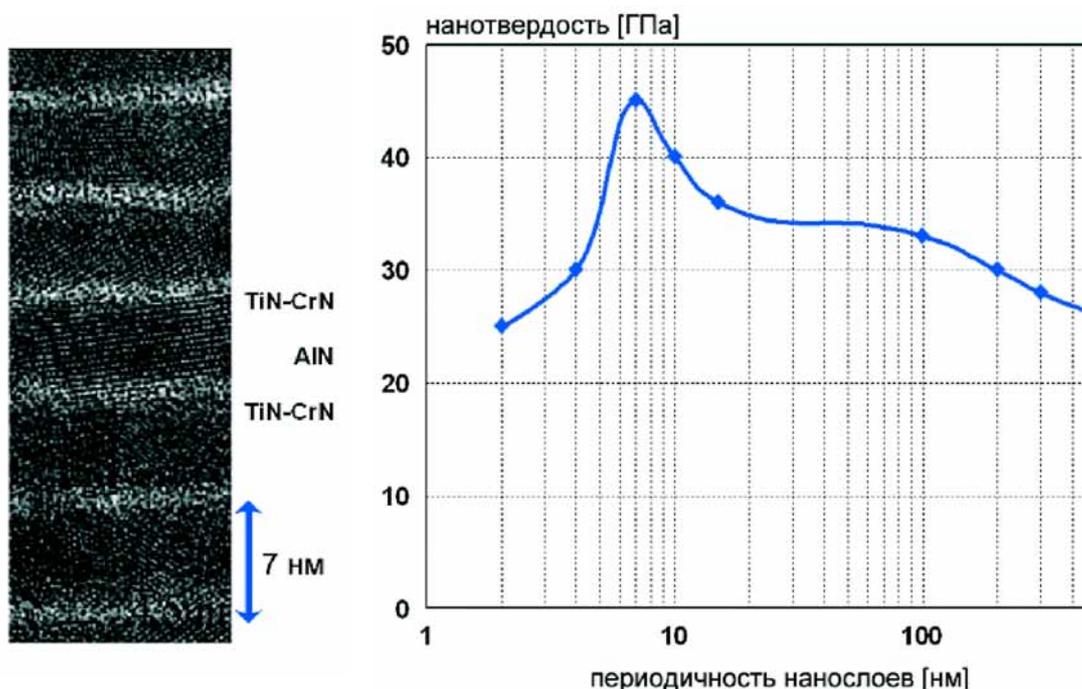


Рис. 8.7. Микроструктура, изменение твердости многослойного покрытия от периодичности нанослоев [18]

Дислокационная активность является главной причиной того, что свойства обычных материалов, состоящих из больших ( $> 100$  нм) зерен,

могут быть улучшены только легированием другим элементом, но не радикально изменены, как в случае нанокompозитных материалов, состоящих из маленьких ( $< 100$  нм) зерен. Материалы, состоящие из смеси, по крайней мере, двух различных видов маленьких ( $< 100$  нм) зерен, определены как *нанокompозитные материалы*. Дислокации прекращают генерироваться в зернах с размером  $d \approx 10$  нм. Это означает, что когда размер зерна  $d$  уменьшается, дислокационная активность постепенно заменяется новыми процессами деформации, в частности усилением границ зерна, скольжением границ зерна и электронным соединением между атомами в соседних зернах и/или атомами в граничных областях. Кроме того, отношение  $S/V$  поверхности  $S$  и объема  $V$  зерен, также отношение  $N_b/N_g$  количества атомов в граничной области, окружающей зерно, и в зерне также сильно увеличиваются с уменьшением  $d$ . Свойства нанокompозитных материалов определяются размером и формой зерен и топологией границ вокруг зерен. Это главные причины, почему нанокompозитные покрытия показывают улучшенные свойства и очень часто совсем неожиданные новые уникальные физические и функциональные свойства.

Нанокompозитные материалы из-за 1) очень маленького ( $< 10$  нм) размера зерен, из которых они состоят, и 2) значительной роли граничных областей, окружающих отдельные зерна, ведут себя другим образом по сравнению с обычными материалами с зернами больше, чем 100 нм, и таким образом они обладают совершенно новыми свойствами. Это особый класс наноматериалов, характеризующейся гетерогенной структурой, которая образована практически не взаимодействующими фазами со средним линейным размером структурных элементов  $< 100$  нм. Они состоят, как минимум, из двух фаз с нанокристаллической и аморфной структурой. В этом направлении в настоящее время наибольшие успехи были достигнуты для систем с полной или практически полной несмешиваемостью составляющих, находящихся в состоянии при котором твердые нанокристаллиты полностью окружены материалом другой фазы в аморфном состоянии.

Веррек и другими авторами была предложена теоретическая концепция создания твердых нанокристаллических нанокompозитных покрытий, согласно которой такие покрытия должны состоять из свободных от дислокаций нанокристаллитов (твердых фаз) размером (3 – 10) нм, разделенных прослойкой аморфной фазы размером (1 – 3) нм.

Идеализированная модель со сверхтвердым нанокompозитным покрытием показана на рис. 8.8а. На рис. 8.8б представлено схематическое изображение одного из нанокompозитов системы Ti-Si-N.

До настоящего времени в этом направлении исследованы несколько нитридных систем. Наиболее основательному исследованию была подвергнута система TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

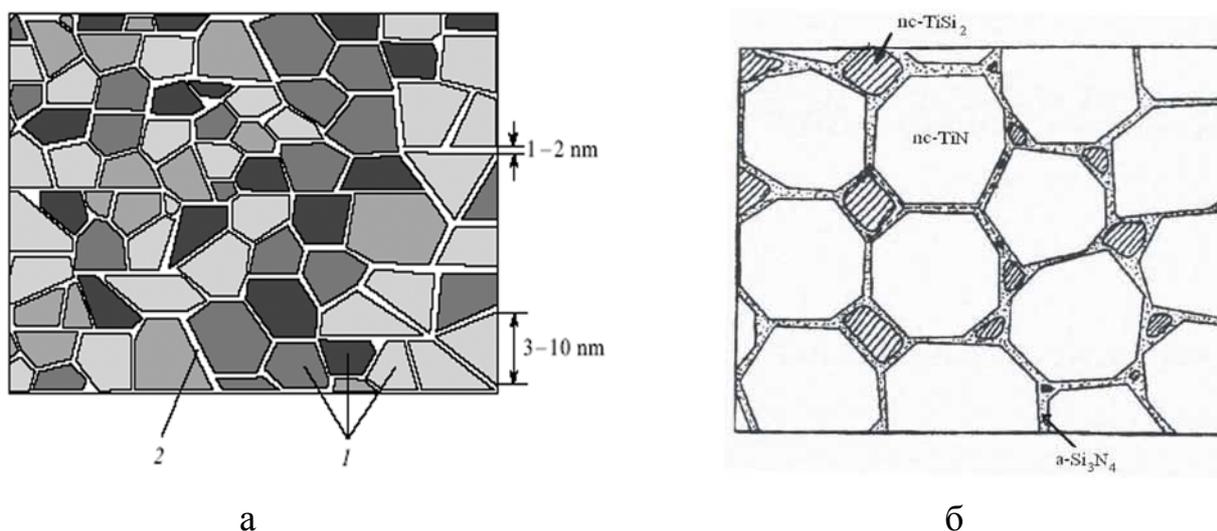


Рис. 8.8. Схематичное изображение строения нанокompозитов: а – идеализированное наноструктурированное покрытие (1 – нанокристаллиты, 2 – аморфная прослойка); б – изображение строения нанокompозитов  $nc - TiN/\alpha - Si_3N_4/nc - TiSi_2$  [22]

Композиционный материал  $TiN - Si_3N_4$ , полученный методом магнетронного распыления при средней скорости осаждения конденсата 0,2 – 0,3 нм/с и давлении рабочей атмосферы  $P_{Ar+N} \approx 0.3 - 0.4$  Па, продемонстрировал стабильную в течение длительного времени и температуре до 900 К твердость, которая близка к твердости нитрида бора в массивном состоянии.

### 8.3. Нанокристаллические покрытия с высокой твердостью

Основные механизмы, ответственные за повышенную твердость  $H$  пленок следующие: а – пластическая деформация с доминированием дислокаций; б – силы сцепления между атомами; в – наноструктура; г – сжимающее макронапряжение  $\sigma$ , генерируемое в пленке в процессе ее формирования. Величина твердости  $H$  материала зависит от процессов деформации, работающих в данном интервале размера  $d$  зерен (рис. 8.9).

Максимальную твердость  $H_{max}$  можно получить при размерах зерна  $d_c \sim 10$  нм. Область вблизи  $H_{max}$  соответствует непрерывному переходу от микроскопических процессов зарождения и движения дислокаций при  $d > d_c$ , описываемым известным законом Холла-Петча ( $H \sim d^{-1/2}$ ) для обычных поликристаллических материалов, к межкристаллитным процессам локального проскальзывания по границам зерен и фаз при  $d < d_c$ .

Однако идея дополнительно повысить твердость материала покрытия на основе твердых тугоплавких соединений за счет придания им наноструктурного состояния является непростой задачей.

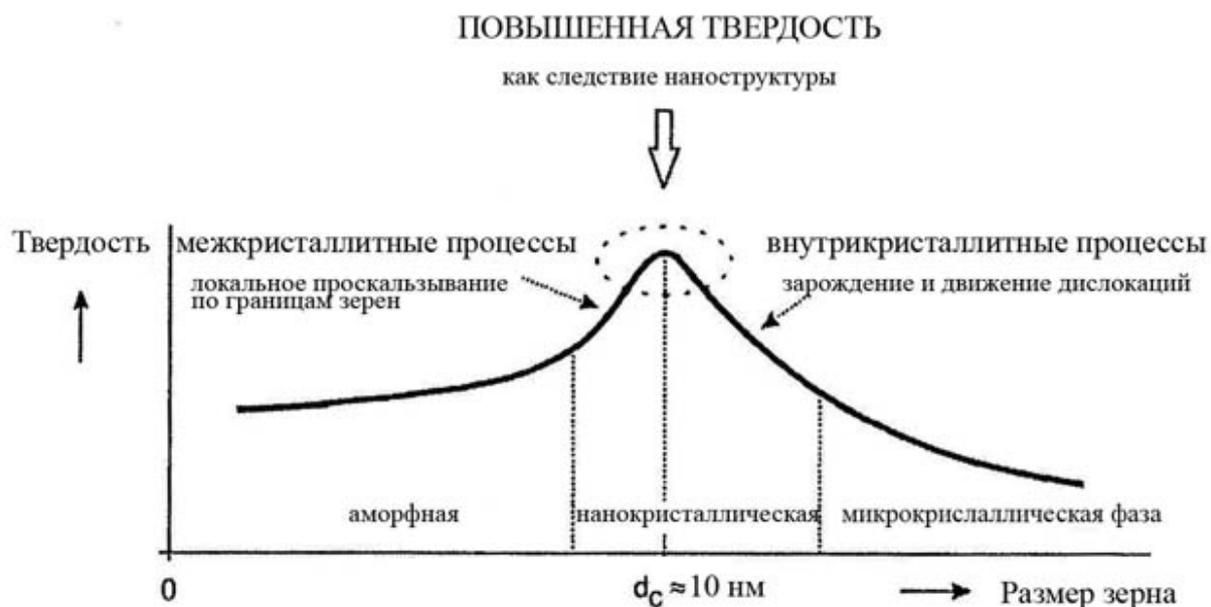


Рис. 8.9. Схематическое изображение зависимости твердости материала  $H$  от размера зерна [22]

Среди двух основных типов твердых конденсированных наноматериалов – многослойных и композитных – последние показывают более высокий прирост твердости по сравнению с массивным состоянием. В настоящее время известно только две группы нанокompозитных покрытий:

1 – *nc*-MeN/мягкая фаза и *nc*-MeN/твердая фаза;

2 – нанокристаллические и/или аморфные фазы, состоящие из двух кристаллических фаз; с двумя кристаллографическими ориентациями зерен одного и того же материала и огромным различием в микроструктуре одной из двух фаз.

Нанокompозитные покрытия могут быть разделены согласно трем основным критериям: 1 – твердость; 2 – фазовый состав; 3 – размерность отдельных фаз нанокompозита.

I. Классификация по твердости:

а) твердые покрытия с  $H \leq 40$  ГПа;

б) супертвердые покрытия с  $H = 40 \dots 80$  ГПа;

в) ультратвердые покрытия с  $H \geq 80$  ГПа.

II. Классификация по фазам:

а) две твердые фазы *nc*-MeN/твердая фаза, например а –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN, и т.д.;

б) одна твердая и одна мягкая фаза *nc*-MeN/мягкая фаза, например Cu, Ag, Au, Ni, Y, и т.д.

Здесь *nc* – означает нанокристаллическую фазу, Me = Ti, Zr, Ta, Mo, W, Cr, Al и др. элементы, формирующие нитриды. Было обнаружено, что оба композита показывают высокую твердость.

III. Классификация согласно размерности фаз:

а) 2D – двумерные покрытия: сверхрешетчатые покрытия;

б) 3D – трехмерные покрытия: однослойные нанокompозитные покрытия.

Сверхрешетчатые покрытия состоят из многих чередующихся двух слоев различной композиции и полной толщины  $d$ , которая называется периодом сверхрешетки. Период сверхрешетки колеблется от нескольких нанометров до  $\sim 15$  нм. Трехмерное однослойное нанокompозитное покрытие толщиной до нескольких  $\mu\text{м}$  состоит из нанозерен (фаза 1), внедренных в матрицу или покрытых тонким слоем, эквивалентным основному материалу (фаза 2). Используя эти знания, была разработана концепция создания нанокompозитов с повышенной твердостью. Остановимся на концепции, которой придерживается Musil и его соавторы. Эта концепция основана на геометрии наноструктурных особенностей, т. е. размера зерен и формы кристаллитов. Нанокompозиты с повышенной  $H$  могут иметь разные наноструктуры. Существует три типа микроструктур, приводящих к повышенной  $H$  нанокompозитных пленок: а) столбчатая; б) нанозерна, окруженные очень тонкой фазой основного материала ( $\sim 1 - 2$  монослоя); в) смесь нанозерен различной кристаллографической ориентации (см. рис. 8.10).

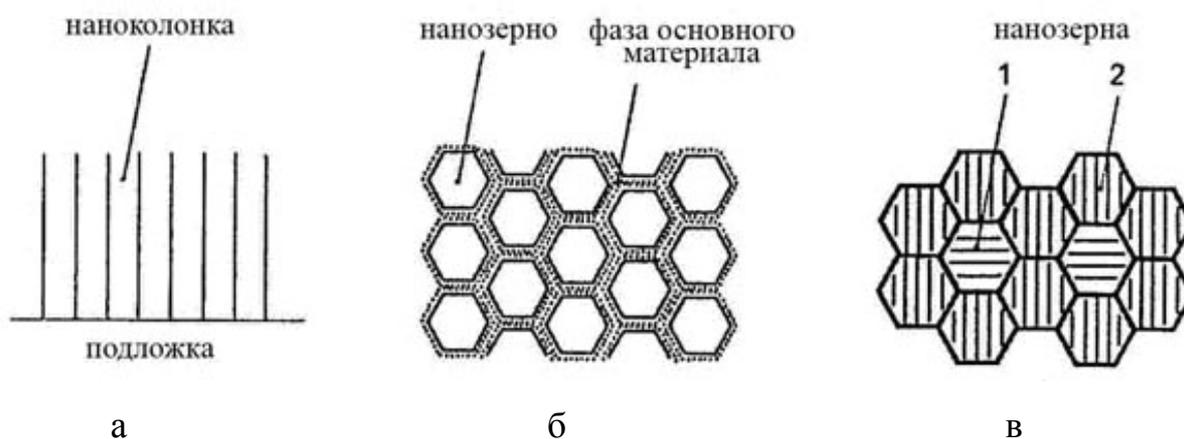


Рис. 8.10. Схематическое изображение разных наноструктур нанокompозитов с повышенной твердостью: а – столбчатая; б – нанозерна, окруженные фазой основного материала; в – смесь нанозерен [23]

Согласно наноструктуре пленки, нанокompозиты с повышенной  $H$  могут быть разделены на три группы.

1. Нанокompозиты со столбчатой наноструктурой, состоящие из зерен, собранных в наноколонны. При этом наблюдается недостаточное количество второй фазы (основного материала), чтобы покрыть все зерна, рис. 8.10а.

2. Нанокompозиты с плотной глобулярной наноструктурой, состоящей из нанозерен полностью окруженных тонкой фазой основного материала, рис. 8.10б.

3. Наноконпозиты с плотной глобулярной наноструктурой, состоящей из нанозерен различных материалов (двухфазные материалы) или нанозерен с различными кристаллографическими ориентациями и структурой решетки одного и того же материала (однофазные материалы), рис. 8.10в.

Наноконпозиты, полученные на кристаллических границах переходов (рис. 8.10а,б), также имеют столбчатую наноструктуру. Наноконпозиты, состоящие из нанозерен, полностью окруженных фазой основного материала, формируются в переходе от кристаллического до аморфного состояния (рис. 8.10а). Наноконпозиты, состоящие из смеси маленьких нанозерен различного материала или нанозерен различной кристаллографической ориентации и/или решетчатой структуры одного и того же материала, формируются внутри между двумя кристаллическими фазами или двумя преимущественными кристаллографическими ориентациями зерен.

Классификация, данная выше, была подтверждена экспериментально. Происхождение повышенной  $H$  тесно связано с размером и формой стандартных блоков, из которых состоит наноконпозит. Основываясь на этом факте, можно заключить, что и геометрия компоновочных блоков, и размеры зерен – физические параметры, которые определяют новые уникальные свойства наноконпозитных пленок. Повышенную твердость могут образовывать покрытия, состоящие из смеси нанозерен одного и того же материала, но различных кристаллографических ориентаций и решетчатых структур. Этим можно объяснить повышенную твердость однофазных материалов

В настоящее время наибольшие успехи были достигнуты для систем с полной или практически полной несмешиваемостью составляющих, находящихся в состоянии, при котором твердые нанокристаллиты полностью окружены материалом другой фазы в аморфном состоянии. До настоящего времени в этом направлении были исследованы несколько нитридных систем. Наиболее основательно исследовалась система  $TiN-Si_3N_4$  [24 – 28].

#### **8.4. Механические свойства нанокристаллических покрытий**

Известны три параметра, влияющих на увеличение твердости наноконпозитов:

- 1) макронапряжение  $\sigma$ , возникающее в покрытии во время его роста;
- 2) наноструктура наноконпозита;
- 3) короткие ковалентные связи между атомами, присутствующие, например, в  $Si-C-N$  и  $Si-C-B-N$  покрытиях.

Повышение твердости является результатом объединенного действия двух или даже всех трех параметров. Этот факт сильно усложняет

правильное определение реального происхождения увеличенной твердости и выбор оптимальной комбинации условий осаждения, которые приводят к максимальной твердости. Поэтому при исследовании увеличенной твердости необходимо устранить два из трех существующих параметров и исследовать твердость покрытия  $H$  как функцию только одного параметра. Очень высокое сжимающее макронапряжение  $\sigma$  может отделить пленку от подложки, когда толщина пленки  $h$  выше критического значения. Поэтому необходимо, по крайней мере, стремиться к уменьшению  $\sigma$ . Макронапряжение можно также исключить путем тщательного контроля параметров нанесения покрытия. В таблице 8.1 приведены значения твердости пленочных наноматериалов, полученных различными методами осаждения.

Таблица 8.1

Твердость наноструктурных покрытий

Состав	Метод получения	Толщина, мкм	Размер зерна, нм	Твердость, Н, ГПа	Примечание
TiN	Магнетронное распыление	1 – 2	5 – 30	35 – 40	
TiB <sub>2</sub>	Магнетронное распыление	1 – 4	2 – 8	50 – 70	
Ti (B, N, C)	Магнетронное распыление	5 – 12	1 – 5	60 – 70	
TiN-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiSi <sub>2</sub>	CVD	3,5	3,0	~ 100	
TiN/VN	Магнетронное распыление	2,5	2,5	54	
TiN/NbN	Дуговое	2,0	10	78	
TiN/MoN	Дуговое	Период. 9,6 нм		42 – 48	Осаждение с помощью импульсного. ВЧ
Ti-Si-N	Дуговое	10	15 – 20	43, 7	Катод, спеченный порошковый Ti – 15 % Si
TiN	Дуговое	3,5	15 – 30	40 – 68	Осаждение с имплантацией
TiN/CrN	Дуговое	Период. 8,7 нм		50	
TiN/CrN	Дуговое	Период. 8,7 нм		60	Осаждение с имплантацией

Анализируя результаты, приведенные в таблице 8.1 можно сделать следующие выводы. Увеличение твердости покрытий, состоящих из прочного материала, можно достичь двумя способами. Энергетической ионной бомбардировкой в течение процесса осаждения покрытий (TiN, TiN/CrN, TiN/MoN), вызывающей уплотнение границ зерен, уменьшение размера кристаллита, дефектообразование, и высокое двухосное сжимающее напряжение. Или созданием нанокompозитных покрытий определенного состава, то есть формированием соответствующей наноструктуры, препятствующей росту, умножению и распространению деформаций типа микротрещин и дислокаций (изменений в пространственной решетке кристалла).

На рис. 8.11 приведена зависимость изменения твердости нанокompозитного покрытия *nc*-TiN/*a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> как функция содержания нитрида кремния.

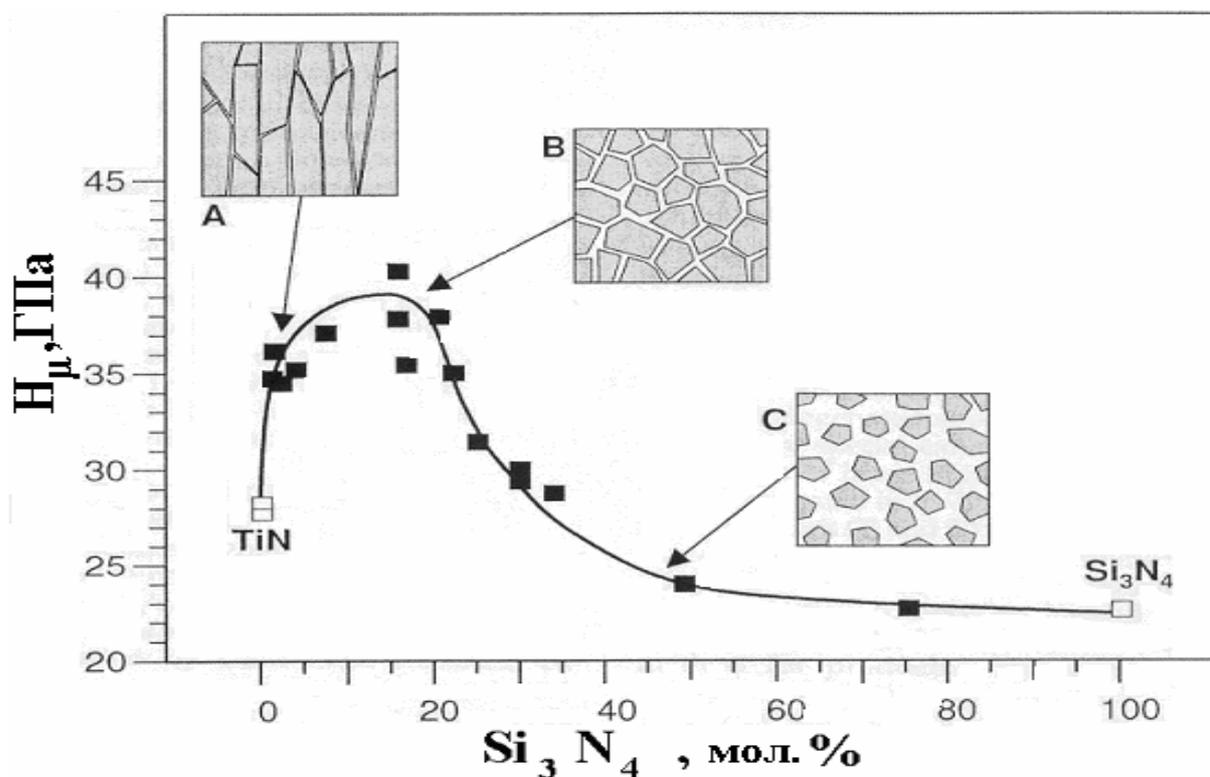


Рис. 8.11. Влияние содержания нитрида кремния на твердость материала системы *nc*-TiN/*a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [30]

Электронномикроскопические исследования, проведенные для разных составов, соответствующих различной твердости материала, показали, что структура покрытий нитрида титана без кремния представляет собой отдельные кристаллиты TiN размером несколько сот нанометров в направлении, перпендикулярном плоскости роста и десятки нанометров в плоскости роста (вставка A на рис. 8.11). Введение малого количества нитрида кремния при конденсации приводит к значительному увеличению

твердости. При этом даже частичное покрытие зерен нитрида титана нитридом кремния препятствует дальнейшему росту зерен TiN и таким образом стимулирует появление новых зародышей фазы TiN при непрерывном процессе напыления. При содержании 15 – 20 мол. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> средний размер зерен TiN не превышает 7 нм. Этот размер является слишком малым для активации дислокационных источников, что, в свою очередь, уменьшает пластичность и увеличивает твердость материала. При механической нагрузке такой материал может релаксировать ее действие лишь путем проскальзывания зерен по границе (т.е. путем движения единичных недеформированных нанокристаллитов TiN один относительно другого). Подобный процесс требует больше энергии, нежели деформация путем движения дислокаций, которая приводит к увеличению твердости такого материала. Оценка среднего расстояния между зернами нитрида титана показала, что для достижения максимально высоких механических характеристик нанокристаллиты TiN должны быть разделены лишь несколькими монослоями нитрида кремния (вставка В на рис. 8.11). При большом содержании нитрида кремния среднее расстояние между зернами становится достаточным для возникновения и развития трещин в фазе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. При этом твердость материала приближается к твердости массивного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (вставка С на рис. 8.11).

Эволюция твердости в нанокompозите показывает, что для увеличения твердости подобных материалов важным являются два фактора: размер кристаллитов должен быть меньше 10 нм в направлении деформации, чтобы помешать движению дислокаций, а среднее расстояние между зернами не должно превышать 0,5 нм, чтобы препятствовать зарождению и развитию трещин.

В этом случае большое значение приобретает состояние материала в межзеренных границах, которое по данным электронной микроскопии преимущественно отвечает неравновесному аморфноподобному структурному состоянию. Дальнодействующее поле напряжений неравновесных границ раздела характеризуется тензором деформации, компоненты которого внутри зерна пропорциональны  $r^{-1/2}$  ( $r$  – расстояние до границы зерна). Поэтому поле напряжений приводит к возникновению упругих искажений кристаллической решетки, величина которых максимальна вблизи границы раздела. Кроме того, тройные стыки ультрамелких зерен могут рассматриваться как дисклинации. По своей структуре такие стыки являются паракристаллами, погруженными в среду со случайной упаковкой атомов. На рис. 8.12 показана расчетная зависимость объемной доли границ зерен и тройных стыков зерен от размера зерна  $d_3$ .

Сопоставление данных, полученных при исследовании механических характеристик с изменением плотности границ и тройных стыков, при уменьшении размера зерен, показывает, что появление экстремума на зависимости механических свойств от размера зерен, при характерном

размере структурных элементов 8 – 10 нм, коррелирует с образованием большой объемной доли тройных стыков зерен, в результате чего весь материал может становиться неустойчивым к сдвигу и вести себя подобно аморфному материалу.

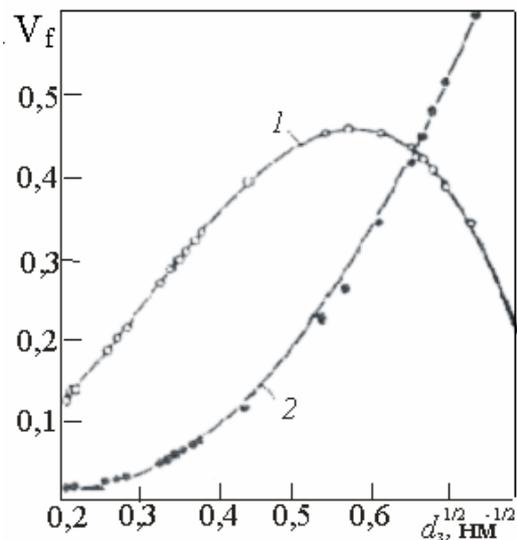


Рис. 8.12. Расчетная зависимость объемной доли  $V_f$  границ зерен (1) и тройных стыков (2) от размера зерна (при расчете толщина границ принята равной 1 нм) [31]

Таким образом, из-за присутствия большой доли межфазных границ нанокристаллические материалы являются термодинамически нестабильными и им присуща сильная тенденция к превращению в обычные крупнозернистые материалы с малым количеством межфазных границ. Поэтому стабилизация нанокристаллической зеренной структуры имеет решающее значение для сохранения физико-механических свойств.

Основными характеристиками конструкционных материалов являются модуль Юнга, предел текучести, предел прочности, предел усталости, износостойкость, вязкость разрушения (критический коэффициент интенсивности напряжений для острых концентраторов и трещин,  $K_{Ic}$ ). В отличие от модуля Юнга, который в первом приближении не зависит от структуры материала, все остальные характеристики являются структурно чувствительными, т.е. могут управляться посредством целенаправленного изменения реальной структуры, в частности, изменением номенклатуры и концентрации структурных дефектов, размером зерен, ячеек и других субструктурных единиц.

На рис. 8.13 в качестве иллюстраций приведены зависимости для покрытий на основе нитридов. Видно, что твердость многокомпонентных покрытий с наноструктурой выше твердости однослойных покрытий на основе нитридов. Однако несмотря на относительную простоту исследования твердости, необходимо всегда обращать внимание на интервал ис-

пользуемых нагрузок, толщину пленок, топографию поверхности, остаточные напряжения, а также на другие факторы, влияющие на твердость.

В большинстве случаев с одной стороны уменьшение размеров структурных элементов, толщины слоев до наноразмеров приводит к улучшению механических свойств покрытий, а с другой стороны влияет на термическую и временную стабильность покрытий. Так как в процессе формирования покрытий при ионном осаждении происходит не только измельчение зерен, но и увеличение плотности дефектов, формирование сжимающих напряжений. Это приводит к значительному снижению твердости, а значит и стабильности.

Поэтому для получения качественных наноструктурных покрытий необходимо оптимизировать состав: для многокомпонентных и наноккомпозитных подбирать состав материала, легирующий элемент и его количество; для многослойных – также состав материала слоев, толщины слоев.

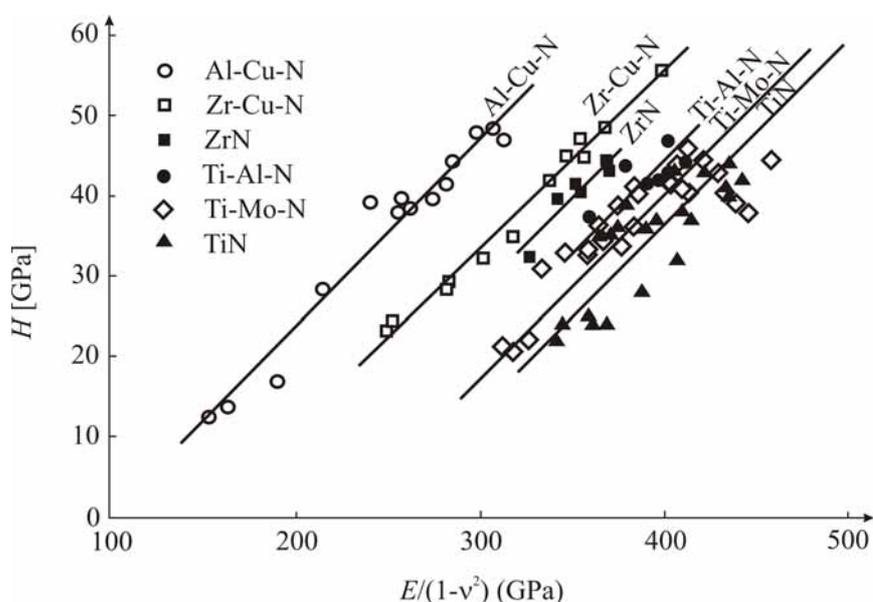


Рис. 8.13. Зависимость  $H$  от  $E$  для сверхтвердых покрытий, полученных магнетронным распылением [16]

Регулируя энергию осаждаемых ионов, оптимизируя температуру подложки, состав и давление реакционного газа в процессе осаждения, можно получать стабильные покрытия.

### 8.5. Влияние температуры на свойства нанокристаллических покрытий

Как уже было отмечено выше, высокие физико-механические свойства нанокристаллических пленок обусловлены их наноструктурой. Наноструктура, однако, – метастабильная фаза. Это означает, что если температура, при которой формируется пленка, достигает или превышает тем-

пературу кристаллизации  $T_{cr}$ , то материал пленки начинает кристаллизоваться. Это приводит к разрушению ее наноструктуры и к формированию новых кристаллических фаз. Это и есть причина, почему нанокompозитные пленки теряют свои уникальные свойства при температурах  $T > T_{cr}$ . Температура кристаллизации  $T_{cr}$ , при которой наноструктура нанокompозитной пленки разрушается и появляются новые кристаллические фазы, определяет термическую устойчивость нанокompозитного материала. Температура кристаллизации  $T_{cr}$  твердых нанокompозитных пленок до настоящего времени ниже  $1000^{\circ}\text{C}$ . Однако  $T_{cr} \approx 1000^{\circ}\text{C}$  недостаточная, чтобы использовать нанокompозитные покрытия в качестве новых материалов, работающих при высоких температурах (например, фрезерование, теплоизоляция некоторых механических частей и др.). Поэтому необходимо стремиться создавать новые твердые нанокompозитные материалы, которые будут термически устойчивыми против кристаллизации и стойкими к окислению при температурах  $T$  выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Высокая термическая стабильность свойств и высокотемпературная стойкость к окислению являются одними из самых привлекательных свойств нанокompозитных покрытий. Эти свойства сильно зависят от фазового состава и термической стабильности отдельных фаз, из которых состоит пленка.

Окисление покрытий определяется как начало изменения ее массы  $\Delta m$  после термического отжига из-за формирования окислов. В случае, когда оксиды – твердые частицы, наблюдается увеличение массы ( $\Delta m > 0$ ). Напротив, когда формируются летучие оксиды, происходит потеря массы ( $\Delta m < 0$ ). На рис. 8.14 показано приращение массы как функции температуры отжига  $T$ .

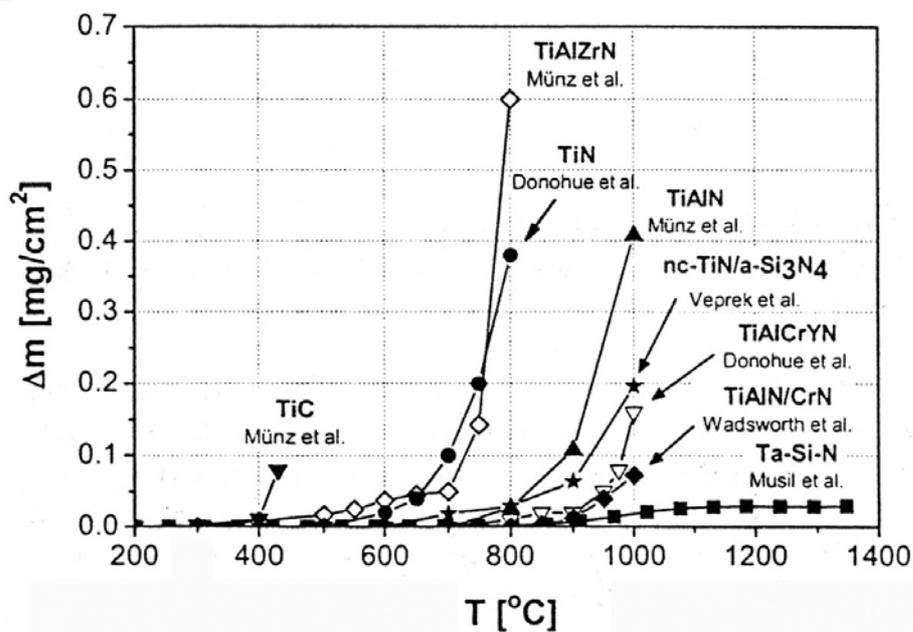


Рис. 8.14. Стойкость к окислению твердых покрытий [32]

Температура, соответствующая резкому увеличению  $\Delta m$ , определяется как максимальная температура  $T_{\text{макс}}$ , при которой удается избежать окисления пленки. Стойкость против окисления тем выше, чем выше  $T_{\text{макс}}$ . На рис. 8.14 представлены кристаллические и нанокристаллические пленки, у которых резко возрастает  $\Delta m$ . Для всех этих пленок стойкость к окислению ниже  $1000^\circ\text{C}$ , поскольку они состоят из зерен, всегда имеющих возможность контакта с окружающей атмосферой и подложкой через границы зерен. Это явление значительно уменьшает стойкость к окислению в объеме пленки и снижают ее барьерную способность. Некоторого улучшения все же можно достичь, если использовать интергранулярную стекловидную фазу. Существует только один эффективный путь увеличения стойкости против окисления твердых покрытий – прервать непрерывный путь вдоль границ зерен от поверхности покрытия через его всю толщину к подложке. Это может быть достигнуто в случае, если твердая пленка будет аморфной (рис. 8.15).

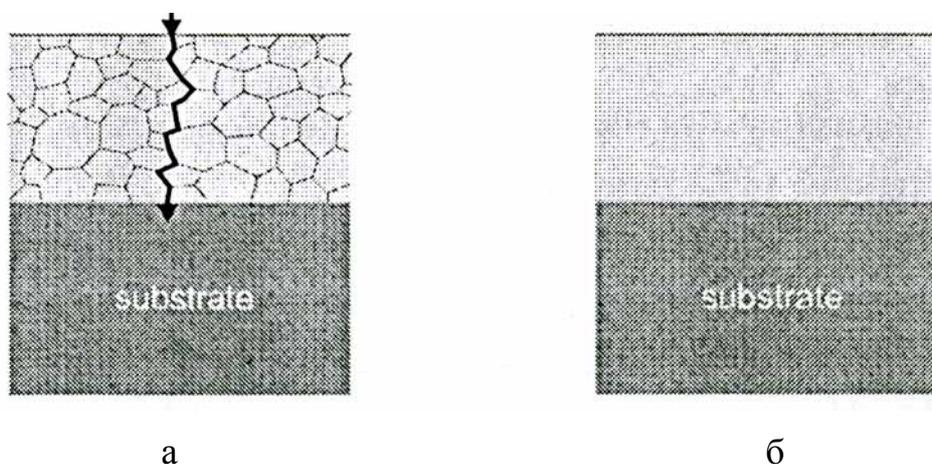


Рис. 8.15. Схематическое изображение контакта подложки через твердую нанокомпозитную пленку с внешней атмосферой:  
а – пленка, б – аморфная пленка [32]

Поэтому для обеспечения высокой стойкости против окисления при высоких температурах необходимо обеспечить термическую стабильность обеих фаз данного нанокompозита. К примеру, аморфного нитрида кремния против кристаллизации и металло-нитрида против разложения. Этого можно легко достичь, если использовать новое семейство композитов  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x$  с высоким содержанием  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  фазы ( $\geq 50$  об. %). Данные покрытия являются аморфными и показывают твердость в пределах от 20 – 40 ГПа, то есть они достаточно твердые, чтобы использовать их как защитные покрытия для режущих инструментов.

Гетерофазные нанокompозитные покрытия  $nc\text{-(Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{)N}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{TiS}_2$  обладают высокой термостабильностью, которая обусловлена идеальной однородной структурой, формируемой во время спиноидального распада и кристаллизации аморфных нитридов [33, 34]. Ком-

поненты нанокompозита оказываются идеально перемешанными, а зарождение кристаллических фаз происходит одновременно без существенного роста. Сопряжение на межфазных границах также оказывается высоким и, по-видимому, удерживающим высокие внутренние напряжения.

На рис. 8.16а,б видно, что размер кристаллитов нанокompозита  $nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/\alpha-Si_3N_4$  остается неизменным на уровне 3 нм до 1100° С. В нанокompозите  $TiN/\alpha-Si_3N_4/TiS_2$  (рис. 8.16б) он незначительно возрастает от 10,5 до 12 нм при температуре 800° С. При этом можно отметить некоторое упрочнение в системах с повышением температуры. В то же время интенсивный рост зерен приводит к резкому ухудшению свойств.

Очень перспективными являются нанокompозиты систем W-Si-N, Ta-Si-N, Ti-Si-N, Zr-Si-N с высоким содержанием (> 50 об. %) фазы нитрида кремния рис. 8.17.

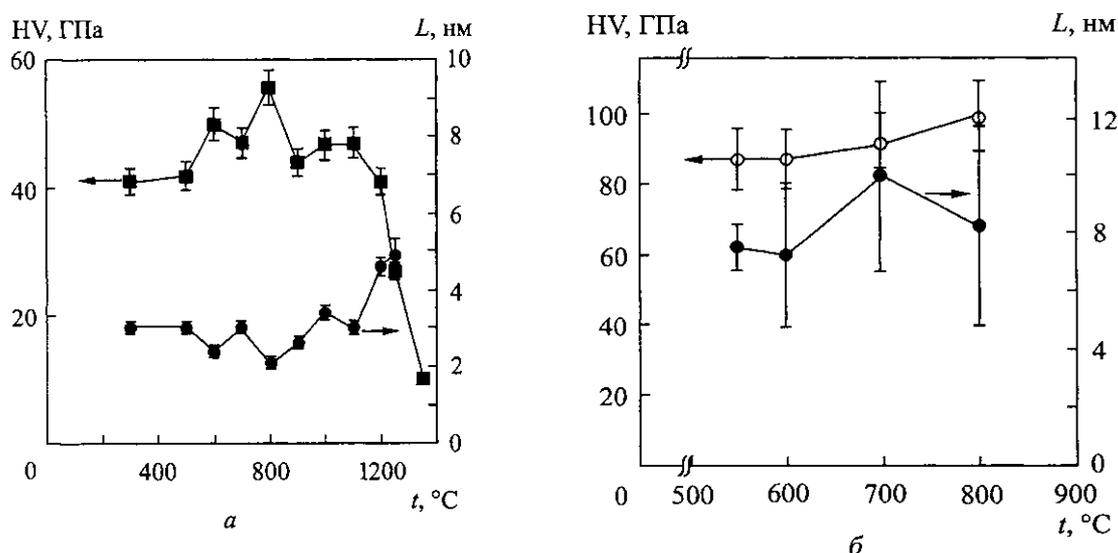


Рис. 8.16. Изменение твердости и размера кристаллита от температуры отжига нанокompозитных покрытий: а –  $(Ti_{1-x}Al_x)N/\alpha-Si_3N_4$ ; б –  $TiN/\alpha-Si_3N_4/TiS_2$

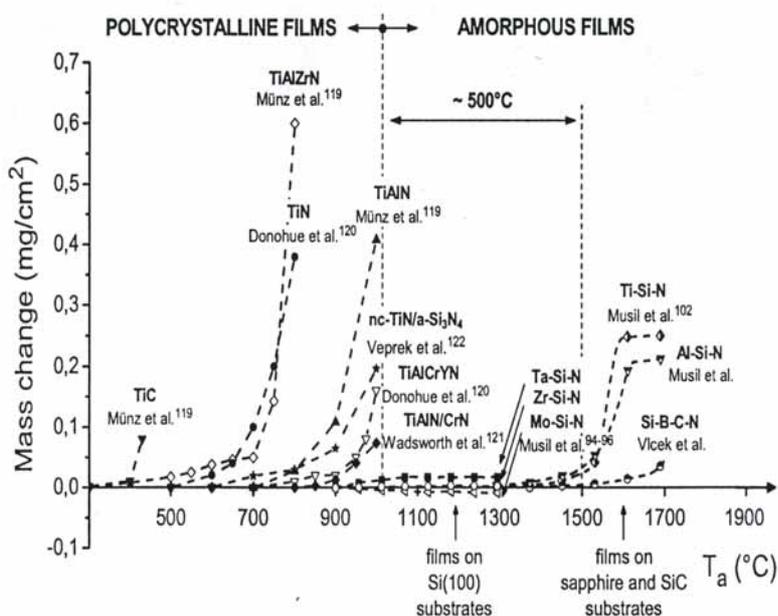


Рис. 8.17. Зависимость потери массы от температуры твердых нанокompозитных покрытий [27, 35, 36]

Пленки Ta-Si-N с низким содержанием Si (7 ат. %) – термостабильны до 900° С. Рекристаллизация этих пленок приводит к формированию интерметаллических фаз Ta<sub>2</sub>N, Ta<sub>5</sub>Si и Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Кроме того, многие из них показывают превосходную высокотемпературную стойкость к окислению значительно превышающую 1000° С. Например, на воздухе пленки Zr-Si-N не окисляются при T = 1300° С (рис. 8.17).

### Контрольные вопросы

1. В каких условиях формируются нанокристаллические пленки?
2. Роль энергии осаждаемых ионов в ионно-плазменных методах.
3. Механизмы управления формированием нанокристаллических покрытий.
4. Что такое нанокompозитные покрытия?
5. Какие существуют группы нанокompозитных покрытий и как они классифицируются?
6. С чем связано повышение твердости в нанокompозитных покрытиях?
7. Как влияет структура покрытий на термические свойства?

### Литература к разделу 8

1. Андреев А. А., Саблев В. П., Шулаев В. М., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. – 235 с.
2. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2007. – 576 с.
3. Андриевский Р. А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 5. – С. 431-448.
4. Береснев В. М., Погребняк А. Д., Азаренков Н. А. и др. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия, структура, свойства // ФИП. – 2007. – Т. 6, № 1-2. – С. 4-27.
5. Береснев В. М., Погребняк А. Д. и др. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими способами // УФМ. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 171-246.
6. Левашов Е. А., Штанский Д. В. Многофункциональные наноструктурированные пленки // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 502-509.
7. Решетняк Е. Н., Стрельницкий В. Е. Синтез наноструктурных пленок: достижения и перспективы // ВАНТ, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2008. – № 2. – С. 119-130.
8. Дробышевская А. А., Давыдов И. В., Фурсова Е. В., Береснев В. М. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов // ФИП. – 2008. – Т. 5, № 1-2. – С. 93-98.

9. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // УФН. – 2009. – Т. 179, №1. – С. 35-64.
10. Musil J., Šuna J. The role of energy in formation of sputtered nanocomposite films // Mater. Scien. Forum. – 2005. – Vol. 502. – P. 291-296.
11. Adidi F., Petrov I., Greene J. E. et al. Effects of high-flux low-energy (20-200 eV) ion irradiation during deposition on microstructure and preferred orientation of  $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$  alloys grown by ultra-high vacuum reactive magnetron sputtering // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 73, No. 12. – P. 8580-8589.
12. Мовчан Б. А., Демчишин А. В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // ФММ. – 1969. – Т. 28, № 4. – С. 23-30.
13. Thornton J. A. Structure and topography of sputtering coatings // Ann. Rev. Material Sci. – 1977. – Vol. 7. – P. 239-260.
14. Шулаев В. М., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Столбовой В. А. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов // ФИП. – 2007. – Т. 6, № 1-2. – С. 94-98.
15. Barna P. V., Adamik M. Formation and Characterization of the structure of surface coatings, in Protective Coatings and Thin Films, edited by Paleau Y., Barna P.V. – 1997. – Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands. – P. 279-297
16. J. and Vlasek J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties // J. Surf. Coat. Technol. – 2001. – V.142-144. – P. 557-566.
17. Береснев В. М., Толлок В. Т., Швец О. М. и др. Микро-нанослойные покрытия сформированные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ – разряда // ФИП. – 2006. – Т. 4, № 1-2. – С. 93-97.
18. Локтев Ю. Д. Наноструктурные покрытия высокопроизводительного инструмента // Стружка. – 2004. – № 2(5). – С. 12-17.
19. Kopeikina M. Yu., Klimenko S. A., Mel'niichuk Yu. A., Beresnev V. M. Efficiency of cutting tools equipped with cBN-based polycrystalline superhard materials having vacuum-plasma coating // J. Superhard materials – 2008. – Vol. 30, No. 5. – P. 355-362.
20. Турбин П. В., Береснев В. М., Швец О. М. Нанокристаллические покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом с использованием ВЧ напряжения // ФИП – 2006. – Т. 4, № 3-4. – С. 198-202.
21. Кунченко Ю. В., Кунченко В. В., Неклюдов И. М. и др. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // ВАНТ, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – № 2(90). – С. 203-214.
22. Misil J., Daniel P., Zeman P., Takai O. Structure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N films with a high ( $\geq 25$  at.% ) Si content // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 478. – P. 238-247.

23. Brazkin V. V., Laypin A. G., Hemely R. J. Harder than diamond: Dreams and reality // *Philos. Mag.* – 2002 – Vol. A82, No. 2. – P.231-253.
24. Musil J., Miykae S. Nanocomposite coatings with enhanced hardness in *Novel Materials Processing (MAPEES'0,4)*, ed. S. Miyake. – Elsevier, Amsterdam, 2005. – P. 45-56.
25. Veprek S., Maritza G. J., et al. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films.* – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
26. Кунченко В. В., Кунченко Ю. В., Картмазов Г. Н. и др. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // *ВАНТ, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* – 2006. – № 4(89). – С. 185-190.
27. Musil J., Zeman P. Hard a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ MeN<sub>x</sub> Nanocomposite Coatings with High Thermal Stability and High Oxidation Resistance // *Solid State Phenomen.* – 2007. – Vol. 127. – P. 31-36.
28. Veprek S., Karankova P., Maritza G., Veprek-Heijman G. J. Possible role of oxygen impurities in degradation of nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2005. – Vol. 23, № 6. – P. L17-L21.
29. Погребняк А. Д., Береснев В. М., Ильященко М. В. и др. Особенности структуры и свойств твердых Ti-Al-N и сверхтвердых Ti-Si-N нанокomпозитных покрытий, осажденных PVD в ВЧ разряде // *ФИП.* – 2008. – Т.6, № 3-4. – С. 221-227.
30. Patschaider J. Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protections // *MRS Bull.* – 2003. – Vol. 28(3). – P. 180-183.
31. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
32. Musil J., Zeman P. Hard amorphous a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MeN<sub>x</sub> nanocomposite coatings with high thermal stability and high oxidation resistance // *Solid State Phenomena.* – 2007. – Vol. 127. – P. 31-36.
33. Соболев О. В. Факторы, обуславливающие формирование аморфноподобного и нанокристаллического структурного состояния в ионно-плазменных конденсатах // *ФИП.* – 2008. – Т.6, №3-4. – С. 134-141.
34. Коротаев А. Д., Мошков В. Ю. и др. Наноструктурные и нанокomпозитные сверхтвердые покрытия // *Физическая мезомеханика.* – 2005. – Т. 8, №5. – С. 103-116.
35. Zeman H., Musil J., Zeman P. Physical and mechanical properties of sputtered Ti-Si-N films with a high (>40 at.%) content of Si // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. F22(3). – P. 646-649.
36. Musil J. “Properties of hard nanocomposite thin films”, in *Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, properties and Performance*, Ch. 5 (Eds. S. Zhang, A. Nasar). – 2007. – London: Imperial College Press. – P. 281-328.

## РАЗДЕЛ 9 ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ТЕХНИКЕ

### 9.1. Нанокристаллические покрытия в промышленности

К настоящему времени практически реализовано лишь несколько типов наноматериалов – наноструктурная никелевая фольга, магнитомягкий сплав «Файнмет», многослойные полупроводниковые гетероструктуры, сверхтвердые нитридные пленки и др. [1 – 3]. Наибольшее практическое распространение в промышленности получили покрытия для повышения работоспособности режущего инструмента, износостойкости узлов деталей машин [4 – 16]. В табл. 9.1 приведены некоторые результаты применения нанокристаллических покрытий применительно к режущему инструменту в сравнении со стандартными монофазными TiN покрытиями.

Таблица 9.1

Применение нанокристаллических покрытий  
в инструментальном производстве

№	Покрытия	Обрабатываемый материал	Инструмент	Коэффициент повышения стойкости	Вид обработки
1	$n\text{-TiN}_x/\text{CrN}_x$	ХН70МВЮВД	ВК8	7,0	получистовое
2	$n\text{-TiN}_x/\text{CrN}_x$	ХН70МВЮВД	ВК8	3,5	по корке
3	$n\text{-TiN}_x/\text{CrN}_x$	ЭИ437 Б	ВК8	3,0	получистовое
4	$nc\text{-TiN}/a\text{Si}_3\text{N}_4$	Мраморизованный известняк	Р6М5	2,0...3,0	сверление
5	$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	12Х13	Т15К6	3,0...4,0	получистовое
6	$n\text{-Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	38ХНЗМФА	ВК8		получистовое

В качестве иллюстрации на рис 9.1 приведены результаты влияния содержания алюминия в покрытии TiAlN на механические и триботехнические свойства.

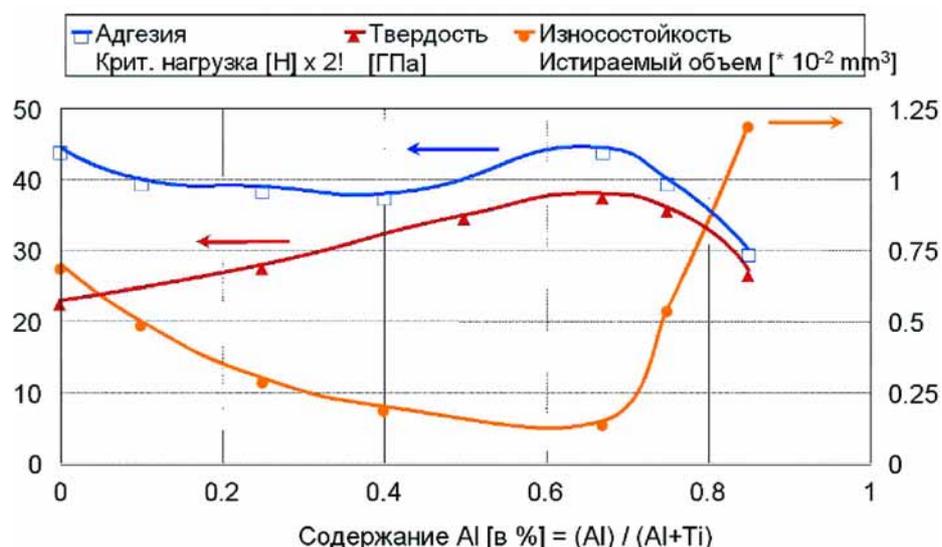


Рис. 9.1. Механические и триботехнические свойства покрытия TiAlN [12]

Наноструктурные многослойные пленки сложного состава на основе кубического  $\text{BN}$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{N})$ , обладающие очень высокой или сверхвысокой (до 70 ГПа) твердостью, хорошо зарекомендовали себя при трении скольжения, в том числе ряд пленок – в условиях ударного износа. О разработке сверхтвердых нитридных пленок с наноструктурой сообщается также в [2, 13, 17], отмечаются хорошие триботехнические свойства пленок с аморфной наноструктурой и наноструктурой из углерода и нитрида углерода [14], а также из  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  и  $\text{TiCN}$  [15]. В качестве самосмазывающихся покрытий для космической техники предлагаются многофазные наноструктурные покрытия на основе  $\text{TiB}_2\text{-MoS}_2$  с твердостью 20 ГПа и коэффициентом трения скольжения по стали 0,05 [8]. Для восстановления трущихся поверхностей деталей машин к моторным маслам добавляют металлические нанопорошки [16].

В работах [18 – 20] рассмотрены возможности использования наноструктурных покрытий в навигационно-приборных комплексах, широкополосных системах электромагнитной защиты, а также при создании высокотемпературных топливных элементов и пр. Оценка работоспособности наноструктурных покрытий системы  $\text{Ti-Si-C}$ , нанесенных на лопатки компрессора ГТД (многократный нагрев и последующее охлаждения на воздухе), свидетельствует, что наноструктурные покрытия обеспечивают более высокую термостойкость в сравнении с многослойными покрытиями.

## 9.2. Применение наноструктур для создания элементов приборных устройств

Переход к новым методам производства, особенно переход к созданию изделий «снизу вверх» с помощью поатомной или помолекулярной сборки, возможен в течение ближайших десятилетий. Однако в данном случае речь идет о ближайшей перспективе использования тех или иных наноматериалов или наноструктур. Для развития электроники выделяются три основных направления: конструкционное (улучшение прочностных характеристик несущих конструкций, корпусных и др. элементов), функциональное (улучшение используемых и применение новых свойств силами нанотехнологий) и комбинированное. Уже сейчас наноразмерные покрытия и наночастицы используются для увеличения прочностных характеристик материалов в разы и на порядки; известны фильтрационные, каталитические, абсорбционные свойства нанопористых материалов. Наночастицы ( $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ), нанокристаллические металлические нитридные пленки ( $\text{ZrN}$ ,  $\text{AlN}$ ), сверхрешетки типа  $\text{Nb/Fe}$ ,  $\text{Nb/Ge}$ ; ультрадисперсные порошки обладают уникальными магнитными свойст-

вами. А также проволочные нанокompозиты (типа  $Cu-Nb$ ), проводящие наноструктурные пленки  $TiN$ ,  $TiB_2$ , наночастицы металлов в полимерах, использование нанотрубок позволяют улучшать одновременно характеристики электропроводности и прочности. Термоэлектрические наноматериалы (сверхрешетки на основе квантовых точек  $PbSeTe$ , квантовых проволок  $SiGe$  и квантовых стенок  $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$ ) благодаря высоким параметрам добротности считаются перспективными для систем преобразования солнечной энергии и криотехники. Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью применяются в качестве многослойных конденсаторов, термисторов, варисторов, элементов памяти, чувствительных датчиков и др. Наноструктуры металл-диэлектрик-полупроводник являются основными базовыми элементами ИС. Переход к нанополупроводникам сопровождается сдвигом спектров люминесценции в коротковолновую область, увеличением ширины запрещенной зоны, что находит важные технические приложения. Монокристаллические частицы в полимерных матрицах рассматриваются как возможные светодиоды и оптические переключатели, а также сенсоры. Применение гетероструктур с квантовыми ямами и сверхрешетками типа  $AlGaAs/GaAs$  в полупроводниковых лазерах позволяет снизить пороговые токи и использовать более короткие волны излучения, что повышает быстродействие, снижает энергопотребление оптоволоконных систем. Нанопроводники и особенно нанотрубки являются самыми перспективными для создания эмиттеров, транзисторов и переключателей нового поколения [21 – 24]. Наконец, наноэлектромеханические системы позволят связать макро- и наномиры со всей совокупностью электронных устройств. Сфера применения НЭМС – суперминиатюрные сенсоры, электромоторы, преобразователи, датчики, вентили, клапаны, конденсаторы, резонаторы, генераторы и др. Сообщается, что измерение перемещений на уровне тысячных долей нанометра возможно с помощью НЭМС на основе датчика из  $GaAs$  ( $3000 \times 250 \times 200$  нм) в совокупности с одноэлектронным транзистором [25].

Как известно, любые интегральные схемы фактически являются высокоорганизованными композитными структурами, и поэтому в начале технических разработок в области микроэлектроники наиболее подходящими материалами для их реализации были сочтены монокристаллы. Однако со временем оказалось, что жесткий внутренний порядок кристалла вносит серьезные ограничения в технологические процессы формирования интегральных микросхем. Естественной реакцией на это обстоятельство был переход к планарным технологиям, широкому использованию пленочных структур и т.п. материалов, то есть фактический отказ от объемных (трехмерных) систем. В результате, технологической основой современной твердотельной электроники стали планарные (2D) технологии. При этом для дальнейшего увеличения плотности элементов

необходимо переходить либо к трехмерным (3D) наносистемам, либо к молекулярной электронике.

Физико-химические методы, основанные на принципах самоорганизации наноприборов, позволяют довести объемную плотность элементов в 3D-системах до  $1 \times 10^{14} - 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (при поперечных размерах элементов от десятков до сотен нм). Такие композиты, кроме всего прочего, работают при плотностях тока на 3 – 4 порядка ниже, чем в планарных системах. И хотя за счет использования различных видов литографии и ускорительной техники в последнее время удалось добиться выдающихся результатов по уменьшению размеров полупроводниковых элементов, в настоящем, планарные технологии приблизились достаточно близко к своим физическим границам, а, следовательно, становится неизбежным переход к трехмерным наносистемам (нанoelectronica).

Уже сейчас можно прогнозировать, что применение наноструктурных материалов в таких областях техники, как оптоэлектроника, системы передачи и управления световыми потоками, в частности, в оптоволоконных системах связи, позволит создать элементную базу нового поколения. Это высокоскоростные системы передачи информации, низкопороговые лазеры и усилители, интегральная и ближнепольная оптика, и самое главное, оптические компьютеры, а также системы записи, обработки и отображения информации оптическими методами.

### **9.3. Области применения микро- и наноразмерных структур, созданных с помощью сфокусированных пучков заряженных частиц**

*Наноштамповка.* Для массового производства низкоразмерных структур, расположенных на большой площади с высокой плотностью, наиболее распространенными являются процессы, использующие проекционную световую, рентгеновскую либо электронную или ионную литографию. Однако увеличивающиеся технические сложности и предполагаемый значительный рост стоимости изготовления структур с характерными размерами меньше 100 нм предопределяет поиск альтернативных решений. Поэтому литографические методы с применением сфокусированных пучков заряженных частиц в комбинации с наноштамповкой могут быть в некоторых случаях более предпочтительными [29, 30].

На рис. 9.2 приведена последовательность процесса производства 3D Ni штампов с использованием технологий PWB и гальванического покрытия никелем. Здесь кремниевая подложка Si (100) сначала покрывается слоями Cr (20 мкм) и Au (200 мкм) для лучшей адгезии и электропроводности, а затем с помощью центрифуги наносится слой резистивного материала PMMA, который подвергается облучению сфокусированным пуч-

ком протонов с энергией 2 МэВ (рис. 9.2а). Далее наносится второй металлизированный слой на верхнюю поверхность, который играет роль основания штампа и обеспечивает условия проводимости при гальваническом покрытии (рис. 9.2б). В результате обработки проявителем образуется трехмерная структура (рис. 9.2в), затем с помощью гальванического процесса наносится никелевое покрытие (рис. 9.2г). Окончательно производится отслаивание штампа от шаблона (рис. 9.2д) и наностамповка (рис. 9.2е). На рис. 9.3 показан отпечаток Ni штампа в слое PMMA толщиной 8 мкм, нанесенного с помощью центрифуги на Si подложку, где отчетливо видны репродуцированные каналы шириной 100 нм и глубиной 2 мкм с гладкими вертикальными стенками. Такие штампы могут быть использованы до пятнадцати раз без существенного ухудшения качества репродукции.

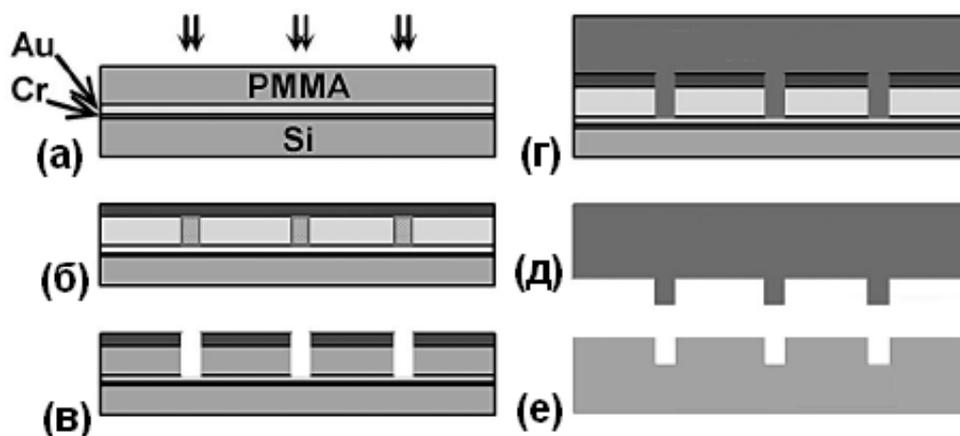


Рис. 9.2. Схематическое представление процесса изготовления штампа с использованием технологии PWB [27]



Рис. 9.3. Отпечаток Ni штампа в 8 мкм слое резистивного материала PMMA. Вставка слева: вид отпечатка с меньшим увеличением [27]

*Биомедицинские приложения.* Созданные с помощью технологии PWB узкие каналы, ширина которых составляет десятки нанометров, а высота может в несколько десятков раз превышать ширину, дают возмож-

ность проводить исследования биомолекул. На рис. 9.4 представлен прототип биосенсорной структуры, представляющий собой встречно-гребенчатые электроды с зазором  $\sim 85$  нм. Исследования биомолекул осуществляется за счет измерения полного электрического сопротивления между электродами.

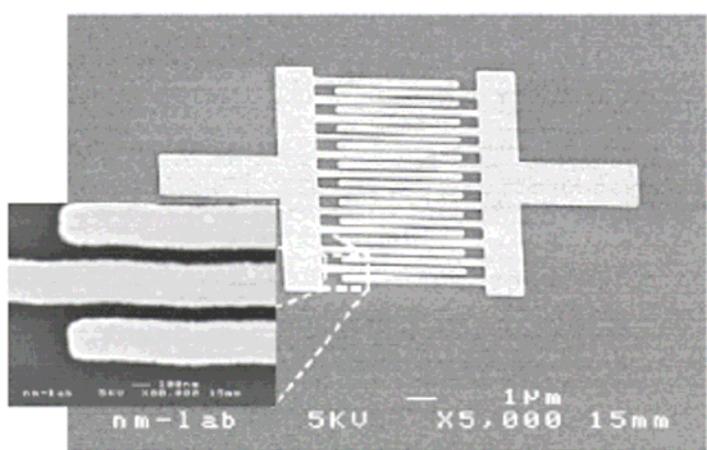


Рис. 9.4. Изображения nano-биосенсорной структуры, полученной с помощью SEM [26]

Каждой разновидности биомолекул соответствует определенная электрическая проводимость, что дает возможность применять такой сенсор для исследования широкого разнообразия биомолекул включая простые токсины, такие как формальдегид [31], большие молекулы ДНК и гормоны [32], или более специфические биомолекулы, такие как антитела ВИЧ [33].

На рис. 9.5 представлен другой пример применения 3D микроканалов для исследования поведения клеток фибробласта с целью создания тканевых волокон.

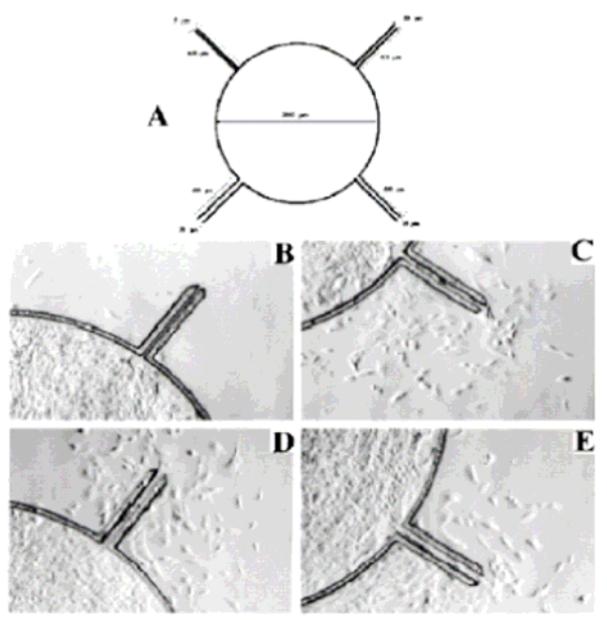


Рис. 9.5. Фотоснимок клетки фибробласта, мигрирующей и проникающей через узкие каналы за пределы инкубационной области в течение 7 дней [27]

Ширина каналов: (B) – 5 мкм; (C) – 20 мкм; (D) – 25 мкм; (E) – 30 мкм [27]

Здесь показаны четыре канала шириной 5, 20, 25 и 30 мкм, соединяющие внешнюю среду с замкнутой инкубационной областью. Из рисунка видно, что клетки не в состоянии проникнуть за пределы замкнутой области через 5-ти микрометровый канал, в то время как остальные каналы являются для них вполне приемлемыми для перемещения.

*Микроструйные системы.* Другим возможным применением узких микро- и наноканалов, полученных с помощью технологии РВW в полимерных материалах типа РММА, является микроструйные системы. Такие системы могут моделировать движение жидких потоков в тканевых структурах живых организмов. В последнее десятилетие значительно возросли потребности массового производства микроструйных систем как для фундаментальных исследований в химии и биологии, так и в химических и медицинских приложениях [34, 35]. Однако наноструйные системы находятся в стадии исследований, так как ширина каналов может быть на уровне размеров молекул, и поэтому необходимо изучать их поведение в потоках одномолекулярного масштаба. Появление поверхностного заряда на стенках наноканала, вызванного ионизацией например ОН<sup>-</sup> групп, а также силы химического притяжения (силы Ван-дер-Вальса) значительно изменяют кинетику процесса истечения жидких потоков в наноструйных системах. В качестве одного из способов преодоления сил, препятствующих движению потоков через наноканалы, рассматривается электрокинетическое перекачивание.

На рис. 9.6 показана серия резервуаров, соединенных каналами шириной 100 нм.

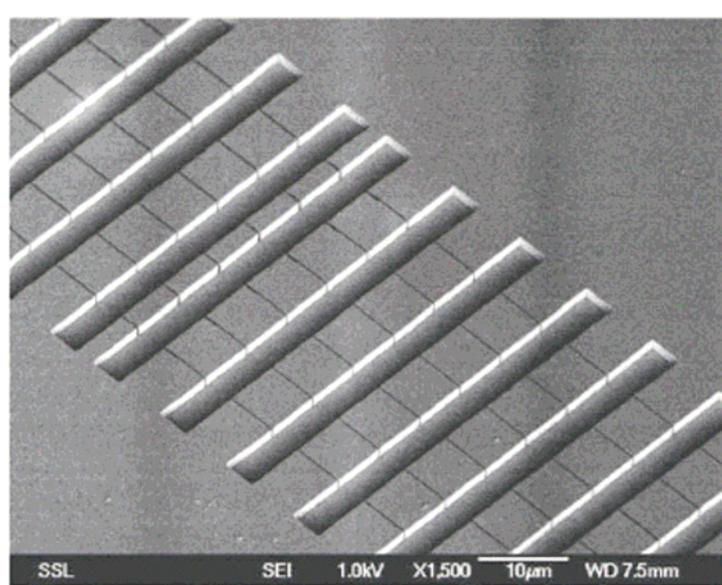


Рис. 9.6. Фотоснимок резервуаров, соединенных каналами шириной 100 нм, полученных с помощью SEM [26]

Когда электрическое поле приложено вдоль каналов, такие молекулы как ДНК устремляются через наноканалы со скоростью, которая зависит от размера и характеристик разворачивания ДНК. Такая наноструйная система является своего рода наночипом [6]. Немаловажным при изготовлении наноканалов является величина шероховатости их стенок. В технологии РВВ вследствие практически отсутствия эффекта близости измеренная с помощью АСМ максимальная шероховатость составляет  $< 3$  нм [36].

*Микрофотоника.* Среди множества применений микро- и наноструктур, которые могут быть созданы с помощью технологии РВВ, особое место занимают микрооптика и микрофотоника. Обработка светового сигнала может осуществляться с помощью оптических элементов, интегрированных в чип, таких как излучатели, волноводы, детекторы, модуляторы и массивы микролинз, использование которых должно обеспечить высокую скорость обработки информации.

Существует два пути, по которым технология РВВ может быть использована для приложений в микрооптике и микрофотонике. Первая включает непосредственное формирование низкоразмерных структур из полимеров, нанесенных с помощью центрифуги на соответствующую подложку, такую как стекло или термически окисленную кремниевую пластину, при этом подложка и нанесенный материал должны быть с более низким коэффициентом преломления, чем материал сердцевины оптического волокна. Резистивный материал SU-8 является наиболее приемлемым для изготовления волноводов, так как он обладает высокой прозрачностью, низкими потерями и гладкими стенками (рис. 9.7) [37].

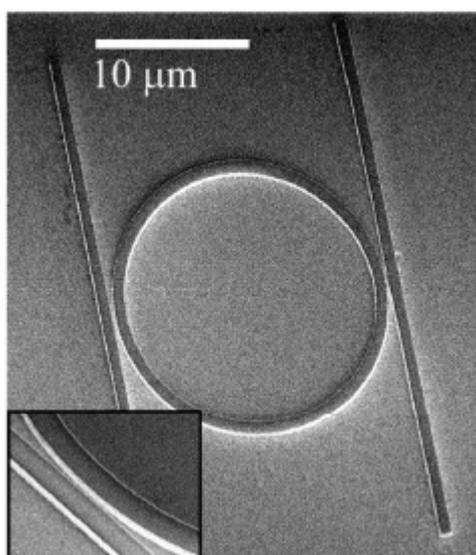


Рис. 9.7. Фотоснимок кольцевого резонатора, изготовленного в слое резистивного материала SU-8 на кремниевой подложке, полученного с помощью SEM. На изображении справа показана область с характерными особенностями размером 200 нм [27]

К тому же его коэффициент преломления немного выше, чем материал подложки из обычного стекла или термического оксида. Микролинзовые массивы могут быть изготовлены с применением структуры, состоящей из нанесенного слоя резистивного материала с помощью centrifуги на прозрачную подложку такую как стекло, обычно применяющееся в световой микроскопии, затем следует шаг создания формы для того, чтобы изготовить микролинзы требуемого диаметра. После проявления полимер термически оплавляется за счет нагрева всей структуры до температуры фазового перехода стекла. Под действием поверхностного натяжения формируются полусферические микролинзы (рис. 9.8). Длина фокуса определяется выбором соответствующей комбинации диаметра линзы и толщины резистивного материала. Другие структуры также могут быть изготовлены непосредственным формированием структур, включая решетки и пластины с зонами Френеля [27].

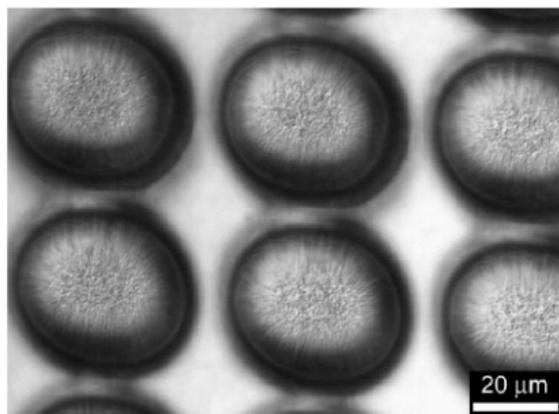


Рис. 9.8. Оптическое изображение микролинзового массива, изготовленного из резистивного материала РММА толщиной 15 мкм [27]

Второй метод формирования волноводов в массивном объеме полимера или кварцевого стекла с применением РВВ включает непосредственную ионно-пучковую модификацию без шага проявления [38]. Это достигается за счет использования процессов, происходящих на конечной стадии движения иона в образце, когда создается скрытый канал волновода в подложке. Ионы имеют уникальную особенность, состоящую в том, что количество энергии, которую они вкладывают в подложку, увеличивается быстро, поэтому в конце своего пути вероятность того, что ион создаст вакансию, также быстро увеличивается. Суммарный эффект этого состоит в том, что создается скрытая область повреждений, дающая в результате локальное увеличение плотности материала и, как следствие, локальное увеличение коэффициента преломления. Эта поврежденная область затем может играть роль ядра волновода.

Среди рассмотренных применений трех разновидностей сфокусированных пучков заряженных частиц технология РВВ с использованием

пучков легких ионов имеет большие потенциальные преимущества при создании низкоразмерных структур различного применения. Однако разрешающая способность ядерных микронзондов – устройств, обеспечивающих фокусировку легких ионов средних энергий, в настоящее время значительно (на порядок) хуже двух остальных типов устройств. С другой стороны, не существует принципиальных физических ограничений, на основании которых было бы невозможно улучшить характеристики ядерного микронзонда. Поэтому пути их усовершенствования лежат в разработке принципиально новых схем зондоформирования, создания новых линзовых систем и применения полевых источников ионов с яркостью, значительно превышающей существующие высокочастотные ионные источники.

#### **9.4. Потенциальные возможности применение углеродных нанотрубок**

Со времени открытия углеродных нанотрубок Ииджимой исследования были сосредоточены на применении их в различных устройствах. В частности, большой успех применения УНТ ожидается от приложений электронной эмиссии, благодаря упомянутым выше (раздел 4) таким свойствам УНТ, как экстремальная физическая прочность, химическая стабильность, высокое аспектное число и высокая электропроводность. Создание низковольтного дисплея с полевой эмиссией (ДПЭ) из УНТ в настоящее время является одним из самых перспективных направлений в электронике. Полевые эмиссионные свойства УНТ, полученных различными методами, изучались как на единичных МСУНТ, так и на связках МСУНТ. В 2004 г. сообщалось о 32 дюймовом УНТ-ДПЭ с катодом подзатворного типа. Разработчики дисплея на УНТ использовали экранно-печатную технику нанесения УНТ на катод для формирования эмиттера. В том же году другая японская фирма представила 40 дюймовую триодную панель с катодом, покрытым УНТ. Пирио изготовил микроструктурированные катоды с УНТ эмиттерами, непосредственно сформированными на дне катодных отверстий методом PECVD при  $700^{\circ}\text{C}$  и Ширатори создал полевые эмиттеры путем синтеза вертикально ориентированных УНТ на стекле при  $400^{\circ}\text{C}$  радиочастотным PECVD методом.

Массивы УНТ на большой области шаблонов из ААО, как прототипы плоского дисплея с полевой эмиссией были осаждены также методом CVD. Такие структуры УНТ/ААО характеризуются низким полевым включением  $\sim 2,8$  В/мкм, высокой максимальной плотностью тока эмиссии  $\sim 24$  мА/см<sup>2</sup> и хорошей стабильностью эмиссии. Получен также тонкоплёночный материал из ориентированных МСУНТ методом CVD без катализатора в плазме тлеющего разряда. Отмечены превосходные низковольтные электронно-полевые эмиссионные свойства нанотрубок. Плот-

ность тока эмиссии достигала  $50 \text{ mA/cm}^2$  в поле  $5 \text{ V/мкм}$ . По сравнению с обычными эмиттерами углеродные нанотрубки показывают более низкие пороговые электрические поля, что и проиллюстрировано в табл. 9.2. Плотности тока, наблюдаемые для углеродных нанотрубок, значительно превышают ту же величину, что и у обычных эмиттеров, таких как нанодиамамы, которые имеют тенденцию к выходу из строя уже при плотностях тока ниже  $30 \text{ mA/cm}^2$ . Эмиттеры УНТ особенно привлекательны для разнообразных применений в вакуумной микроэлектронике и для микроволновых усилителей (плотность тока  $> 500 \text{ mA/cm}^2$ ).

Таблица 9.2

Значения порогового электрического поля для различных материалов при плотности тока эмиссии –  $10 \text{ mA/cm}^2$

Материал	Пороговое электрическое поле (В/мкм)
Острия Mo	50 – 100
Острия Si	50 – 100
Алмаз <i>p</i> -типа проводимости	130
Аморфный алмаз	20 – 40
Нанесенный алмаз	20 – 30
Графитовый порошок ( $< 1 \text{ мкм}$ размер)	17
Наноструктурированный алмаз	3 – 5 (нестабильно $> 30 \text{ mA/cm}^2$ )
УНТ	1 – 3 (стабильно при $1 \text{ A/cm}^2$ )

Катодно-лучевые осветительные элементы на основе УНТ как полевых эмиттеров были изготовлены фирмой Ise Electronic Co. в Японии. Эти осветительные элементы с УНТ имеют дизайн триодного типа. Различные цвета в элементах получены за счет использования различных флуоресцентных материалов. Светимость люминесцентных экранов была в два раза более интенсивной (время жизни 8000 ч), чем при использовании обычных термических электронно-лучевых трубок в качестве осветительных элементов, работающих в тех же условиях.

Так как концы МСУНТ хорошо проводят ток, они могут использоваться в СТМ, АСМ-приборах, так же как и в других зондовых сканирующих исследовательских установках, например в электростатических силовых микроскопах. Преимуществом наконечника нанотрубки является его гибкость и возможность отобразить тонкие особенности структуры (такие как очень маленькие, глубокие поверхностные трещины), которые являются почти недоступными в исследованиях с использованием большего по размеру и более затупленного стравленного Si или металлических зондов. Биологические молекулы типа ДНК также могут быть отображены с более высоким разрешением, используя верхушки нанотрубок, по срав-

нению с применением обычных наконечников в СТМ. МСУНТ и ОСУНТ уже использовались в исследованиях биологических молекул с разрешением, которое прежде не достигалось. Также можно использовать концы нанотрубок в субмикронной литографии с применением АСМ. УНТ выглядят очень многообещающими и в системах хранения данных из-за особенностей изнашивания их, и для улучшения эффективности системы по мощности в приборах термомеханического хранения данных. Недавно продемонстрирована система термомеханического хранения данных на полимерных (метилметакрилат) пленках, используя торцы МСУНТ. Достигнута плотность индентации в таком устройстве  $> 40$  Гигабит/см<sup>2</sup>.

Недавние исследования также показали, что УНТ могут использоваться как перспективные химические или биологические датчики. Удельное электрическое сопротивление ОСУНТ, как было выяснено, ощутимо изменялось под влиянием газообразной окружающей среды, содержащей молекулы NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и O<sub>2</sub>, или биомолекулы. Было замечено, что время реакции сенсоров на основе нанотрубок является, по крайней мере, на порядок величины быстрее (несколько секунд для изменения сопротивления на порядок величины), чем у сенсоров на основе металлических оксидов и полимерных сенсоров. Чаще всего химические сенсоры создаются на основе полевого транзистора, в котором углеродная нанотрубка играет роль канала прибора.

УНТ имеют много потенциальных приложений в качестве «наноканалов» для прецизионной доставки газов или жидкостей. Транспортные скорости в нанотрубках являются на порядки величины более высокими, чем в цеолитах или в любых микропористых материалах, в настоящее время доступных для экспериментов. Этот феноменальный результат связан с внутренней гладкостью нанотрубок.

Надо упомянуть, что углеродные нанотрубки могут быть эффективно использованы в качестве усиливающих компонент в композитных материалах с высокой прочностью, легким весом и высокой термической стойкостью (например, в узлах космических кораблей, частях самолетов и т.д.). НАСА недавно инвестировало большие суммы денег в создание композиционных материалов на основе нанотрубок, которые будут использоваться в футуристических миссиях на Марс. Имеются определенные преимущества и при использовании УНТ для структурных полимерных (например, эпоксидная смола) соединений. Усиление материала нанотрубками увеличивает прочность композита за счет поглощения энергией в течение их очень гибкого упругого поведения. Это будет особенно важно для керамических матричных композитов, базирующихся на нанотрубках. Известно, что введение небольшого количества УНТ в полимерные композиты, вызывает увеличение теплопроводности матричного полимера. Тепловые и электрические свойства композитов ОСУНТ-полимер

значительно модифицируются магнитным упорядочением в течение процесса обработки. Связывание нанотрубок в течение приготовления композита является важным фактором для улучшения электрических и, в особенности, тепловых транспортных свойств.

Так как нанотрубки имеют относительно прямые и узкие каналы, то сразу же после их открытия предполагалась возможность заполнения полостей УНТ чужеродными материалами для изготовления одномерной нанопроволоки. Таким образом, нанотрубки использовались как шаблоны, чтобы создать нанопроволоки различных составов и структур, включая заполнение нанотрубок металлическими и керамическими материалами. Заполненные нанотрубки (SiC, SiO, BN, C) могут также быть синтезированы *in situ* в течение выращивания нанотрубок в электрической дуге или путем лазерной абляции. Для различных целей было достигнуто декорирование нанотрубок металлическими частицами и фуллеренами. Недавно было выявлено интересное применение заполненных металлом нанотрубок в качестве нанотермометра. Имеется широкий диапазон возможностей использовать полое пространство внутри ОСУНТ как одномерное пространство для применения в физике, электронике, химии и биологии. Другая интригующая возможность – это использование инкорпорированных фуллеренами нанотрубок. Фуллерен-наполненные нанотрубки («reapods») были обнаружены Смитом в 1998 году. Метод создания таких структур в крупном масштабе был позже развит Бандовым. Спиновое упорядочение внутри reapods-систем может иметь значительное воздействие на развитие будущих устройств памяти. По нашему мнению, такие фуллерено-наполненные УНТ и связки УНТ представляют большой интерес как преломляющие рентгеновские линзы для фокусировки излучения и формирования изображений. Эксперименты Крюгера по прохождению электронов через МСУНТ показали, что УНТ могут использоваться как элементы для фокусировки электронов в наноразмерные пятна. Электронный пучок в этом эксперименте был сфокусирован на спроецированный центр трубки и получено увеличение электронной интенсивности в несколько раз. Следует добавить, что массивы ориентированных УНТ представляют большой интерес для наноколлимации пучков заряженных частиц и квантов, могут обеспечивать волноводный режим движения их за счет эффекта каналирования, а также перспективны в устройствах нанолитографии и локального анализа материалов с нанометровым разрешением.

Недавно сообщалось о том, что композит ОСУНТ-полиамид не только имеет оптическое время распада меньше чем 1 пс, но также характеризуется высокой нелинейной поляризацией третьего порядка, которая делает композит ОСУНТ-полимер потенциальным материалом для высококачественных оптических переключателей.

После того, как было показано экспериментально, что полупроводниковые углеродные нанотрубки могут работать как полевые транзисто-

ры, были достигнуты, определенные успехи. При использовании тонких пленок подзатворного диэлектрика рабочие напряжения были уменьшены приблизительно до 1 В. Также было обнаружено, что наблюдаемое поведение р-типа транзисторов на основе УНТ является контактным явлением, а не свойственным массиву. К настоящему времени реализовано множество молекулярных устройств с ОСУНТ, включая различные типы полевых транзисторов, одноэлектронные транзисторы, работающие при комнатной температуре, логические схемы, инверторы и электромеханические переключатели. Совсем недавно было сообщено об опытных образцах устройств флэш-памяти с емкостью более 40 Гбит/см<sup>2</sup>, основанных на ОСУНТ. Способность производить транзисторы n-типа важна технологически, поскольку это позволяет изготавливать комплементарные логические приборы и схемы на основе УНТ. Эксперименты показали, что конверсия р- и n-типа УНТ полевых транзисторов может быть выполнена путем легирования поверхности трубок, используя щелочные металлы, или просто отжигая транзисторные устройства в вакууме или в инертном газе.

### **9.5. Био-нанотехнологии. Искусственные материалы**

Без сомнения, наиболее сложными и многофункциональными наноструктурами в настоящее и обозреваемое будущее время будут являться молекулярные комплексы, регулирующие и контролирующие биологические системы. В качестве примера можно привести белки – наноразмерные молекулярные комплексы, которые участвуют практически во всех биологических процессах, связанных с молекулярным транспортом, метаболизмом, сенсорными и информационными свойствами.

Био-нанотехнологии занимаются исследованием свойств биологических наноструктур на молекулярном уровне и их применением; таким образом, они находятся на границе между химией, биологией и физикой. Основными направлениями исследований био-нанотехнологии являются производство вспомогательных биологически совместимых материалов и развитие технологии для создания:

- средств мониторинга состояния организма на клеточном и субклеточном уровне;
- новых биологических сенсоров;
- новых лекарств.

Био-нанотехнологии не имеют в качестве предметной области производство собственно биологических материалов, таких как, например, белков, или генетическую модификацию растений или живых организмов для придания им новых свойств.

Основной акцент в био-нанотехнологии делается на исследования в области медицины – разработка новых лекарств, улучшение технологий

для диагностирования и лечения, мониторинг состояния организмов со сверхвысоким разрешением (гораздо большим, чем сейчас позволяют технологии на основе ядерного магнитного резонанса).

Нанотехнология обладает огромным потенциалом для разработки новых методов целевой доставки лекарств, т.е. создания способов доставлять лекарства не просто в больной орган, а в конкретные больные клетки. Предполагается, что для этой цели будут использоваться функциональные наночастицы, которые содержат терапевтический компонент, т.е. лекарство, и сенсорный компонент. Лекарство должно быть освобождено в клетку, а сенсорный компонент определяет, в какой момент необходимо его высвободить. В настоящее время уже были продемонстрированы различные стадии подобного процесса (нахождения нужной клетки и высвобождения лекарства), однако полная стадия пока еще находится в процессе разработки.

Например, нехирургическая технология решения проблемы, в которой раковые клетки подвергаются разрушению, была предложена в середине 1980-х годов [39, 40] при целевой радиотерапии рака печени. Микросферы, в состав которых входит нуклид  $^{89}\text{Y}$ , не является радиоактивным. Он может быть активирован бомбардировкой нейтронами до  $^{90}\text{Y}$  с периодом полураспада 64,1 ч. Инъекция этих микросфер производится в пораженную печень через печеночную артерию, где они захватываются малыми кровяными сосудами, блокирующими доставку крови к пораженному месту и непосредственно обрабатывая злокачественные клетки лучами. Эти микросферы уже находятся в клиническом пользовании ряда зарубежных стран (Канада, США, Австралия).

В связи с этим разработка наносистем, с помощью которых можно осуществлять доставку лекарств к пораженным местам, может стать основой развития нового направления в медицине – внутриклеточной терапии, т.е. лечение практически без хирургического вмешательства в организм человека.

*Коллаген* – самый распространенный белок в человеческом теле, он служит природным каркасом для клеток и определяет время и направление их роста. В Институте нанобиотехнологии Университета Джона Хопкинса (INBT) были открыты новые свойства и области применения синтетической молекулы, имитирующей коллаген [41].

При использовании наночастиц эта молекула, называемая коллаген подобным пептидом (CMP), может передавать подробную информацию о злокачественных опухолях, такую как направление распространения изменений в сосудах и доставка к клеткам лекарств, а также улучшать кровоснабжение имплантированных органов. На рис. 9.9 приведена фотография раствора волокна коллагена типа I из сухожилия хвоста мыши после инкубации с наночастицами золота. Белые стрелки указывают положение

наночастиц в волокнах коллагена. Фотоснимок, сделан с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

Исследования впервые выявили связывание синтетического коллагена с нативным коллагеном в неочищенном *ex vivo* образце (необработанном образце ткани). Ранее было исследовано только связывание очищенных образцов коллагена в чашке Петри. СМР связывается с коллагеном, аккуратно вплетаясь в его канатоподобную трехспиральную структуру. Также исследования показали, что СМР встраивается в определенные четкие точки вдоль каждой цепи коллагена.

СМР способен незаметно внедряться в структуру коллагена именно в те пространственные интервалы, которые наименее сильно связаны между собой. Используя наночастицы, прикрепленные к СМР и с помощью просвечивающей электронной микроскопии, ученые визуализировали конкретные участки связывания. Области связывания были видны как линия, состоящая из черных точек вдоль всей длины коллагенового волокна, подобно отметкам на линейке.

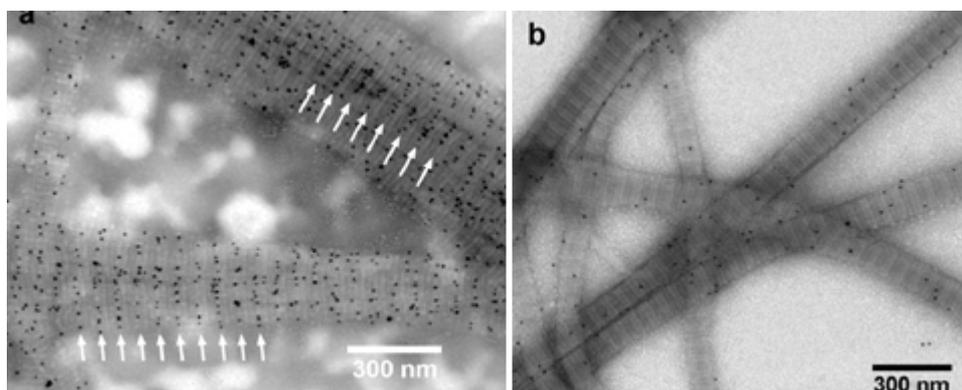


Рис. 9.9. Раствор волокна коллагена [41]

Для исследования способности СМР связываться в условиях незатронутого образца ткани к концу молекулы СМР прикреплялся флуоресцентный маркер. Затем использовали полученный раствор СМР для связывания с образцом человеческой печени. В результате была получена картина яркого свечения СМР, аналогичная картине выявления нативного коллагена с помощью специфичных анти-коллагеновых антител (обычный метод выявления коллагена). Это свидетельствует, что даже в природной системе СМР связывается только с коллагеном, не затрагивая при этом никакие другие белки – и это никогда раньше не было показано. Наноразмерная молекула СМР способна создавать изображения с разрешением большим, чем при использовании антител. СМР способен проникать в участки в 20 раз меньшие по размеру, чем антитела. На рис. 9.10 представлено изображение, показывающие скопление коллагена в местах, где его не должно быть.

Экспериментальные результаты показали, что при нагревании до 37° С (температура тела) СМР быстро теряет сродство к коллагену и высвобождается. Однако, меняя длину цепи СМР, можно варьировать время, в течение которого СМР будет оставаться в связанном с коллагеном состоянии, то есть чем длиннее цепь, тем дольше СМР остается на месте.

Это свойство СМР позволит ему применяться в различных терапевтических и диагностических целях – короткие молекулы для быстрого обследования и длинные – для более продолжительных исследований. Потенциальное использование СМР ограничено только типом молекул, с которыми он связывается. В комплексе с наночастицами и нанооболочками, к примеру, молекулы СМР могут служить для картирования заболевания и доставки лекарств к клеткам.



Рис. 9.10. Изображение скопления коллагена [41]

Синтетический коллаген может также успешно применяться в качестве имплантантов. Природный коллаген содержит химические сигналы, называемые факторами роста, которые ориентируют направление роста клеток относительно кровеносных сосудов. Поэтому возможно использовать СМР для построения организованной сети кровеносных сосудов.

Все активнее наноматериалы используются в медицине в качестве имплантантов, протезов и инструментария. Это вызвано необходимостью поиска надежных материалов для замены поврежденных частей тела человека. Современная хирургия и стоматология нуждаются в металлах и сплавах с высокой химической инертностью при сохранении высокой механической прочности. В последнее время для этих целей используются легкие и прочные наноструктурные титановые сплавы и чистый титан. Перспективность титана для имплантантологии объясняется практически полной, в отличие от других металлов, биологической совместимостью Ti и некоторых его сплавов с живой тканью. В отличие от нержавеющей стали и кобальтовых сплавов, часто используемых в медицине, применение Ti не вызывает аллергических реакций, очень мало ионизируется в физио-

логических растворах, его продукты не токсичны и не распространяются по всему организму, концентрируясь вблизи имплантата.

В настоящее время решается задача оптимального соотношения прочностных характеристик с максимальной биологической совместимостью. Ее решение было предложено на основе использования титана с наноструктурой. По сравнению с массивным металлом наноструктурный Ti имеет в 1,5 раза большую микротвердость, более высокий (в 2,5 раза) предел прочности, рекордную (более чем в 2 раза) усталостную прочность. При этом сохраняются пластичность, текучесть и низкий модуль упругости. Данное сочетание свойств наноструктурного Ti является весьма благоприятным при использовании в ортопедии и травматологии.

Весьма перспективным является использование в медицине наноструктурных сплавов алюминия. Высокий уровень физико-механических и эксплуатационных свойств этих материалов позволяет в зависимости от лечебных задач изготавливать из них устройства наружной фиксации и управления положением костей или их фрагментов, несущие конструкции травматологических аппаратов, комплекты унифицированных деталей, собираемых в аппараты различной конфигурации и сложности.

На сегодняшний день достигнуты некоторые успехи в изготовлении наноматериалов, имитирующих естественную костную ткань. В Северо-западном университете (США) [42] использовалась трехмерная самосборка волокон диаметром около 8 нм, имитирующих естественные волокна коллагена, с последующей минерализацией и образованием нанокристаллов гидроксилатапата, ориентированных вдоль волокон. К полученному материалу хорошо прикреплялись собственные костные клетки, что позволяет использовать его как «клей» для костной ткани.

Проблема получения искусственной кожи связана с необходимостью лечения ожогов, травм, повреждений. В качестве имплантатов используют сверхтонкие газопроницаемые пленки из ненаполненного силиконового каучука. Разработаны методики лечения с использованием поли-2-оксиметакрилата и полиэтиленгликоля, а также нетканого полотна из коллагена.

Сейчас разрабатываются однослойные и многослойные мембраны различных конструкций. Например, применяются однослойные мембраны из силиконового каучука с множеством каналов для ввода лекарств. Внешний слой мембраны изготовлен из прозрачного силиконового эластомера и предназначен для защиты раны от инфекции и дегидратации, а нижний слой представляет собой пористый полимерный материал на основе коллагена. Нет необходимости эту двухслойную мембрану снимать и заменять новой. Она может оставаться на ране в течение пятидесяти суток – срока, достаточного для заживления небольших ожогов. После заживления раны верхний слой самопроизвольно удаляется по мере того, как нарастает кожа, а нижний разлагается ферментами. Заживление больших ран

происходит медленнее, чем разрушение мембраны, поэтому ее нужно снимать и заменять. На поверхности раздела между силоксановым эластомером и коллагеновым покрытием помещают эпидермические клетки кожи.

Особый интерес вызывают дендримеры [43]. Они представляют собой новый тип полимеров, имеющих не привычное линейное, а ветвящееся строение.

Собственно говоря, первое соединение с такой структурой было получено еще в 50-е годы, а основные методы синтеза разработаны в основном в 80-е годы прошлого века. Термин «дендримеры» появился раньше, чем «нанотехнология», и первое время они между собой не ассоциировались. Однако в последнее время дендримеры все чаще упоминаются именно в контексте их нанотехнологических (и наномедицинских) применений. Это связано с целым рядом особых свойств, которыми обладают дендримерные соединения. К ним относятся контролируемые и воспроизводимые с большой точностью размеры макромолекул, наличие в макромолекулах каналов и пор, имеющих хорошо воспроизводимые формы и размеры, а также способность к высокоизбирательной инкапсуляции и иммобилизации низкомолекулярных веществ с образованием супрамолекулярных конструкций «гость-хозяин».

Для доставки лекарственных средств в нужное место организма могут быть использованы миниатюрные (~1 мк) капсулы с нанопорами. Уже проводятся испытания подобных микрокапсул для доставки и физиологически регулируемого выделения инсулина при диабете 1-го типа. Использование пор с размером порядка 6 нм позволяет защитить содержимое капсулы от воздействия иммунной системы организма. Это дает возможность помещать в капсулы инсулин-продуцирующие клетки животного, которые иначе были бы отторгнуты организмом. Микроскопические капсулы сравнительно простой конструкции могут взять на себя также дублирование и расширение естественных возможностей организма. Ярким примером является респироцит – искусственный носитель кислорода и двуокиси углерода, значительно превосходящий по своим возможностям, как эритроциты крови, так и существующие кровезаменители (например, на основе эмульсий фтороуглеродов)[45,46].

Разработка новых медицинских устройств, био-наноматериалов, несомненно, будет играть все более важную роль в лечении болезней. Будущее развитие био-наноматериалов явится результатом совместных усилий материаловедов, биологов и врачей. Вероятно, новые био-наноматериалы будут сильно отличаться от биоматериалов прошлого. Они станут намного более интеллектуальными в том смысле, что будут взаимодействовать с биосредой, способствуя восстановлению физиологических функций организма и живых тканей. Окончательной целью лечения будет восстановле-

ние здоровой ткани и исчезновение остатков имплантированного бионаноматериала.

Материаловедение для биологических и медицинских применений – сравнительно молодая отрасль науки. Ее интенсивное развитие обусловлено разработкой, изучением наиболее функциональных и безопасных материалов, способствующих улучшению здоровья и условий жизни человека.

## **9.6. Наночистка как новый способ очистки питьевой воды**

В большинстве западных стран питьевая вода имеет отличное качество, однако нет полного основания для спокойствия. Дело в том, что список новых нежелательных компонентов, загрязняющих грунтовые воды, реки и озера, постоянно пополняется. Климатические изменения приводят к изменению температуры и состава микроорганизмов в водоемах. В большинстве развивающихся стран источниками питьевой воды часто служат грунтовые воды, в которых оказываются органические загрязнения. В Швейцарии 43% питьевой воды забирается из природных источников, 40% – из подземных вод, и 17% – из озер. Очистка в основном требуется для воды из озер и из источников. При содействии ученых из WVZ в институте Eawag были разработаны методы и комбинации подходов по использованию воды в условиях будущих изменений ее природного состава. Главный упор был сделан на обновление водоснабжения и увеличение продолжительности работы оборудования до 30 – 50 лет.

Первым объектом стало озеро Lengg lake, где фильтры из мелкого песка были заменены на ультрафильтрующие мембраны с порами в 10 нанометров (1 нанометр – миллионная доля миллиметра). Такие мембранные фильтры кроме фильтрующих свойств песка обеспечивают абсолютный барьер для микроорганизмов. Комбинирование методов ультрафильтрации, фильтрации через активированный уголь и озонирования, каждый из которых используется как самостоятельный метод, гарантирует получение микробиологически безопасной воды без применения хлорирования – процесса, непопулярного у потребителей. Любые следовые загрязнения в таких условиях эффективно удаляются.

### **Контрольные вопросы**

1. Назовите основные направления применения нанокристаллических материалов в промышленности.
2. Приведите примеры применения наноструктур в приборостроении.
3. Особенности применения наноразмерных структур, созданных с помощью пучков заряженных частиц.
4. Назовите возможности применения углеродных нанотрубок.

5. Возможности применения наноструктур в биотехнологии. Приведите примеры.

### **Литература к разделу 9**

1. Алферов Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепция применения в физике, электронике и технологии. Нобелевская лекция по физике // УФН. – 2002. – Т. 172, № 9 – С. 1068-1086.

2. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение // Перспективные материалы. – 2001. – № 6. – С. 5-11.

3. Munz W.-D., Lewis D. B., Hosvepian P. Eh. et al. Industrial scale manufactured superlattice hard PVD coatings // Surf. Eng. – 2001. – Vol. 17. – P. 15-27.

4. Левашов Е. А., Штанский Д. В. Многофункциональные наноструктурированные пленки // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 502-509.

5. Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Malikov L. V. Structure and tribological behavior of layered TiN-BrAZh 8-4 coatings obtained from metallic plasma flows // J. Friction and Wear. – 2008. – Vol. 29, № 2. – P. 35-38.

6. Кунченко Ю. В., Кунченко В. В., Картмазов Г. П. О повышение стойкости инструмента с нанослойными nc-TiN<sub>x</sub>/CrN<sub>x</sub> покрытиями в процессе резания // ФИП. – 2007. – Т. 5, № 5. – С. 62-68.

7. Kopeikina M. Yu, Klimenko S. A., Mel'niicnuk Yu. A., Beresnev V. M. Efficiency of cutting tools equipped with cBN – based polycrystalline superhard materials having vacuum – plasma coating // J. Superhard materials – 2008. – Vol. 30, No. 5. – P. 355-362.

8. Knotek O., Bohmer M., Leyendecker T. On Structure properties of sputter Ti and Al based hard compound films // Journal Vac. Sci. and Techn. – 1986. – Vol. 4, No. 6. – P. 2695-2700.

9. Yao S. H., Su Y. L., Kao W. H., Liu T. H. On the microdrilling and turning performance of TiN/AlN nano-multilayer films// Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol. 392. – P. 340-347.

10. Hovsepian P. Eh., Lewis D. V., Munz W.-D. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 133-134. – P. 166-174.

11. Ducros C., Benevent V., Sanchette F. B. Deposition, characterization and mashinings performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cuttings tools // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 163-164. – P. 681-688.

12. Локтев Ю. Д. Наноструктурные покрытия высокопроизводительного инструмента // Стружка. – 2004. – № 2(5). – С. 12-17.

13. Береснев В. М., Погребняк А. Д., Азаренков Н. А. и др. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия, структура, свойства // ФИП. – 2007. – Т 4, № 1-2. – С. 4-27.

14. Charitidis C., Logothetidis S. Nanomechanical and nanotribological proper-

- properties of carbon based films // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 482. – P. 120-125.
15. Fang T.-H., Jian S.-R., Chuu D.-S. Nanomechanical properties of TiC, TiN and thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol. 228, No. 1-4. – P. 365-372.
16. Новые материалы // Под ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСИС, – 2002. – 736 с.
17. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Российский химический журнал* – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 50-56.
18. Мухин В. С., Будилов В. В., Шехтман С. Р. и др. Наноструктурированные защитные покрытия и технология их получения // *Харьковская нанотехнологическая ассамблея «Вакуумные нанотехнологии и оборудование»*. – 2006. – Т. 1. – С. 205-209.
19. Белянин А. Ф. и др. Ударостойкие защитные пленочные покрытия на основе AlN в электронной технике // *ТКЭА*. – 2004. – № 4. – С. 35-41.
20. Малышевский В. А., Фармоковский Б. В. Разработка технологии сверхзвукового холодного газодинамического напыления наноструктурированных функциональных покрытий для водородной энергетики // *Харьковская нанотехнологическая ассамблея «Вакуумные нанотехнологии и оборудование»*. – 2006. – Т. 1. – С. 244-250.
21. Whitesides G., Grzybowski B. A. Self-Assembly at all scales // *Science*. – 2000. – Vol. 295. – P. 2418-2421.
22. Knobel R., Cleland F. Nanometre – scale displacement sensing using a single electron transistor // *Nature*. – 2003. – Vol. 424. – P. 251-254.
23. Русанов А. И. Удивительный мир наноструктур // *Журнал общей химии*. – 2002. – Т. 72, № 4. – С. 532-549.
24. Electrical resistivity as characterization tool nanocrystal metals // *Nanophase and Nanocomposite Materials-III-Warrendale Materials Research Society*. – 2000. – P. 461-466.
25. Mistry P., Gomez-Morilla I., Grime G. W. et al. New developments in the applications of proton beam writing // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2005. – Vol. B 237. – P. 188-192.
26. Watt F., Breese M. B. H., Bettiol A., van Kan J. A. Proton beam writing // *Materials today*. – 2007. – Vol. 10, No. 6. – P. 20-29.
27. Jeroen A., van Kan J. A., Bettiol A. A. et al. Proton beam writing: a progress review // *Int. J. Nanotechnology*. – 2004. – Vol. 1, No. 4. – P. 464-477.
28. Ansari K, van Kan J. A., Bettiol A. A., Watt F. Fabrication of high aspect ratio 100 nm metallic stamps for nanoimprint lithography using proton beam writing // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85, No. 3. – P. 476-478.

29. Ansari K., van Kan J. A., Bettiol A. A., Watt F. Stamps for nanoimprint lithography fabricated by proton beam writing and nickel electroplating // *J. Micromech. Microeng.* – 2006. – Vol. 16. – P. 1967-1974.
30. Dzyadevych S. V., Arkhypova V. N., Korpan V. I. et al. Conductometric for maldehyde sensitive biosensor with specifically adapted analytical characteristics // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – Vol. 445. – P. 47-55.
31. Berggren G., Bjarnason B., Johansson G. Capacitive Biosensors// *Electroanalysis.* – 2001. – Vol. 13. – P. 173-180.
32. Bresler H. S., Lenkevich M. J., Murdock J. F. et al. // *ACS Symp. Series, V. 51, American Chemical Society, Washington DC.* – P. 89-104.
33. Stephen R. Quake, Axel Scherer From Micro - to Nanofabrication with Soft Materials // *Science.* – 2000. – Vol. 290. – P. 1536-1560.
34. Andersson H., van den Berg A. Microfluidic devices for chemicals: a review// *Sensor Actuator.* – 2003. – Vol. B 92. – P. 315-325.
36. Mahabadi K. A., Rodriguer I., Sow Chorng Haur et al. Fabrication of PMMA micro- and nanofluidic channels by proton beam writing: electrochemical and morphological characterization // *J. Micromech. Microeng.* – 2006. – Vol. 16. – P. 1170-1180.
37. Sum T. C., Bettiol A. A., van Kan J. A. et al. Proton beam writing of low-loss polymer optical waveguides // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83. – P. 1707-1709.
38. Sum T. C., Bettiol A. A., Seng H. L. et al. Proton beam writing of passive waveguides in PMMA// *Nucl. Instr. and Meth.* – 2003. – Vol. B 210. – P. 266-271.
39. Kokubo T. Novel Inorganic Materials for Biomedical Applications // *Bioceramics 15/ Ed. By Ben-Nissan, D. Sher, W. Walsh. – Uetikon-Zurich: Trans. Tech. Publ., 2003.* – P. 523-528.
40. Ehrhardt G. J., Day D. E. Therapeutic use of <sup>90</sup>Y microspheres // *Nucl. Med. Biol.* – 1987. – Vol. 14. – P. 233-242.
41. Wang A. Y., Foss C. A., Leong S. Collagen mimetic peptide's binding/specificity to collagen is driven by helical propensity // *Bio-macromolecules.* – 2008. – No. 9. – P. 1755-1753.
42. Hartgerink J. D., Beniash E., and Stupp S. I. Self- Assembly and Mineralization of Peptide - Amphiphile Nanofibers // *Science.* – 23 November 2001. – P. 1684-1688.
43. Семчиков Ю. Д. Неорганические полимеры // *Соросовский образовательный журнал.* – 1998. – № 12. – С. 45-51.
44. Freitas R.A. Jr. // *Exploratory Design in Medical Nanotechnology: A Mechanical Artificial Red Cell, Artificial Cells, Blood Substitutes, and Immobil. Biotech.* – 1998. – No. 26. – P. 411-430.
45. Drexler K.E. Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. – London: Fourth Estate, 1996. – 298 p.

## СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

В данном разделе приведены наиболее важные понятия и определения, а также список основных сокращений.

*ААО* – anodic aluminium oxide (анодные оксиды алюминия).

*Автосборка* – процесс конструирования наноматериалов по принципу «снизу-вверх», основанный на *механосинтезе* и выполняемый с использованием некоторой автоматизированной системы (например – *СТМ*) по заданной программе.

*АМС* – аморфные металлические сплавы.

*АПО* – атомное послойное осаждение.

*АСМ* – атомно-силовая микроскопия; разновидность *СЗМ*, основанная на детектировании сил межатомного взаимодействия с помощью острого механического зонда.

*Бесстолкновительная плазма* – плазма, в которой отсутствуют или крайне редки столкновения между частицами. В магнитном поле такая плазма является замагниченной и идеально проводящей вдоль магнитного поля.

*Ближний порядок* – согласованность в расположении соседних частиц в веществе, т.е. структурный порядок, наблюдаемый (в отличие от дальнего порядка) на малых расстояниях, сравнимых с размерами самих частиц. Характерен для жидкостей, квазикристаллов и аморфных тел.

*ВИМС* – вторичная ионная масспектрометрия.

*Графеновый (графитовый) лист* – гексагональная сетка графитовой структуры. Основу такой сетки составляют шестиугольники, в вершинах углов которых расположены атомы углерода.

*Дальний порядок* – характерная для кристаллов строгая повторяемость во всех направлениях одного и того же структурного элемента (атома, молекулы, группы атомов или молекул и т.д.) на протяжении сотен и тысяч периодов кристаллической решетки (в отличие от аморфных тел).

*Дендример* – класс полимерных соединений, молекулы которых имеют большое число разветвлений.

*Домен* – топологически (пространственно) связанные области с одинаковым направлением спонтанной поляризации в *сегнетоэлектрике*.

*ДОБЭ* – дифракция отраженных быстрых электронов.

*ДПЭ* – дисплей с полевой эмиссией.

*EVL* – e-beam lithography (электронно-пучковая литография).

*Коллаген* – фибрилярный белок, составляющий основу соединительной ткани животных (сухожилие, кость, хрящ) и обеспечивающий ее прочность.

*Квантовая проволока* – фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по двум пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Проволока должна быть настолько малой в сечении, чтобы были существенны квантовые эффекты.

*Квантовая точка* – фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трем пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Точка должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты.

*Квантовая яма* – тонкий слой проводника или полупроводника (ограничение по одному пространственному измерению), содержащий электроны проводимости. Толщина слоя должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты.

*Кластер* – система конечного числа связанных атомов или молекул. Кластеры отличаются от микроскопических малых частиц тем, что параметры малых микроскопических частиц являются монотонными функциями числа атомов, тогда как параметры кластеров имеют экстремумы при некоторых магических числах атомов в них, т.е. наличием так называемых магических чисел.

*Магические числа* – числа, отвечающие заполненным структурам кластеров или заполненным слоям и оболочкам, обладающих минимальными энергиями.

*МСУНТ* – многослойные углеродные нанотрубки.

*МПЭ* – молекулярно-пучковая эпитаксия.

*Наноккомпозит* – материал с микро- и макроскопическими размерами, построенный из отдельных нанообъектов.

*Нанокристаллический материал* – поликристаллический материал с размерами отдельных кристаллитов (зерен) менее 100 нм.

*Нанолуковица* – углеродная наночастица, представляющая собой сферические фуллереноподобные слои, вложенные друг в друга.

*Нанонаука* – совокупность знаний о свойствах вещества в нанометровом масштабе.

*Нанообъект* – фрагмент вещества, ограниченный хотя бы в одном из пространственных измерений размером менее 10 нм.

*Нанопечатная литография* – нанотехнологический процесс, реализованный по принципу «снизу-вверх», заключающийся в формировании на поверхности полимеров топографической структуры с размером отдельных элементов менее 100 нм в результате механического оттиска специальным шаблоном.

*Нанотехнология* – совокупность методов, позволяющих целенаправленно создавать нанообъекты с заранее заданными составом, размерами и структурой.

*НЭМС* – наноэлектромеханические системы.

*ОСУНТ* – однослойные углеродные нанотрубки.

*PBII&D* – Plasma-Based Ion Implantation and Deposition (плазменная ионная имплантация с нанесением).

*PBW* – p-beam writing (пучковая ионная литография).

*PLD* – Pulsed Laser Deposition (импульсное лазерное осаждение).

*PMMA* – polymethyl methacrylate (полиметил метакрилат).

*PVD* – Physical Vapour Deposition (физическое осаждение из паровой фазы).

*ПЭМ* – просвечивающая электронная микроскопия.

*Размерные эффекты* – зависимость физических характеристик твердого тела от размеров тела или структуры, когда эти размеры хотя бы в одном направлении соизмеримы (или меньше) с корреляционным радиусом того или иного химического или физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, размерами магнитного домена или зародыша новой фазы и др.). Так, у наноразмерных частиц и зерен наблюдается зависимость свойств (температуры плавления, давления, необходимого для перестройки кристаллической структуры, ионизационных потенциалов, энергии связи, отнесенной к одному атому, межатомных расстояний, оптических и магнитных свойств, электронной проводимости и др.) от размера частиц.

*Респироцит* – искусственные механические красные кровяные клетки.

*ROP* – резерфордское обратное рассеяние.

*Самоорганизация* – установление в диссипативной неравновесной среде пространственных структур (вообще говоря, эволюционирующих во времени), параметры которых определяются свойствами самой среды и слабо зависят от пространственной структуры источника неравновесности (энергии, массы и т.д.), начального состояния среды и условий на границах.

*Самосборка* – процесс конструирования наноматериалов по принципу «снизу-вверх», основанный на самоорганизованном формировании различных нанообъектов.

*Сборка «сверху-вниз»* – классический принцип построения наноматериалов, заключающийся в «измельчении» или удалении лишних частей обычных макроскопических материалов.

*Сборка «снизу-вверх»* – принцип построения наноматериалов, заключающийся в конструировании наноматериалов из более малых блоков (атомов и молекул).

*Сегнетоэлектрик* – вещество, в котором в отсутствие внешнего электрического поля могут реализовываться два или более направлений спонтанной поляризации. Направление поляризации можно изменить на противоположное путем воздействия на вещество внешним электрическим полем. Сегнетоэлектрические свойства проявляются в ограниченном температурном интервале ниже температуры фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние.

*СЗМ* – сканирующая зондовая микроскопия; широкий класс методик, основанных на исследовании различных классов материалов с нанометровым пространственным разрешением с помощью разнообразных зондовых датчиков: токовых, механических, оптических и др.

*СОПМ* – сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля; разновидность СЗМ, основана на детектировании ближнепольного оптического излучения, возникающего в результате взаимодействия источника света нанометровых размеров с поверхностью материала.

*СТМ* – сканирующая туннельная микроскопия; родоначальница СЗМ, основанная на детектировании туннельного тока между проводящей поверхностью исследуемого материала и острой иглой микроскопа.

*Суперпарамагнетизм* – парамагнетизм системы мелких (1 – 10 нм) ферромагнитных и ферримагнитных однодоменных частиц. Направление намагниченности таких частиц благодаря тепловым флуктуациям хаотически изменяется. Внешнее магнитное поле ориентирует магнитные моменты частиц.

*CVD* – Chemical Vapour Deposition (химическое осаждение из паровой фазы).

*СЭМ* – сканирующая электронная микроскопия.

*Углеродная нанотрубка* – протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров; состоят из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчиваются обычно полусферической головкой.

*Фуллерен* – молекулярные соединения углерода, представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных атомов углерода, образующих пятиугольные и шестиугольные кольца на поверхности молекул.

*Фуллерит* – кристалл из больших молекул углерода  $C_n$  – фуллеренов.

*Фуллероид* – соединение на основе фуллерена, образованное присоединением к нему некоторой функциональной группы.

*FIB* – focusing ion beam (сфокусированный ионный пучок).

*Хиральность* – свойство углеродных нанотрубок, обусловленное различными направлениями свертки нанотрубок из графитовых плоскостей; характеризуется индексами хиральности.

*ЭОС* – электронная оже-спектроскопия.